

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 601**

21 Número de solicitud: 201630327

51 Int. Cl.:

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/0585 (2010.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

21.03.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.09.2017

Fecha de concesión:

21.06.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

28.06.2018

73 Titular/es:

FUNDACIÓN IMDEA ENERGÍA (100.0%)

**Avda. Ramón de la Sagra, 3
28935 Móstoles (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**NAVALPOTRO MOLINA, Paula;
ANDERSON, Marc Arlen;
PALMA DEL VAL, Jesús y
MARCILLA GARCÍA, Rebeca**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **BATERIA REDOX CON ELECTROLITOS INMISCIBLES**

57 Resumen:

Batería redox con electrolitos inmiscibles.

La presente invención se refiere a una batería redox (10) que comprende un primer y un segundo electrodo (2, 3) separados, respectivamente por un primer y un segundo electrolito (4, 5) que son inmiscibles y que comprenden especies activas redox. De este modo esta batería redox (10) puede trabajar sin necesidad de utilizar una membrana selectiva de intercambio iónico, ni ningún otro tipo de separador físico tal como membranas cerámicas, o membranas poliméricas porosas. Esta batería redox puede operar en modo dinámico (batería de flujo redox), o en modo estático.

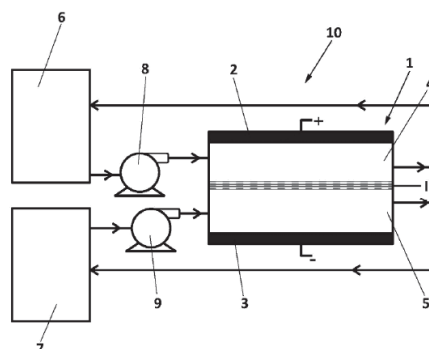


FIG. 1

ES 2 633 601 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

BATERIA REDOX CON ELECTROLITOS INMISCIBLES

DESCRIPCIÓN

5 **OBJETO DE LA INVENCION**

La presente invención se encuentra dentro del campo de los acumuladores de energía eléctrica.

10 Más concretamente, el objeto de la presente invención es una batería redox con electrolitos inmiscibles que puede trabajar en modo dinámico (batería de flujo redox), o en modo estático. Por tanto la presente batería redox no requiere una membrana selectiva de intercambio iónico, ni ningún otro tipo de separador físico tal como membranas cerámicas, o membranas poliméricas porosas para separar los electrolitos.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las baterías redox son dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía que se basan en la diferencia de potencial existente entre dos pares redox. Esta diferencia de potencial determina el voltaje de dicha batería. Habitualmente los pares redox se encuentran en el material activo de los electrodos pero en ocasiones estos pares redox se encuentran disueltos en dos electrolitos líquidos que están separados por una membrana selectiva de intercambio iónico y forman dos compartimentos separados. Mediante la reducción-oxidación de dichas especies en sus respectivos electrodos se almacena electricidad.

25

Habitualmente, estas baterías redox son baterías de flujo redox, es decir cada electrolito fluye, o circula, por su correspondiente compartimento de la batería de flujo redox que dispone de un orificio de entrada y uno de salida de su respectivo electrolito.

30 Más concretamente, las baterías de flujo redox, hacen circular los dos electrolitos desde dos tanques externos a través de cada uno de los dos compartimentos de la batería de flujo redox, posibilitando el desacople de la energía y la potencia que pueden suministrar. De este modo, la energía depende del tamaño de los tanques que contienen cada electrolito, mientras que la potencia depende del diseño concreto de la batería.

En una batería secundaria, o reversible, de flujo redox las especies redox disueltas se oxidan en el electrodo negativo (ánodo) y se reducen en el positivo (cátodo) durante la descarga de la batería. Durante la recarga de la batería se produce el proceso contrario regenerándose las especies originales.

5

La configuración más habitual de batería de flujo comprende un primer y un segundo electrodo en contacto con un primer y un segundo electrolito cada uno de los cuales contiene las especies activas redox. El primer electrodo está en contacto con una especie activa redox del primer electrolito y el segundo electrodo está en contacto con otra especie activa redox del segundo electrolito. Ambos electrodos presentan bornes de conexión susceptibles de ser conectados entre sí por un cable de conexión con una carga eléctrica por la cual fluyen los electrones. Las especies activas del electrolito pueden estar disueltas o en suspensión como son por ejemplo sales de vanadio, hierro, zinc u otro metal y más recientemente moléculas orgánicas.

10

15

En esta configuración, las especies activas redox que están en contacto con el ánodo y con el cátodo se encuentran separadas por una membrana selectiva de intercambio iónico que sirve tanto para mantener los electrolitos separados como para permitir el flujo de iones de un compartimento a otro para mantener la neutralidad eléctrica durante la operación. Estas membranas son caras, aproximadamente el 30 % del coste total de la batería, su capacidad de separación de los electrolitos no es perfecta, y su durabilidad es limitada, siendo necesario su reemplazo con regularidad con el consecuente aumento de los costes de mantenimiento.

20

Actualmente, hay algunos desarrollos en los que las baterías de flujo permiten el funcionamiento del sistema sin necesidad de incluir una membrana selectiva de intercambio iónico debido a que los electrolitos líquidos son bombeados con un flujo constante en régimen laminar. Debido al flujo laminar de los electrolitos éstos se mantienen separados y no es necesario un separador físico entre ambos electrolitos para evitar su mezcla. Sin embargo, el diseño de una batería donde se fuerce el flujo laminar sólo puede conseguirse mediante la implementación de conceptos de microfluídica. Estos conceptos limitan tanto el diseño como el tamaño de la batería y por tanto también limitan su rango de aplicaciones. Esto es debido a que la cantidad de energía almacenada así como su potencia eléctrica son varios ordenes de magnitud inferior a los de una batería de flujo convencional operando con la membrana selectiva de intercambio iónico.

25

30

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención consiste en una batería redox para la acumulación de energía en un receptáculo, o celda, que comprende en una primera pared interna un primer electrodo y en una segunda pared interna, enfrentada a la primera pared interna, un segundo electrodo. Preferentemente y de forma no limitativa, ambas paredes, y por tanto el primer y el segundo electrodo, presentan una proyección paralela horizontal.

Adicionalmente, dicho receptáculo comprende un primer electrolito líquido en contacto con el primer electrodo y un segundo electrolito líquido en contacto con el segundo electrodo y con el primer electrolito líquido.

Cabe destacar que en la presente invención, se entiende por “electrolito” aquel medio líquido que consiste en un disolvente que contiene disueltos iones libres que se comportan como un medio conductor eléctrico, y que adicionalmente contiene una especie redox activa que se oxida y reduce durante el funcionamiento de la batería redox.

Más concretamente, esta batería redox puede trabajar en modo dinámico, referido como batería de flujo redox, o en modo estático, referido como batería estática redox. En modo dinámico los electrolitos se almacenan en tanques exteriores y se hacen fluir por al menos una superficie de su correspondiente electrodo, y en modo estático los electrolitos no fluyen, sino que se encuentran confinados en el interior de la batería redox.

El primer y el segundo electrolito son inmiscibles entre sí, por lo que al ponerse en contacto forman dos fases separadas por una interfase. La separación de los electrolitos tiene, por tanto, lugar de manera espontánea y no es necesaria la membrana selectiva de intercambio iónico ni ningún otro tipo de separador físico tal como membranas cerámicas, o membranas poliméricas porosas. De ahora en adelante todas estas membranas o separadores serán referidas de forma no limitativa como membrana.

La presente invención al no requerir el uso de membrana reduce los costes de fabricación, de inversión inicial y de operación y mantenimiento en comparación con las baterías de flujo redox convencionales que sí requieren de dicha membrana, que habitualmente es una membrana selectiva de intercambio iónico.

Adicionalmente, la batería redox de la presente invención es muy versátil, es decir cubre un amplio rango de aplicaciones, ya que los dos electrolitos pueden ser acuosos, o uno de ellos acuoso y el otro no-acuoso, o incluso los dos electrolitos pueden ser no-acuosos. Concretamente, esta batería redox proporciona ventajas en cuanto a la tensión nominal puesto que, si al menos uno de los electrolitos está basado en un disolvente no-acuoso, éste presenta mayor estabilidad electroquímica que el acuoso. De este modo se posibilitan reacciones electroquímicas de la especie activa a potenciales más positivos o más negativos sin que el electrolito se degrade. Este aumento de la tensión nominal lleva asociado el consecuente aumento de la densidad de energía ($E=Q \cdot V$) y de la potencia ($P=I \cdot V$) de la batería. Además, el hecho de contar con un amplio abanico tanto de disolventes como de especies redox hace que las posibilidades de obtener baterías redox con mejores prestaciones aumenta enormemente.

Otra ventaja de la presente invención es que especies activas redox orgánicas tales como quinonas, quinoxalinas, viologenos, piridina carboxilatos, metilftalimidas, metoxibencenos, fenotiazinas, nitroxidos (TEMPO radical) son baratas, abundantes y respetuosas con el medio ambiente, mejorando la sostenibilidad de las baterías redox hasta ahora conocidas que dependen fundamentalmente de pares redox basados en centros metálicos como en el caso de vanadio que es tóxico, caro y con una solubilidad limitada.

Además de poder trabajar en modo dinámico (batería de flujo redox) y en modo estático, la presente invención es totalmente escalable y su diseño no está sujeto a requerimientos fluidodinámicos de flujo laminar. Es decir, no es necesario bombear el electrolito líquido con un flujo constante en régimen laminar para poder operar sin membrana sino que la separación de los dos electrolitos se produce de manera espontánea debido a su inmiscibilidad.

Adicionalmente, en la presente invención se entiende batería redox como una celda electroquímica secundaria, o recargable, cuyas reacciones electroquímicas son eléctricamente reversibles, es decir, permite la carga y descarga eléctrica cambiando la polaridad de los electrodos.

Esta batería redox, puede ensamblarse y conectarse fluidodinámicamente y/o eléctricamente en serie y/o en paralelo con otras baterías redox para obtener una batería redox apilable cuyos valores de voltaje, energía y/o potencia sean adecuados para la aplicación en la que se utilice.

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a una batería redox con un receptáculo que comprende en una primera pared interna un primer electrodo y en una segunda pared interna un segundo electrodo, caracterizado por que:

- el primer y el segundo electrodo se encuentran, preferentemente enfrentados entre sí y horizontalmente paralelos,
- el receptáculo comprende un primer electrolito en contacto con el primer electrodo y un segundo electrolito en contacto con el segundo electrodo y con el primer electrolito, y
- los electrolitos son inmiscibles y comprenden especies activas redox.

Los electrolitos de la batería redox de la presente invención están basados en disolventes acuosos o no-acuosos. Los electrolitos acuosos son disoluciones de ácidos, bases o sales en agua. Mientras que los electrolitos no-acuosos pueden ser disoluciones de sales en disolventes orgánicos o líquidos iónicos. Más concretamente, los disolventes orgánicos son disolventes orgánicos polares (tanto próticos como apróticos) y/o no polares. Se entiende como líquidos iónicos cualquier sal fundida compuesta por cationes y aniones que se encuentre en estado líquido a temperaturas por debajo de 100°C y preferiblemente a temperatura ambiente. Son líquidos iónicos aquellos compuestos de manera no limitativa por cationes de tipo imidazolio, pirrolidinio, amonios cuaternarios, sulfonios o fosfonios y por aniones de tipo haluro, boratos, fosfatos, imidas, amidas, triflatos, etc.

En una realización preferida, los dos electrolitos inmiscibles están basados en disolventes acuosos.

Otra realización preferida se refiere a una batería redox, donde un electrolito está basado en un disolvente acuoso y el otro electrolito está basado en un disolvente no-acuoso.

Otra realización preferida se refiere a una batería redox, donde ambos electrolitos inmiscibles están basados en disolventes no-acuosos.

Cabe señalar, que en la presente invención, las especies activas redox pueden ser especies activas redox orgánicas o inorgánicas.

Las especies orgánicas redox son cualquier especie orgánica que presente reacciones redox reversibles y permanezca disuelta en el electrolito cuando su estado de oxidación cambie. Por lo tanto, la especie redox no puede sufrir descomposición o degradación, ni formar sólidos o especies gaseosas.

5

Preferentemente, las especies activas orgánicas son de la familia de las quinonas tales como benzoquinonas, naftaquinonas, antraquinonas. Otras especies activas orgánicas preferidas son viologenos, quinoxalinas, piridinas, carboxilatos, dioles, cetonas, fenoles, metilftalimidas, metoxibencenos, fenotiazinas, nitróxidos como el TEMPO.

10

Preferentemente, las especies activas redox inorgánicas están basadas en los diferentes estados de oxidación de metales tales como Ru, Fe, U, V, Cr, Ni, Mn, Cu y Co.

15

Preferente, el receptáculo de la batería redox comprende un primer par de conectores hidráulicos con un primer y un segundo conector adyacentes a la primera pared interna y un segundo par de conectores hidráulicos con tercer y un cuarto conector adyacentes a la segunda pared interna destinados respectivamente a conectar una primera y una segunda unidad de almacenamiento y de distribución para almacenar y distribuir respectivamente el primer y el segundo electrolito líquido en el interior del receptáculo.

20

Más concretamente, dicha primera y segunda unidad de almacenamiento y de distribución de electrolito comprenden respectivamente al menos un primer y un segundo tanque vinculado con una al menos una primera y una segunda bomba.

25

El primer tanque está vinculado con el primer par de conectores hidráulicos y contiene el primer electrolito líquido. Este primer electrolito líquido es impulsado hacia el interior a través de la primera bomba que está conectada al primer conector y vuelve al primer tanque a través del segundo conector.

30

El segundo tanque está vinculado con el segundo par de conectores hidráulicos y contiene el segundo electrolito líquido. Este segundo electrolito líquido es impulsado hacia el interior a través de la segunda bomba que está conectada al tercer conector y vuelve al segundo tanque a través del cuarto conector.

De este modo, mediante la conexión del receptáculo de la batería a dicho primer y segundo tanque, y la impulsión de los electrolitos hacia el interior de la misma, la batería redox se comporta como una batería de flujo redox.

Adicionalmente, el primer tanque comprende un primer sensor para detectar si el segundo electrolito llega al primer tanque y/o el segundo tanque comprende un segundo sensor para detectar si el primer electrolito llega al segundo tanque. Debido a las propiedades termodinámicas de los electrolitos la separación de estos en ambos tanques se produce de manera espontánea por lo que mediante una unidad de trasvase, vinculada a ambos tanques, se trasvasa el electrolito que no se encuentre en el tanque adecuado a su tanque correspondiente, sin necesidad de reemplazar todo el electrolito o detener el funcionamiento de la batería de flujo redox.

En un segundo aspecto de la invención se refiere al uso de la la batería redox anteriormente descrita como dispositivo acumulador de energía.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Muestra una vista esquemática de una realización preferente de la batería redox de la presente invención.

Figura 2.- Muestra una gráfica de las voltametrías cíclicas de un primer y un segundo electrolito A.

Figura 3.- Muestra una gráfica de la curva de polarización en descarga de la batería redox con electrolitos A desde un estado de carga inicial del 35%.

Figura 4.- Muestra una gráfica del perfil de descarga de la batería redox con electrolitos A para diferentes corrientes de descarga.

Figura 5.- Muestra una gráfica de los ciclos de carga/descarga a una intensidad constante de 0.05mA/cm² de la batería redox con electrolitos A.

Figura 6.- Muestra una gráfica de la evolución de la retención de la capacidad de la batería redox con electrolitos A y su eficiencia coulombica frente al número de ciclos de carga y descarga.

Figura 7.- Muestra una gráfica de las voltametrías cíclicas de un primer y un segundo electrolito B.

Figura 8.- Muestra una gráfica del perfil de descarga de la batería redox con electrolitos B para diferentes corrientes de descarga.

Figura 9.- Muestra una gráfica de la evolución de la retención de la capacidad de la batería redox con electrolitos B y su eficiencia coulombica frente al número de ciclos de carga y descarga.

Figura 10.- Muestra una gráfica de las voltametrías cíclicas de un primer y un segundo electrolito C.

Figura 11.- Muestra una gráfica del perfil de descarga de la batería redox con electrolitos C para diferentes corrientes de descarga.

Figura 12.- Muestra una gráfica de la evolución de la retención de la capacidad de la batería redox con electrolitos C y su eficiencia coulombica frente al número de ciclos de carga y descarga.

Figura 13.- Muestra una gráfica de las voltametrías cíclicas del primer y del segundo electrolito D.

Figura 14.- Muestra una gráfica del perfil de descarga de la batería redox con electrolitos D para una corriente de descarga de 0.2 mA/cm².

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

5

En una realización preferente de la presente invención, tal y como se muestra de forma esquemática en la figura 1, la batería redox (10) comprende un receptáculo (1) o celda, que consta de un primer y un segundo electrodo (2,3) posicionados de forma paralela y horizontalmente enfrentados entre sí y que actúan como colectores de corriente. Estos
10 electrodos (2,3) están separados por un primer y un segundo electrolito (4,5) que son inmiscibles entre sí a temperatura ambiente, de modo que espontáneamente se forman dos fases separadas por una interfase (IB).

15

Preferentemente, los electrolitos (4,5) se almacenan en un primer y un segundo tanque (6,7) y se bombean mediante una primera y una segunda bomba (8,9) hacia el interior del receptáculo (1). Tanto los tanques (6,7) como las bombas (8,9) están conectados al receptáculo (1) mediante unos conectores hidráulicos, no representados. De este modo, la conexión entre los tanques (6,7), las bombas (8,9) y el receptáculo (1) forman un primer circuito realimentado del primer electrolito (4) y un segundo circuito realimentado del segundo electrolito (5) en donde los
20 electrolitos (4,5) siempre se mantienen separados.

20

Preferente, y de forma no limitativa, los electrodos (2,3) comprenden materiales carbonosos como grafitos, carbones activos o fieltros de carbón.

25

Cabe destacar que en la realizaciones preferentes de la invención para facilitar su entendimiento se ha definido, de forma no limitativa, al primer electrodo (2) como anolito es decir como el electrolito en donde se produce la reacción de reducción de la especie activa redox, y al segundo electrodo (3) como catolito como el electrolito donde se produce la oxidación de la especie activa redox durante la carga de la batería redox (10).

30

EJEMPLO 1: En una realización preferentemente, los electrolitos (4,5) son un primer y un segundo electrolito líquido A que comprenden dos pares redox de tipo quinónico. Más concretamente, el primer electrolito líquido A comprende parabenzquinona (pBQ) disuelta en un líquido iónico y el segundo electrolito líquido A comprende hidroquinona (H2Q) disuelta en

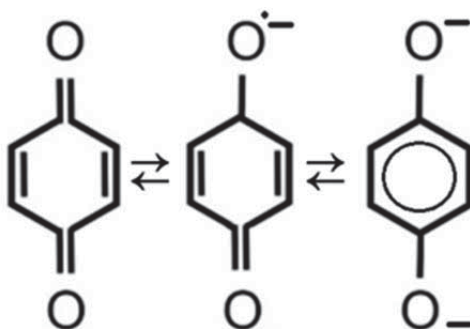
un disolvente acuoso.

Más concretamente, los electrolitos A se preparan a temperatura ambiente mediante la siguiente mezcla de componentes:

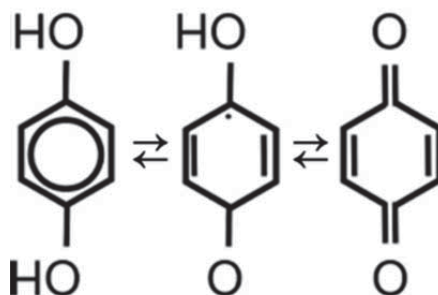
- primer electrolito líquido A, o anolito A: 20 mM de Parabenzoquinona (pBQ) en 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PYR₁₄TFSI),
- segundo electrolito líquido A, o catolito A: 20 mM de Hidroquinona (H₂Q) en medio ácido 0.1M HCl en agua.

Durante la carga de la batería redox (10) ocurren las siguientes semireacciones:

En el primer electrolito líquido A la parabenzoquinona se reduce a su dianión.



Mientras que en el segundo electrolito líquido A la hidroquinona se oxida a parabenzoquinona.



Durante el proceso de descarga tienen lugar las reacciones inversas.

Esta realización preferente tiene la ventaja de que las especies activas son muy similares en las dos fases sólo variando el estado de oxidación de la parabenzoquinona, presente en ambas fases. Por lo tanto si alguna especie migrase de una fase a otra (en inglés conocido como “crossover”) no existiría contaminación del electrolito y sería posible regenerar el electrolito líquido A aplicando una corriente eléctrica para forzar la oxidación o reducción de las especies activas. Si las especies activas fueran diferentes, el “crossover” provocaría una mezcla de electrolitos cuya regeneración requeriría operaciones de separación química mucho más complejas.

El comportamiento de estas semireacciones se evalúa independientemente mediante una voltametría cíclica de cada uno de los electrolitos líquidos A, representada en la figura 2. Más concretamente, la figura 2 describe una primera voltametría (a la izquierda de la figura 2) correspondiente a la del primer electrolito líquido A que comprende parabenzoquinona (pBQ) disuelta en un electrolito no-acuoso de tipo líquido iónico y una segunda voltametría (a la derecha de la figura) correspondiente a la del segundo electrolito líquido A que comprende hidroquinona (H₂Q) disuelta en un electrolito acuoso.

Esta voltametría cíclica se ha realizado en una celda electroquímica de tres electrodos a una velocidad de barrido de 10 mV/s utilizando un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, una malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia (hilo de plata en el anolito y Ag/AgCl en el catolito). Esta figura 2 muestra el comportamiento redox de cada uno de los dos electrolitos líquidos A, la reversibilidad de las semireacciones y su potencial redox.

En la presente realización se han llevado a cabo diferentes tipos de experimentos para la caracterización de la batería redox (10):

Ensayo de polarización en descarga

Consiste en una vez que se tiene cargada la batería redox (10) se aplica diferentes intensidades de corriente de descarga durante cortos periodos de tiempo y se registra la evolución del potencial de la batería redox (10).

En esta realización preferente se aplicaron corrientes de descarga desde 0 (circuito abierto) a 0.9mA/cm² a través de los electrodos (2,3), obteniéndose voltajes de descarga de 1.1 V-0.6 V, representado en la figura 3, y que depende de la densidad de corriente.

5 Ensayos de descarga de la batería a diferentes corrientes de descarga

Una vez cargada la batería mediante una etapa de carga previa los ensayos de descarga consisten en aplicar una corriente de descarga constante entre los electrodos (2,3) hasta descargar la batería redox (10) por completo llegando hasta un potencial de 0V. A partir de la
10 curva de descarga se calcula la capacidad de descarga de la batería así como su potencial de descarga. En la figura 4 se muestra la capacidad de la batería redox (10) para diferentes corrientes de descarga, partiendo de un estado de carga del 35%.

Ensayos de ciclabilidad

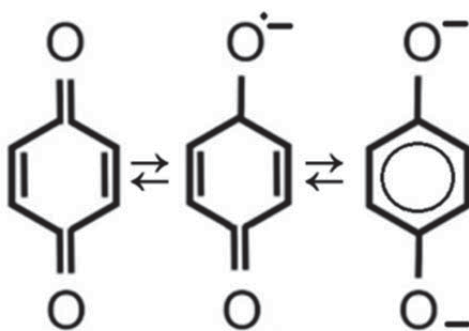
15 Consiste en hacer varios ciclos consecutivos de carga y descarga a corriente constante de la batería redox (10) como se muestra en la figura 5. Este ensayo permite evaluar la reversibilidad de la batería y determinar algunos parámetros característicos como la retención de la capacidad y la eficiencia coulombica con el número de ciclos tal y como se muestra en la figura
20 6.

EJEMPLO 2: En otra realización preferentemente los electrolitos (4,5) son un primer y un segundo electrolito líquido B que están formados por:

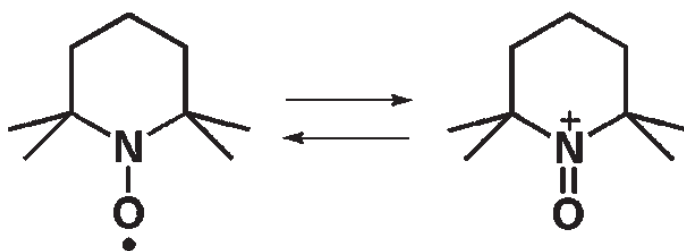
- primer electrolito líquido B o anolito B: 20 mM de Parabenzoquinona (pBQ) en 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PYR14TFSI),
25
- segundo electrolito líquido B o catolito B: 20 mM de TEMPO en medio acuoso neutro 0.1M NaCl.

Durante la carga de la batería redox (10) ocurren las siguientes semireacciones:

30 En el primer electrolito líquido B la parabenzoquinona se reduce a su dianión:



Mientras que en el segundo electrolito líquido B el radical TEMPO se oxida a su catión.



5

Durante el proceso de descarga tienen lugar las reacciones inversas

El comportamiento electroquímico de cada uno de los electrolitos líquidos B se evalúa independientemente mediante la técnica de voltametría cíclica representada en la figura 7. Más concretamente, la figura 3 representa una primera voltametría (a la izda de la figura) correspondiente a la del primer electrolito líquido B que comprende parabenzoquinona (pBQ) disuelta en un electrolito no-acuoso de tipo líquido iónico, y una segunda voltametría (a la derecha de la figura) correspondiente a la del segundo electrolito B que comprende la molécula TEMPO disuelta en un electrolito líquido acuoso.

15

Esta voltametría cíclica se ha realizado en una celda electroquímica de tres electrodos a una velocidad de barrido de 10 mV/s utilizando un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, una malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia (hilo de plata en el anolito y Ag/AgCl en el catolito). Esta figura 7 muestra el comportamiento redox de cada uno de los dos electrolitos líquidos B, la reversibilidad de las semireacciones y su potencial redox.

20

En la presente realización se han llevado a cabo diferentes tipos de experimentos para la caracterización de esta batería redox (10):

Ensayos de descarga de la batería a diferentes corrientes de descarga

5

Una vez cargada la batería mediante una etapa de carga previa los ensayos de descarga consisten en aplicar una corriente de descarga constante entre los electrodos (2,3) hasta descargar la batería redox (10) por completo hasta un potencial de 0V. A partir de la curva de descarga se calcula la capacidad de descarga de la batería así como su potencial de descarga.

10

En la figura 8 se muestra la capacidad de la batería redox (10) para diferentes corrientes de descarga, partiendo de un estado de carga del 5%.

Ensayos de ciclabilidad

15

Consiste en hacer varios ciclos consecutivos de carga/descarga a corriente constante de la batería redox (10), lo que permite evaluar la evolución de la capacidad y la eficiencia con el número de ciclos tal y como se muestra en la figura 9.

EJEMPLO 3: En otra realización preferente los electrolitos (4,5) son un primer y un segundo electrolito líquido C que están formados por:

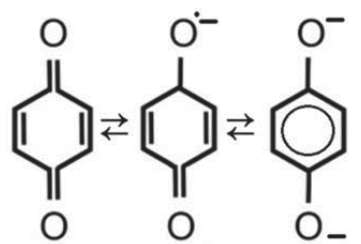
20

- primer electrolito líquido C, o anolito C: 20 mM de Parabenzoquinona (pBQ) en 2-butanona con 0.1 M TBAPF₆ como sal soporte.
- segundo electrolito líquido C, o catolito C: 20 mM de Hidroquinona (H₂Q) el medio ácido 0.1M HCl en agua.

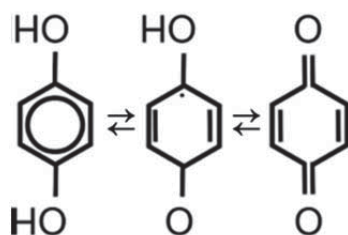
25

Durante la carga de la batería redox (10) ocurren las siguientes semireacciones:

En el primer electrolito líquido C la parabenzoquinona se reduce a su dianión:



Mientras que en el segundo electrolito líquido C la hidroquinona se oxida a parabenzoquinona.



5

Durante el proceso de descarga tienen lugar las reacciones inversas.

10

Esta realización preferente de batería redox (10) con electrolitos líquidos C tiene la ventaja de que la fase no-acuosa está basada en un disolvente orgánico ordinario con respecto a los electrolitos líquidos A y B que utilizan un líquido iónico.

15

El comportamiento electroquímico de cada uno de los electrolitos líquidos C se evalúa independientemente mediante la técnica de voltametría cíclica representada en la figura 10. Más concretamente, esta figura 10 muestra una primera voltametría (a la izda de la figura) correspondiente a la del primer electrolito líquido C que comprende parabenzoquinona (pBQ) disuelta en un electrolito no-acuoso de tipo orgánico (butanona) y una segunda voltametría (a la derecha de la figura) que es la del segundo electrolito líquido C que comprende hidroquinona (H₂Q) disuelta en un electrolito líquido acuoso.

20

25

Esta voltametría cíclica se ha realizado en una celda electroquímica de tres electrodos a una velocidad de barrido de 10 mV/s utilizando un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, una malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia (hilo de plata en el anolito y Ag/AgCl en el catolito). Esta figura 10 muestra la reversibilidad de las semireacciones y su potencial redox.

En la presente realización se han llevado a cabo diferentes tipos de experimentos para la caracterización de la batería redox (10):

5 Ensayos de descarga de la batería a diferentes corrientes de descarga

Una vez cargada la batería mediante una etapa de carga previa los ensayos de descarga consisten en aplicar una corriente de descarga constante entre los electrodos (2,3) hasta descargar la batería redox (10) por completo hasta un potencial de 0V. A partir de la curva de
10 descarga se calcula la capacidad de descarga de la batería así como su potencial de descarga. En la figura 11 se muestra la capacidad de la batería redox (10) para diferentes corrientes de descarga, partiendo de un estado de carga del 35%.

Ensayos de ciclabilidad

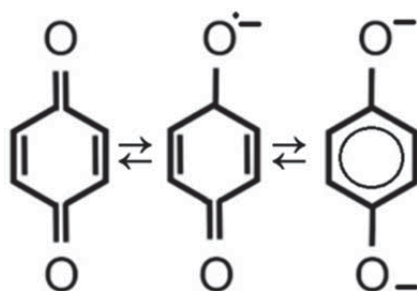
15 Consiste en hacer varios ciclos consecutivos de carga/descarga a corriente constante de la batería redox (10), lo que permite evaluar la evolución de la capacidad y la eficiencia con el número de ciclos tal y como se muestra en la figura 12.

20 **EJEMPLO 4:** En otra realización preferente los electrolitos (4,5) son un primer y un segundo electrolito líquido D que están formados por:

- primer electrolito líquido D o anolito D: 0.1 M de Parabenzoquinona (pBQ) en carbonato de propileno (PC) con 0.1 M TBAPF₆ como sal soporte,
- 25 • segundo electrolito líquido D o catolito D: 0.1 M de Hidroquinona (H₂Q) el medio ácido 0.1M HCl en agua.

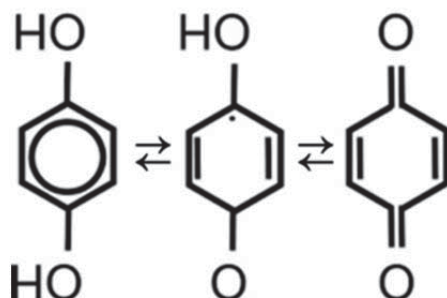
Durante la carga de la batería redox (10) ocurren las siguientes semireacciones:

30 En el primer electrolito líquido D la parabenzoquinona se reduce a su dianión:



Mientras que en el segundo electrolito líquido D la hidroquinona se oxida a parabenzoquinona:

5



Durante el proceso de descarga tienen lugar las reacciones inversas.

10 Esta realización preferente tiene la ventaja de utilizar en la fase no acuosa un disolvente orgánico ordinario y una concentración de especie activa mayor en las dos fases con respecto a los ejemplos de realización anteriores.

El comportamiento electroquímico de cada uno de los electrolitos líquidos D se evalúa
 15 independientemente mediante la técnica de voltametría cíclica representada en la figura 13. Más concretamente, esta figura 13 muestra una primera voltametría (a la izda de la figura) correspondiente a la del primer electrolito líquido D que comprende parabenzoquinona (pBQ) disuelta en un electrolito no-acuoso de tipo orgánico (propilencarbonato). La segunda voltametría (a la derecha de la figura) es la del segundo electrolito líquido D que comprende
 20 hidroquinona (H₂Q) disuelta en un electrolito líquido acuoso.

Esta voltametría cíclica se ha realizado en una celda electroquímica de tres electrodos a una velocidad de barrido de 10 mV/s utilizando un electrodo de carbón vítreo como electrodo de

trabajo, una malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia (hilo de plata en el anolito y Ag/AgCl en el catolito). Esta figura 7 muestra el comportamiento redox de cada uno de los dos electrolitos líquidos D, la reversibilidad de las semireacciones y su potencial redox.

5

En la presente realización se han llevado a cabo diferentes tipos de experimentos para la caracterización de la batería redox (10):

Ensayos de descarga de la batería a diferentes corrientes de descarga

10

Una vez cargada la batería mediante una etapa de carga previa los ensayos de descarga consisten en aplicar una corriente de descarga constante en los electrodos (2,3) hasta descargar la batería redox (10) por completo hasta un potencial de 0V. A partir de la curva de descarga se calcula la capacidad de descarga de la batería así como su potencial de descarga.

15

En la figura 14 se muestra la capacidad de la batería redox (10) para una corriente de descarga de 0.2 mA/cm², partiendo de un estado de carga del 5%.

20

REIVINDICACIONES

1. Batería redox (10) con un receptáculo (1) que comprende en una primera pared interna un primer electrodo (2) y en una segunda pared interna un segundo electrodo (3),
5 caracterizado por que:
 - el primer y el segundo electrodo (2,3) se encuentran enfrentados entre sí y en paralelo,
 - el receptáculo (1) comprende un primer electrolito (4) en contacto con el primer electrodo (2) y un segundo electrolito (5) en contacto con el segundo electrodo (3) y con el primer electrolito (4), y
 - los electrolitos (4,5) son inmiscibles y comprenden especies activas redox.
2. Batería redox (10) según la reivindicación 1, donde los dos electrolitos (4,5) están basados en un disolvente acuoso.
3. Batería redox (10) según la reivindicación 1, donde el primer electrolito (4) está basado en un disolvente acuoso y el segundo electrolito (5) está basado en un disolvente no-acuoso.
4. Batería redox (10) según la reivindicación 1, donde el segundo electrolito (5) está basado en un disolvente acuoso y el primer electrolito (4) está basado en un disolvente no-acuoso.
5. Batería redox (10) según la reivindicación 1, donde ambos electrolitos (4,5) están basado en un disolvente no-acuoso.
6. Batería redox (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los electrolitos (4,5) comprenden las mismas especies activas redox.
7. Batería redox (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los electrolitos (4,5) comprenden distintas especies activas redox.
8. Batería redox (10) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde las especie activas redox son especies activas redox orgánicas o inorgánicas.

9. Batería redox (10) según la reivindicación 8, donde las especies activas redox orgánicas se seleccionan de entre benzoquinonas, naftaquinonas, antraquinonas, viologenos, quinoxalinas, piridinas, carboxilatos, dioles, cetonas, fenoles, metilftalimidas, metoxibencenos, fenotiazinas, nitróxidos y TEMPO.

10. Batería redox (10) según la reivindicación 9, donde la especie activa redox orgánica es parabenzoquinona.

11. Batería redox (10) según reivindicación 1, caracterizado por que la batería redox (10) no comprende una membrana selectiva de intercambio iónico ni ningún otro tipo de separador físico tal como membranas cerámicas, o membranas poliméricas porosas para separar los electrolitos (4,5).

12. Batería redox (10), según la reivindicación 1, caracterizado por que el receptáculo (1) comprende un primer par de conectores hidráulicos adyacentes a la primera pared interna y un segundo par de conectores hidráulicos adyacentes a la segunda pared interna destinados respectivamente a conectar una primera y una segunda unidad de almacenamiento y de distribución para almacenar y distribuir respectivamente el primer y el segundo electrolito (4,5) en el interior del receptáculo (1).

13. Batería redox (10), según la reivindicación 12, caracterizado por que la primera y la segunda unidad de almacenamiento y de distribución comprende respectivamente al menos un primer tanque (6) y un segundo tanque (7) vinculado con al menos una primera bomba (8) y una segunda bomba (9) que permiten impulsar el primer y el segundo electrolito (4,5) al interior de la batería redox (10) y volver a los tanques (6,7) para comportarse como una batería de flujo redox.

14. Batería redox (10), según la reivindicación 13, caracterizado por que el primer tanque (6) comprende un primer sensor para detectar si el segundo electrolito (5) llega al primer tanque (6).

15. Batería redox (10), según las reivindicaciones 13 o 14, caracterizado por que el segundo tanque (7) comprende una segunda sensor para detectar si el primer electrolito (4) llega al segundo tanque (7).

5 16. Batería redox (10), según las reivindicaciones 14 o 15, caracterizado por que comprende una unidad de trasvase, vinculada a ambos tanques (6,7), que trasvasa el electrolito que no se encuentre en su tanque (6,7) a su tanque (6,7) correspondiente.

10 17. Batería redox (10) según reivindicación 1, caracterizado por que el primer y el segundo electrodo (2,3) presentan una proyección paralela horizontal.

15 18. Batería redox (10), según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que varias baterías redox (10) pueden ensamblarse y conectarse fluidodinámicamente y/o eléctricamente en serie y/o en paralelo para obtener una batería redox apilable cuyos valores de voltaje, energía y/o potencia sean adecuados para la aplicación en la que se utilice.

20 19. Uso de la batería redox (10) según las reivindicaciones 1 a 18 como dispositivo acumulador de energía.

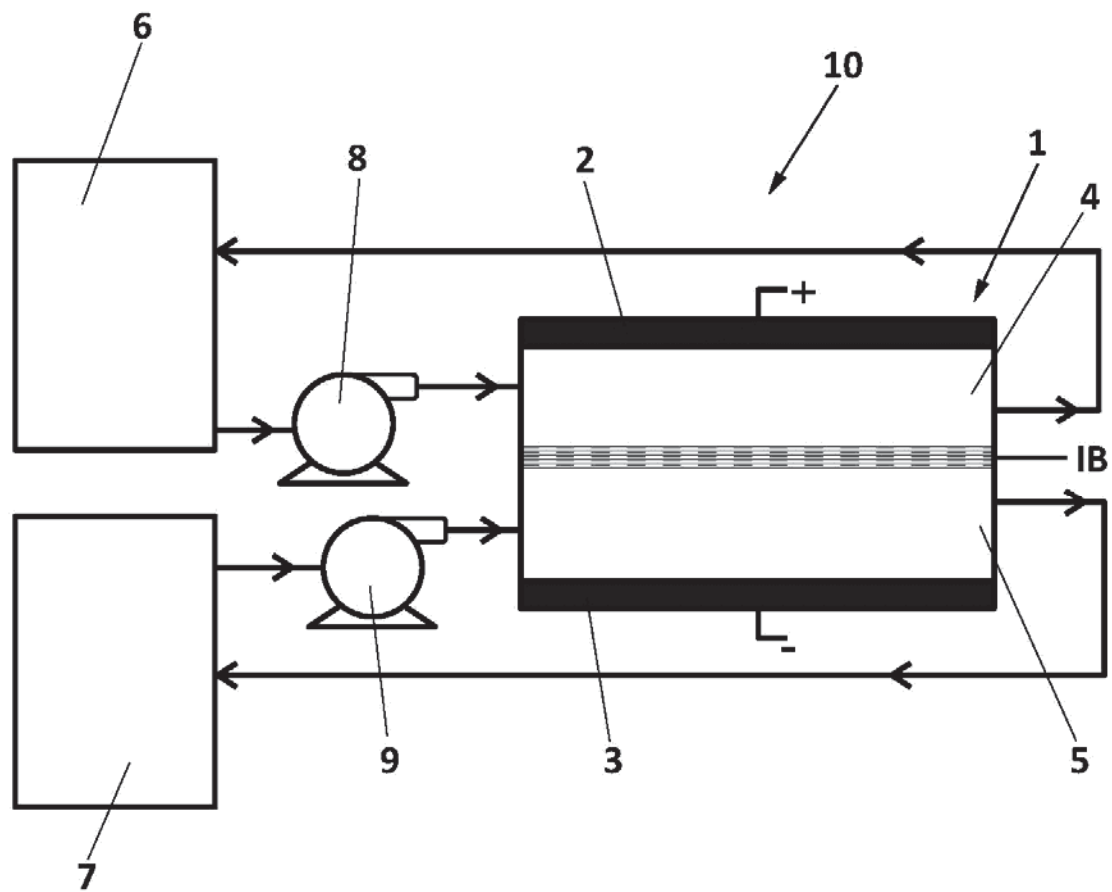


FIG. 1

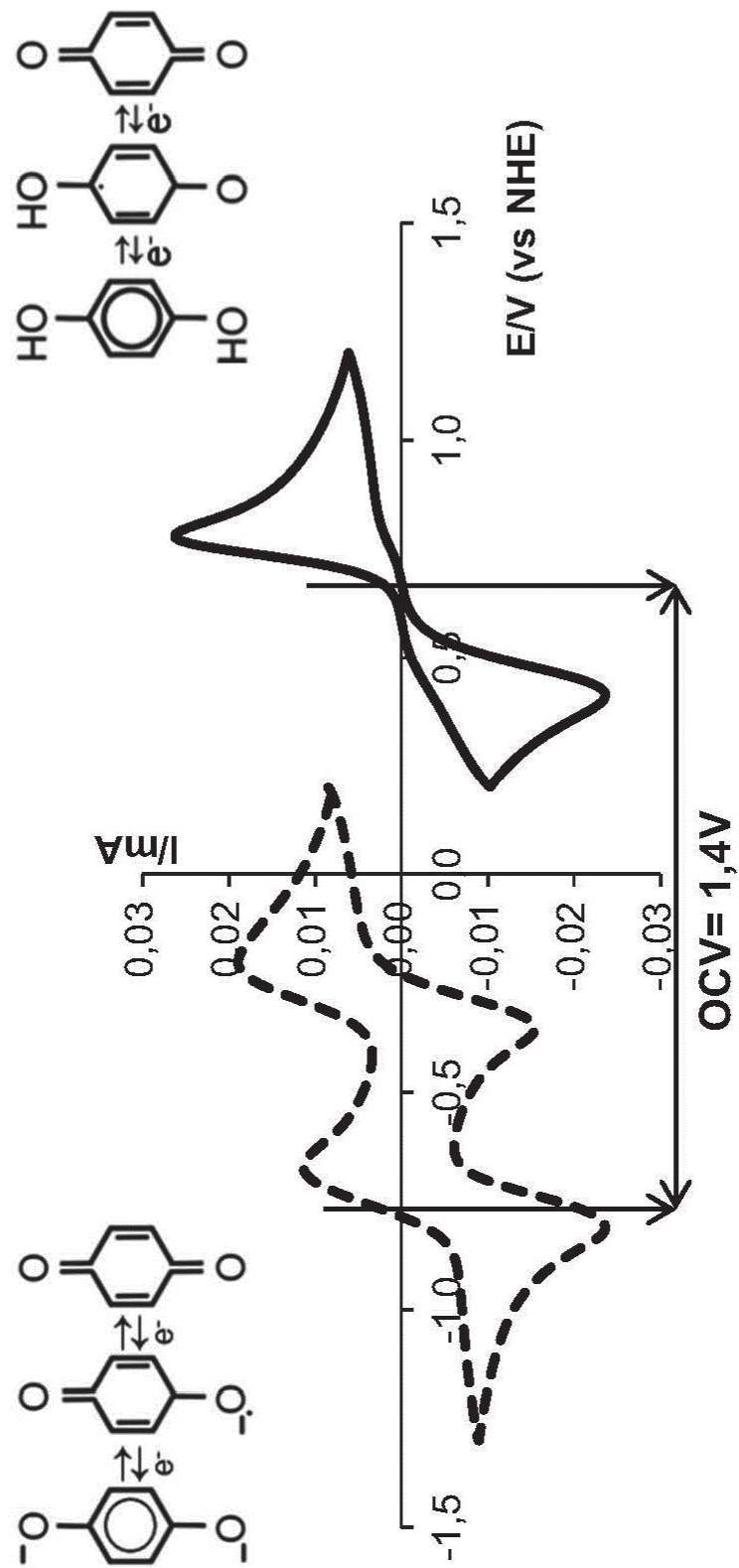


FIG. 2

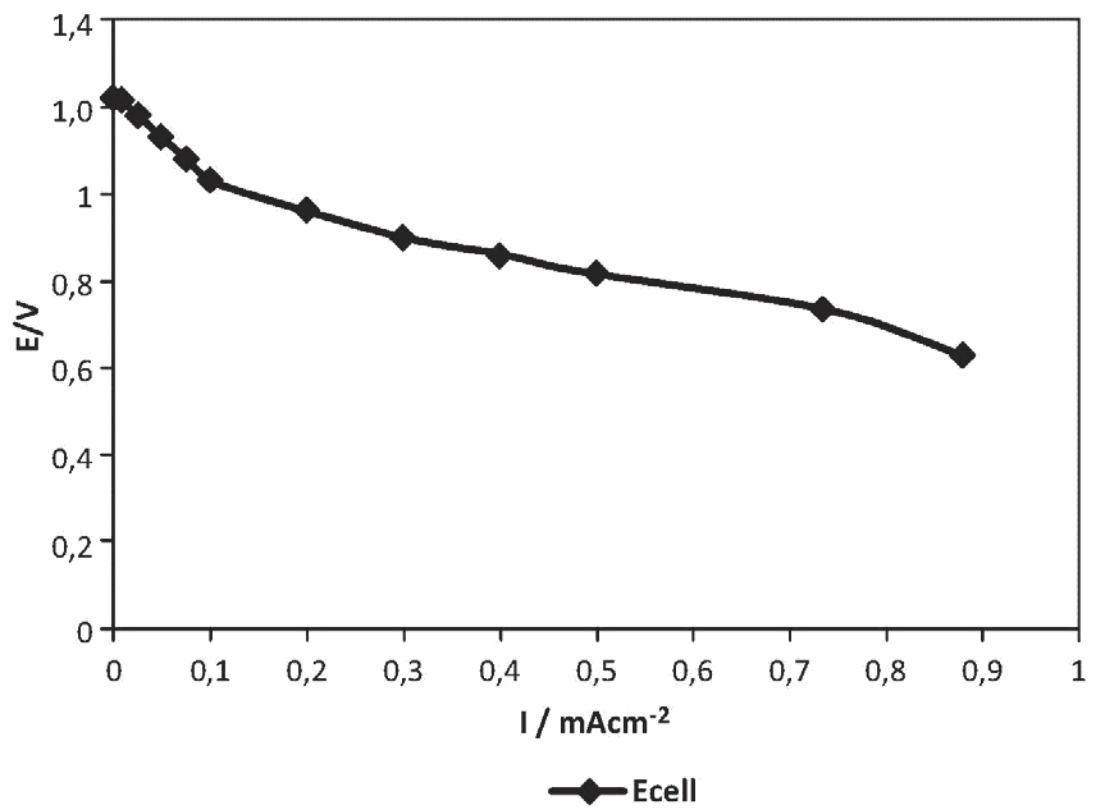


FIG. 3

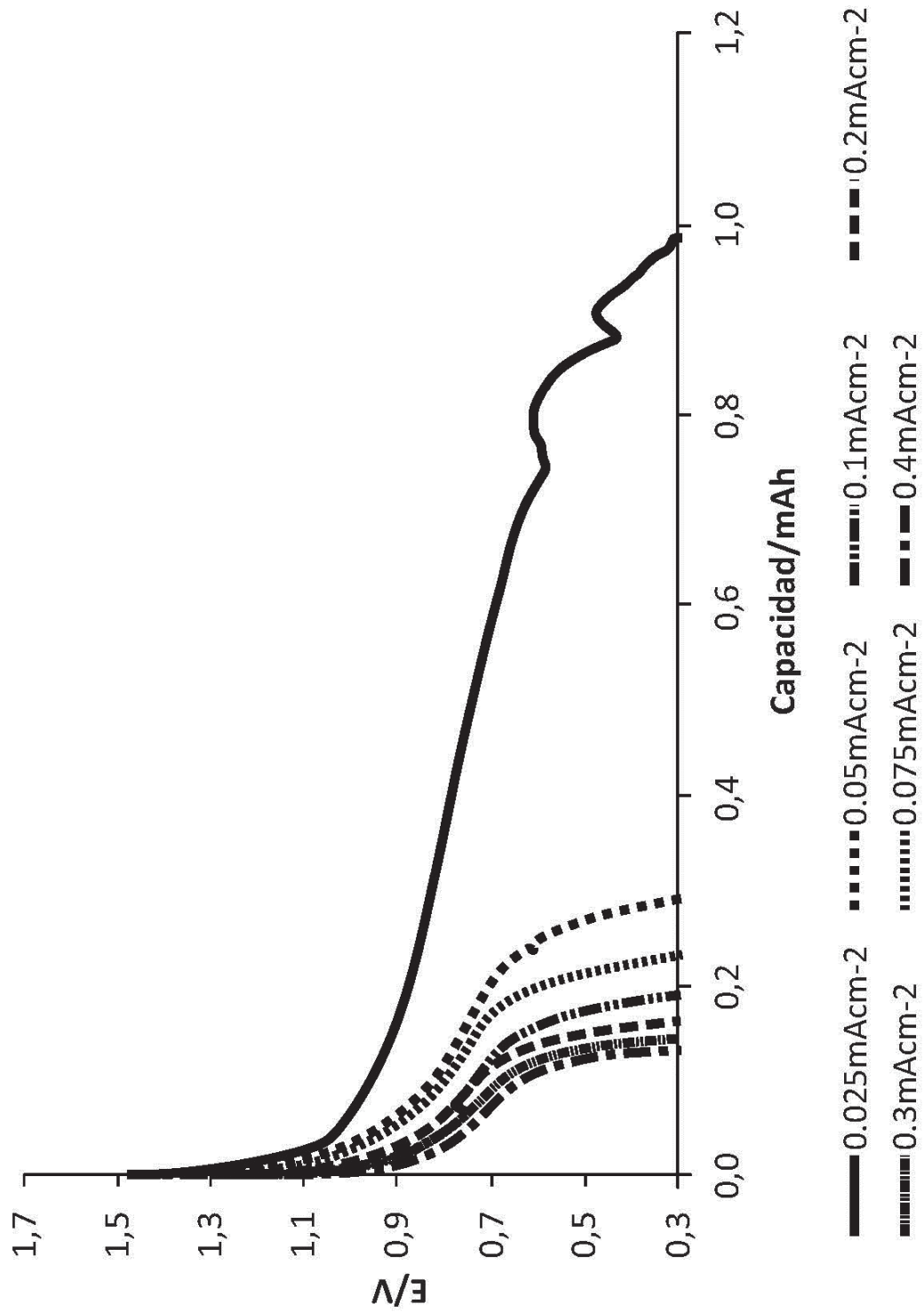


FIG. 4

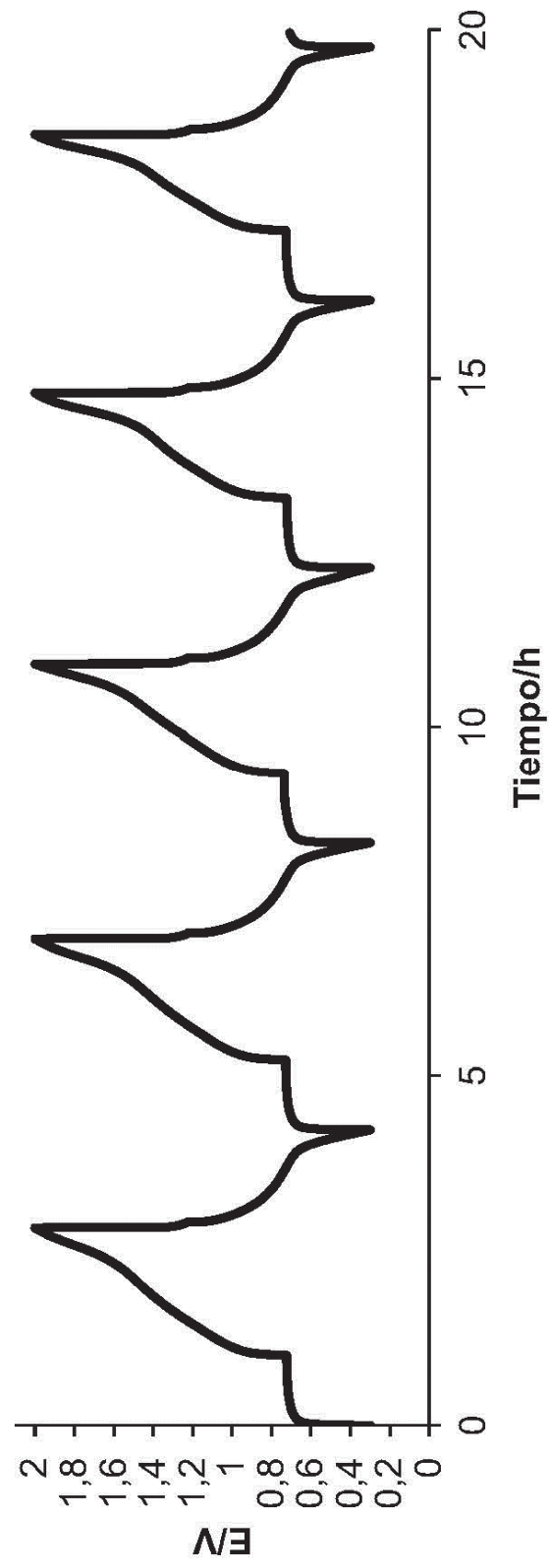


FIG. 5

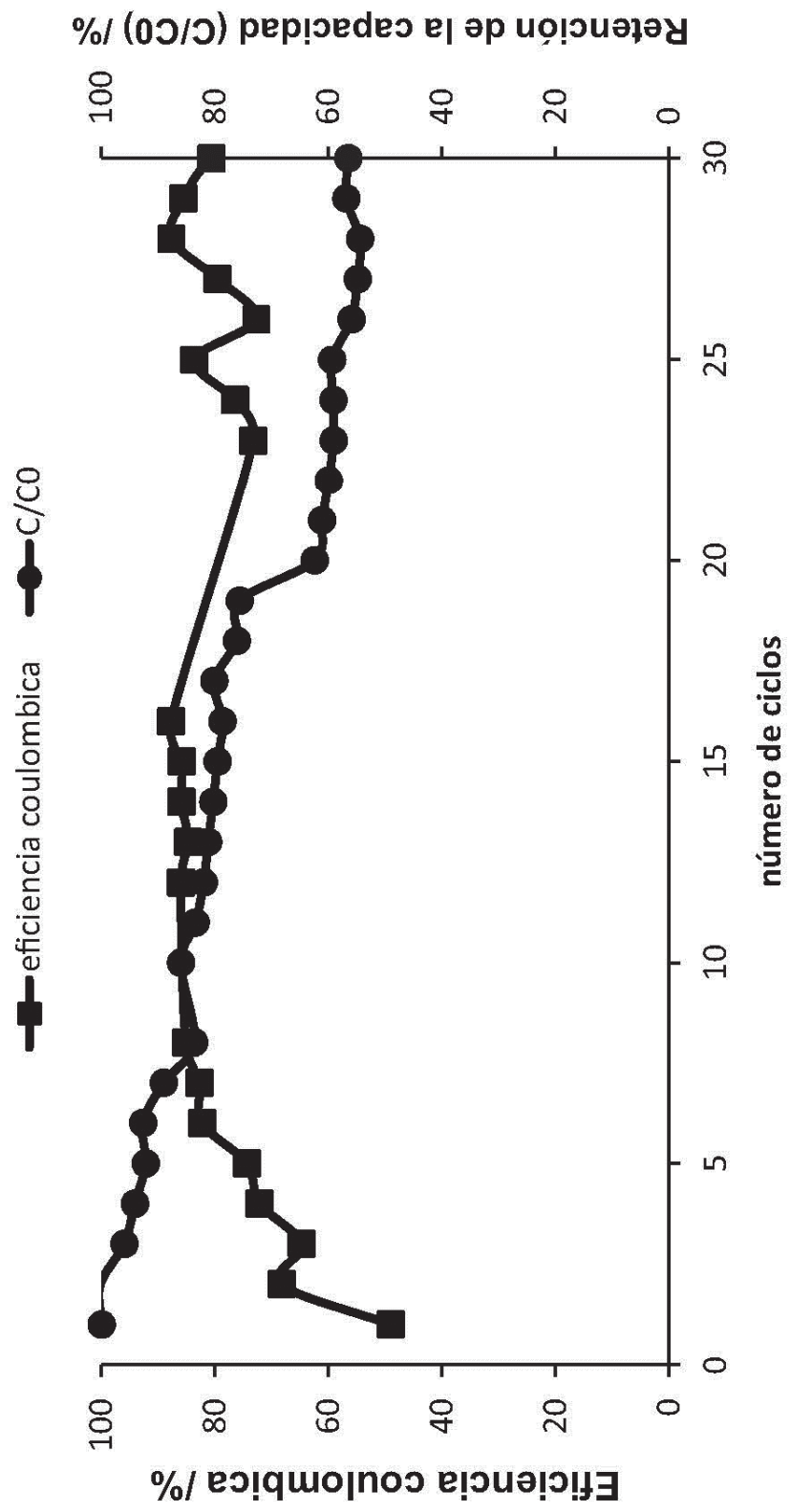


FIG. 6

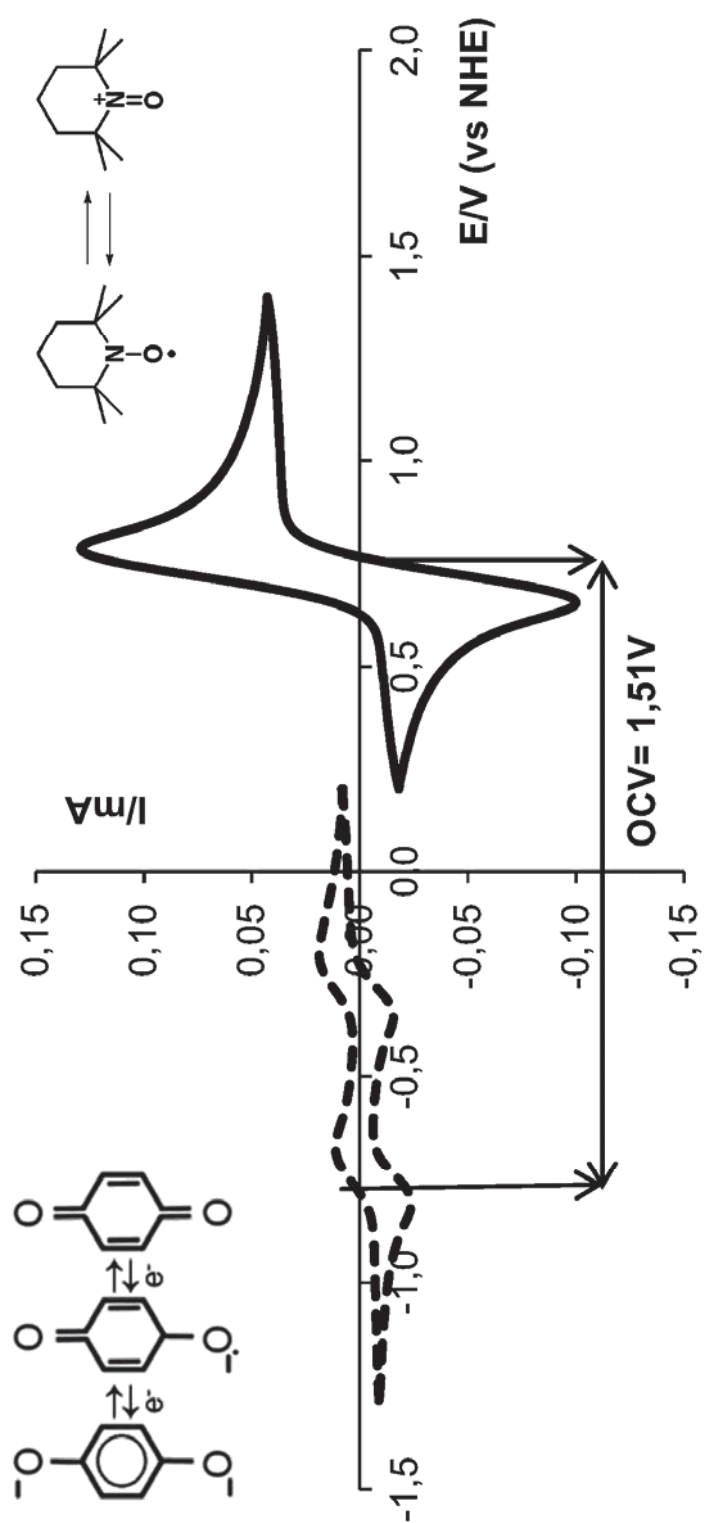


FIG. 7

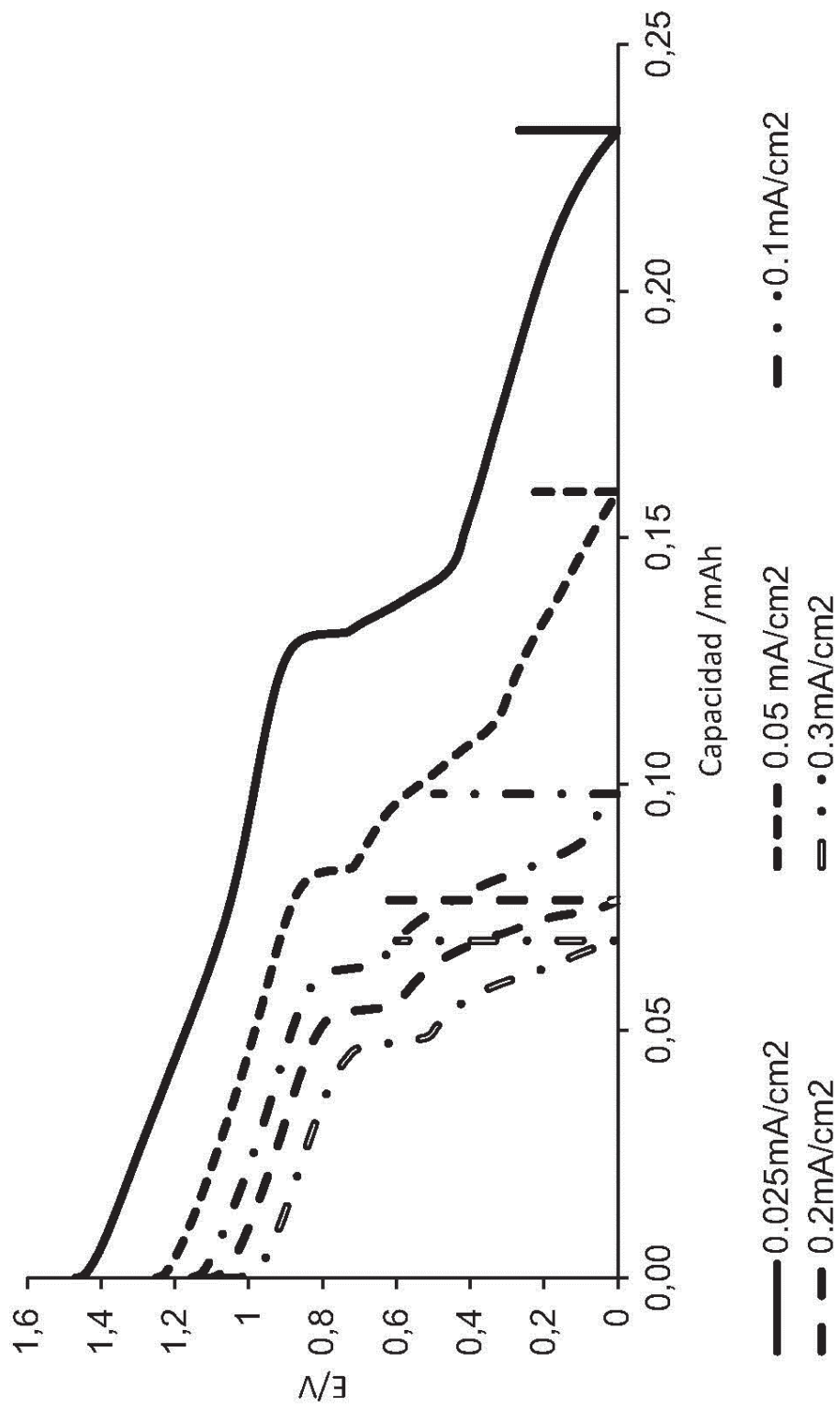


FIG. 8

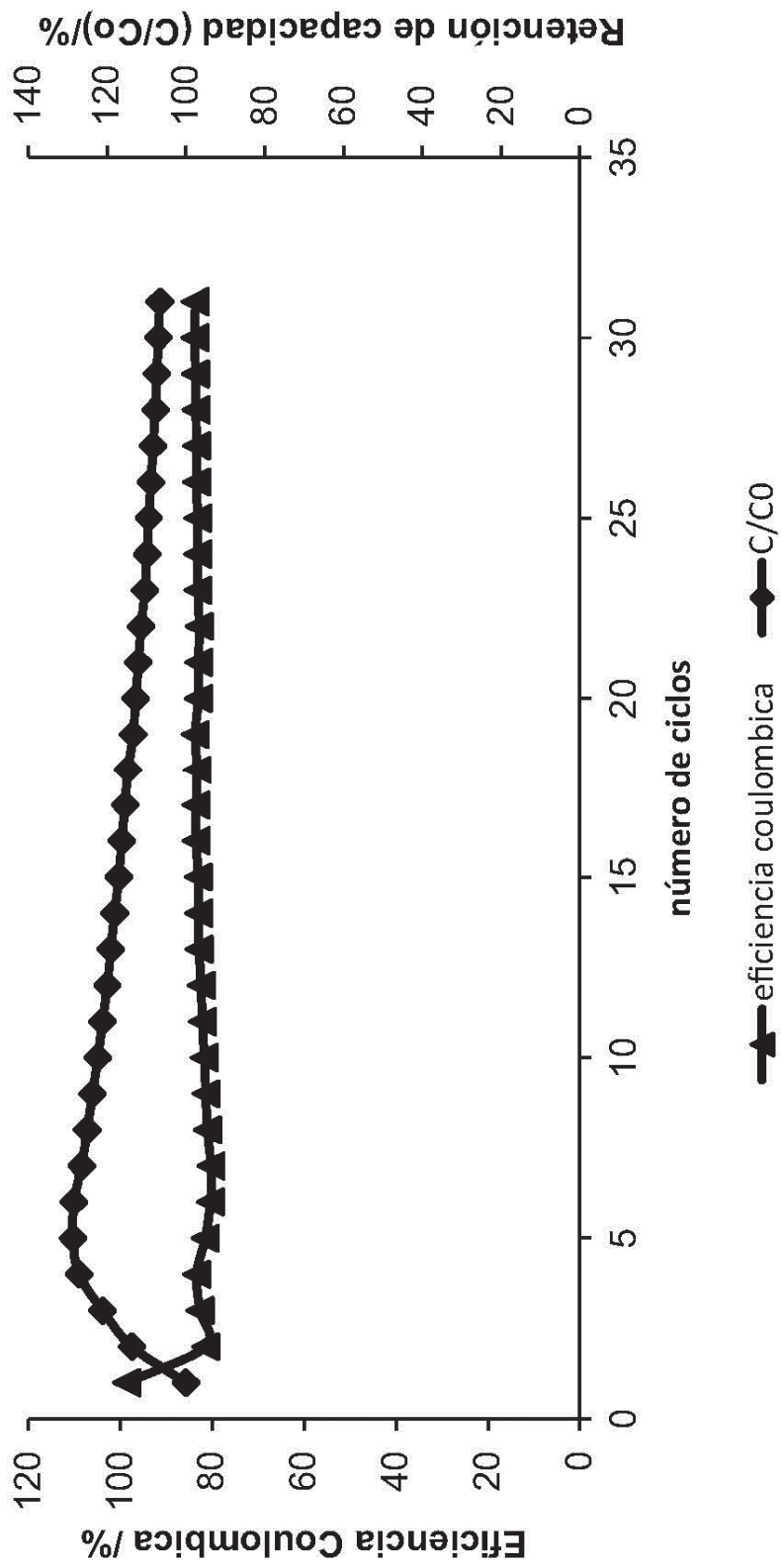


FIG. 9

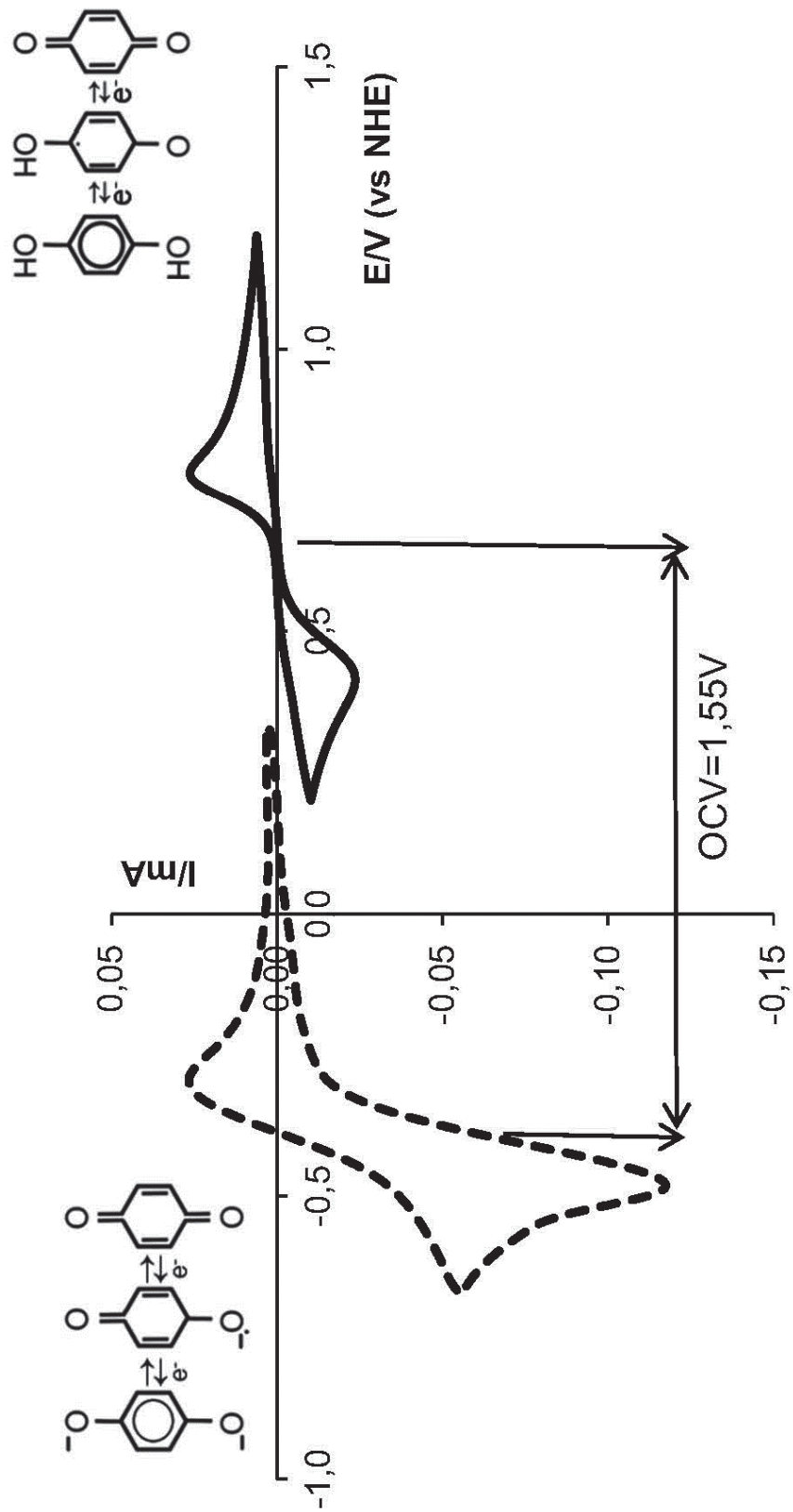


FIG. 10

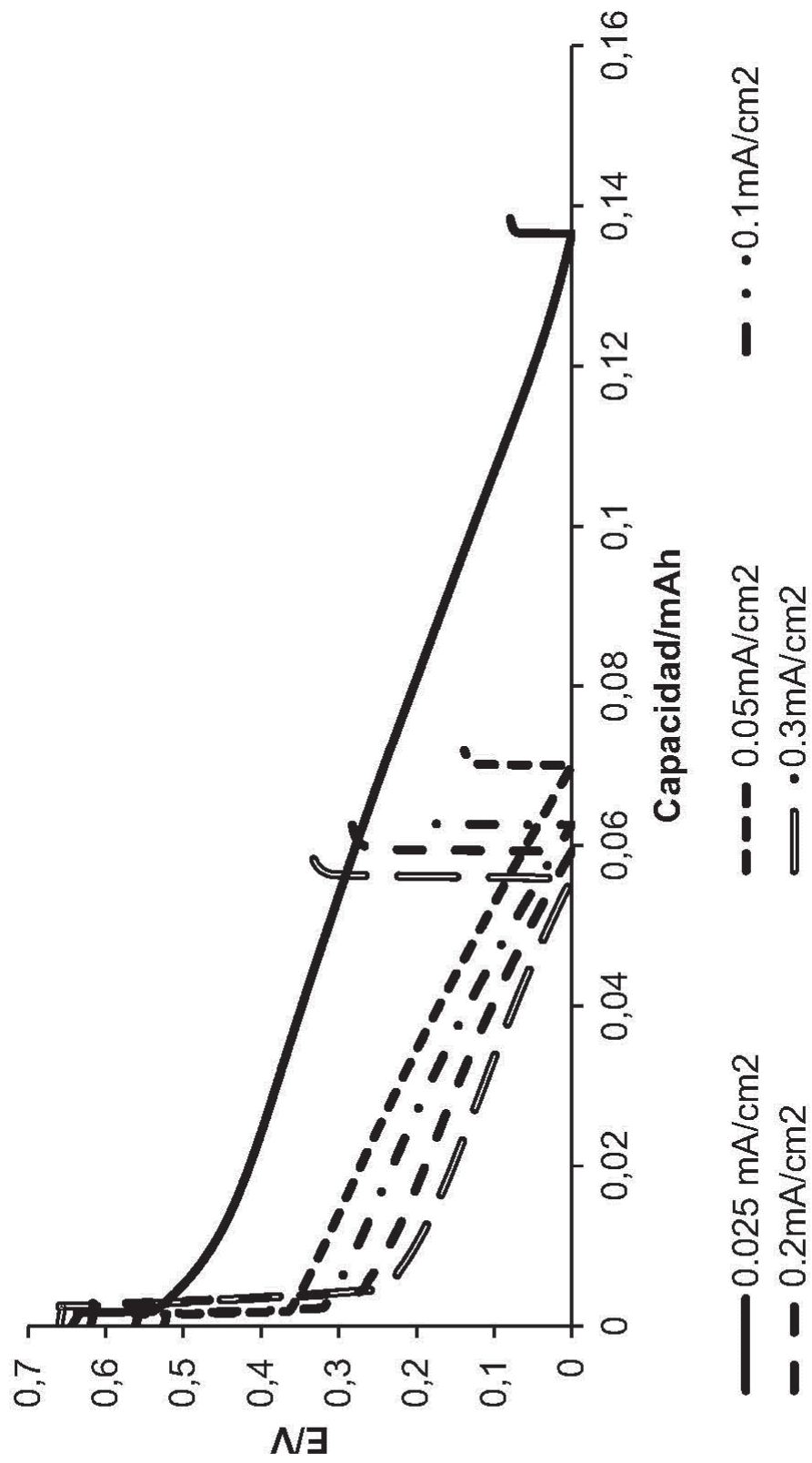


FIG. 11

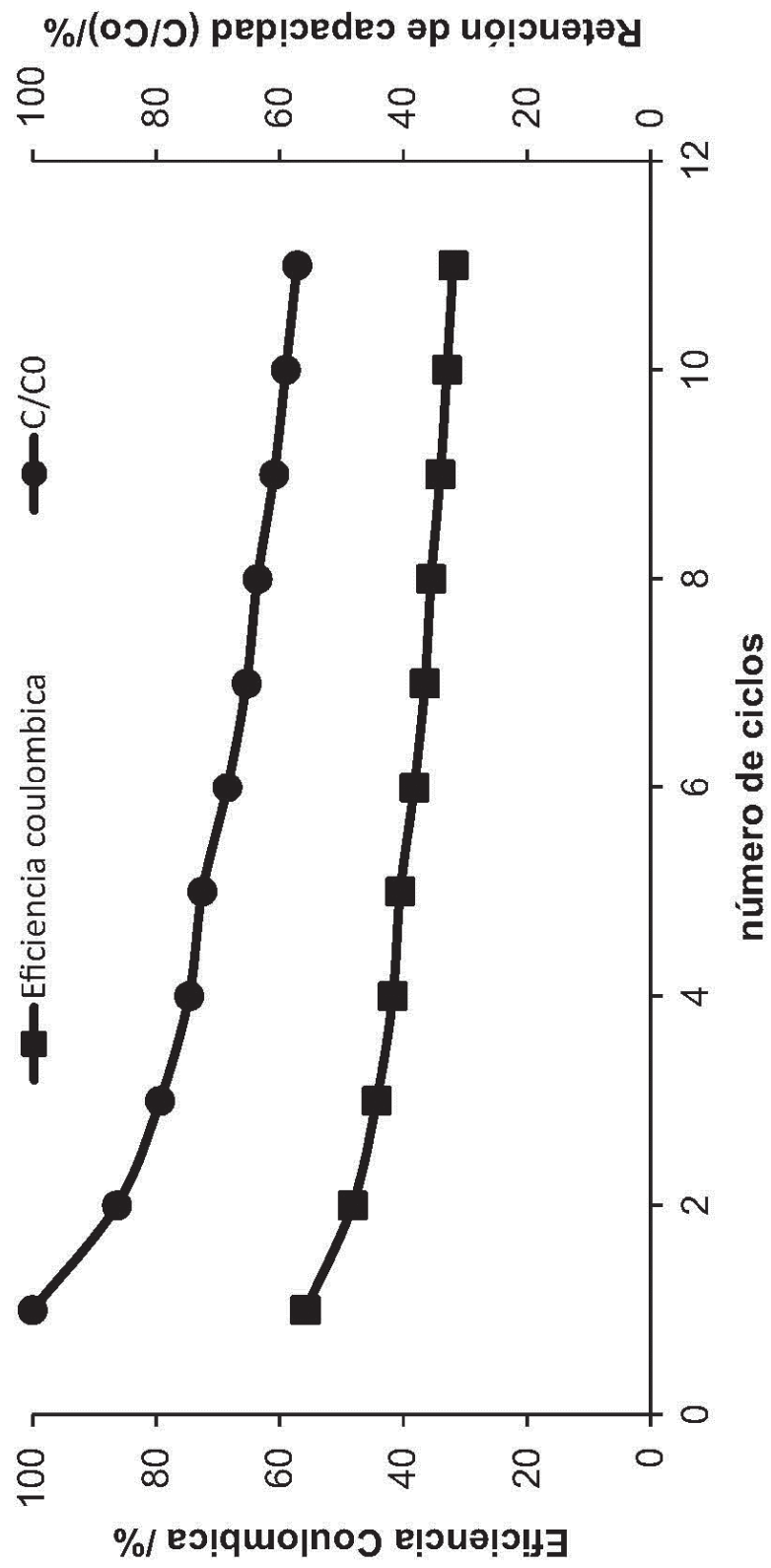


FIG. 12

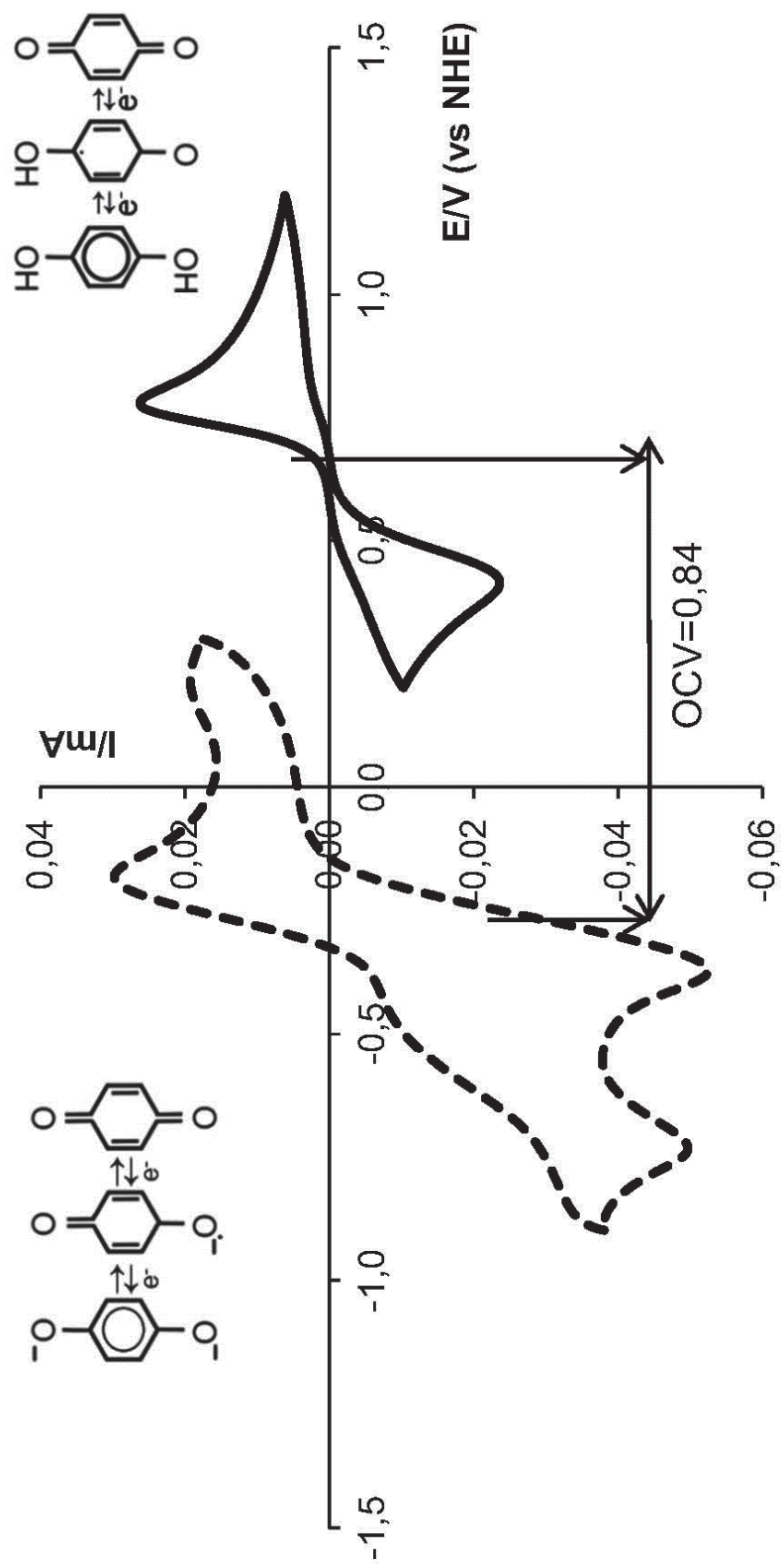
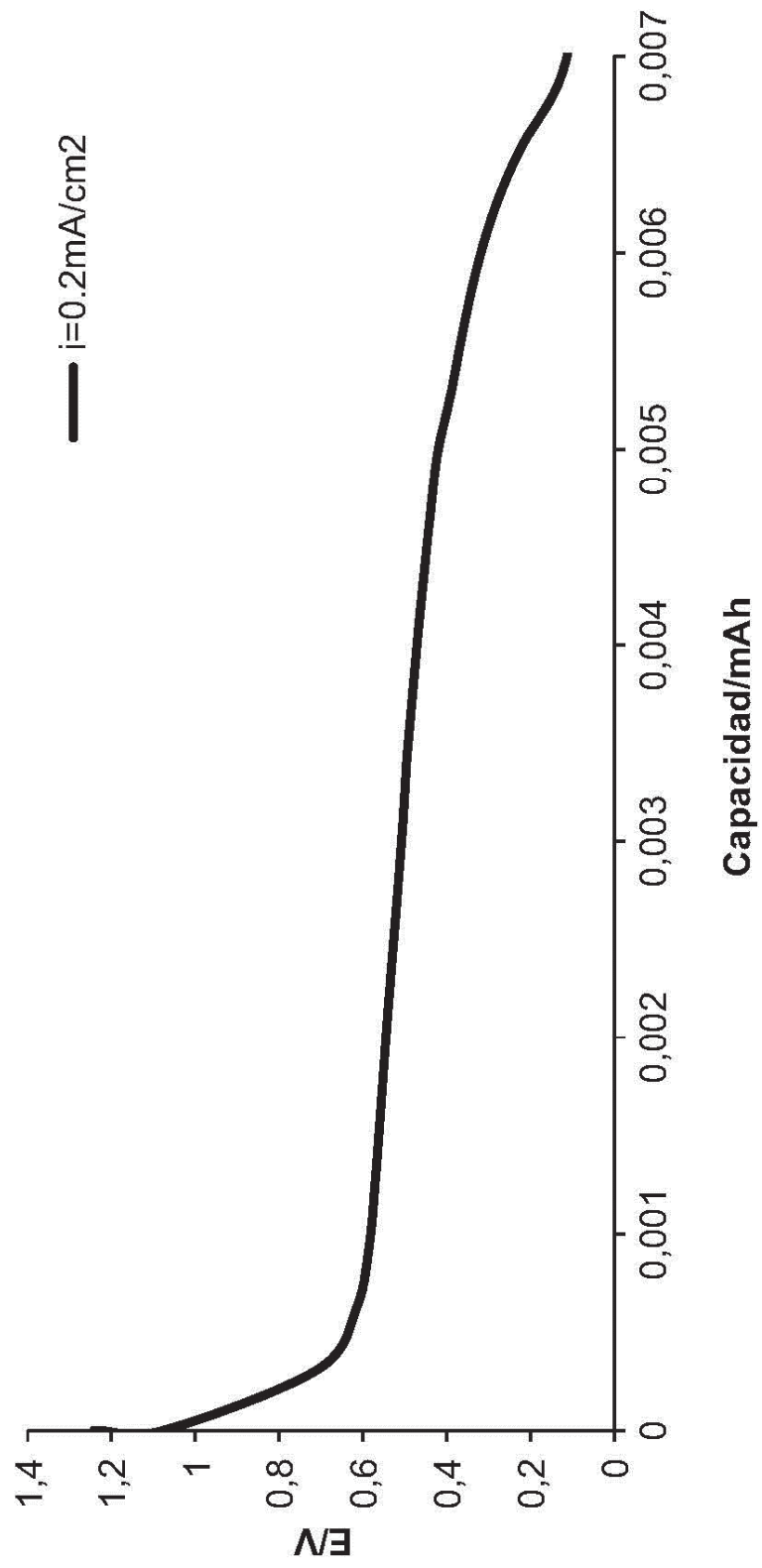


FIG. 13

**FIG. 14**



- (21) N.º solicitud: 201630327
(22) Fecha de presentación de la solicitud: 21.03.2016
(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) Int. Cl.: **H01M10/056** (2010.01)
H01M10/0585 (2010.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	YANG, B., et al. An inexpensive aqueous flow battery for large-scale electrical energy storage based on water-soluble organic redox couples. Journal of The Electrochemical Society, 2014, Vol.161, N° 9, páginas: A1371-A1380. Introduction, Experimental, Figura 1	1-19
A	LIN, K., et al. Alkaline quinone flow battery. Science, 25/09/2015, Vol.349, N° 6255, páginas:1529-1532. Páginas 1529, 1530, figura 1.	1-19
A	HUSKINSON, B., et al. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery. Nature, 09/01/2014, Vol. 505, páginas: 195-198. Página 195, figura a.	1-19
A	NAWAR, S., et al. Benzoquinone-Hydroquinone Couple for Flow Battery. MRSPceedings, 01/2013, Vol.1491. Introduction, Experimental.	1-19
A	BRAFF, W.A., et al. Membrane-less hydrogen bromine flow battery. Nature communications, 16/08/2013, Vol. 4, páginas 1-6. Páginas 2 y 5.	1-19

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
31.01.2017

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/6



- ②① N.º solicitud: 201630327
②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.03.2016
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **H01M10/056** (2010.01)
H01M10/0585 (2010.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	NAVALPOTRO, P., et al. High performance hybrid supercapacitors by using para-Benzoquinone ionic liquid redox electrolyte. Journal of Power Sources, 28/12/2015, Vol. 306, páginas 711-717. 1. Introduction, 2. Experimental.	1-19
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado ☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:		
Fecha de realización del informe 31.01.2017	Examinador M. González Rodríguez	Página 2/6

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, INSPEC, COMPENDEX, XPESP, HCAPLUS, GOOGLE SCHOLAR.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.01.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-19	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-19	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	YANG,B., et al. An inexpensive aqueous flow battery for large-scale electrical energy storage based on water-soluble organic redox couples.	2014
D02	LIN, K., et al. Alkaline quinone flow battery.	25.09.2015
D03	HUSKINSON, B., et al. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery.	09.01.2014
D04	NAWAR, S., et al. Benzoquinone-Hydroquinone Couple for Flow Battery.	01.2013
D05	BRAFF, W.A., et al. Membrane-less hydrogen bromine flow battery.	16.08.2013
D06	NAVALPOTRO, P., et al. High performance hybrid supercapacitors by using para-Benzoquinone ionic liquid redox electrolyte.	28.12.2015

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a una batería redox con electrolitos inmiscibles.

El documento D01 divulga una batería redox de flujo con los electrodos dispuestos en paralelo, una membrana de separación polimérica, donde los electrolitos son especies activas redox orgánicas de la familia de las quinonas, en particular un derivado de antraquinona en el lado negativo de la celda y un derivado de benzoquinona en el lado positivo, ambos solubles en agua. La celda se encuentra conectada a sendos circuitos hidráulicos, disponiendo cada uno de ellos de un tanque y una bomba que garantizan la circulación de los electrolitos a través de la celda (Ver Introduction, Experimental, Figura 1). A diferencia de la batería redox reivindicada, se requiere una membrana de separación puesto que ambos electrolitos son acuosos y miscibles.

El documento D02 recoge una batería redox con un receptáculo que dispone de dos electrodos de carbono dispuestos en paralelo y donde ambos lados de la celda se encuentran separados por una membrana de Nafion. En este caso el primer electrolito consiste en una solución acuosa de un derivado de antraquinona y el segundo en una solución de ferrocianuro de potasio (Ver páginas 1529, 1530, figura 1). Al igual que en el caso anterior, los electrolitos son miscibles y el sistema requiere de una membrana de separación.

El documento D03 divulga una batería redox de flujo con electrodos de carbono y electrolitos acuosos de hidroquinona y bromo. Los electrolitos son miscibles y la batería dispone de una membrana de separación (Ver página 195, figura a).

El documento D04 recoge una batería redox de flujo, con electrodos de Pt-Ru sobre carbono, en la que se utiliza un electrolito acuoso con la pareja redox quinona-hidroquinona en el lado positivo de la celda e hidrógeno en el lado negativo. También en este caso, la batería también cuenta con membrana de separación (Ver Introduction, Experimental).

El documento D05 divulga una batería de flujo laminar sin membrana que utiliza bromo en disolución acuosa como oxidante e hidrógeno como combustible, y donde los electrodos se disponen en paralelo, siendo el cátodo de grafito y el ánodo de carbono microporoso con platino (Ver páginas 2 y 5). Aunque en este caso la batería no dispone de membrana de separación, se trabaja en flujo laminar para evitar la mezcla de los compuestos.

El documento D06 divulga la utilización de una solución 0.4M de parabenzoquinona en un líquido iónico (N-butil-N-metilpirrolidinio bis (trifluorometanosulfonil) imida, PYR14TFSI) en un supercondensador híbrido (Ver 1. Introduction, 2. Experimental). Aunque se utiliza como electrolito uno idéntico al del sistema descrito en la solicitud, se trata de dispositivos diferentes, la solicitud recoge una batería redox y el artículo un supercondensador.

Una vez analizados los documentos D01-D06 se considera que, pese a existir en ellos características técnicas comunes con la batería redox recogida en la reivindicación 1 de la solicitud, no parece existir ninguna indicación en dichos documentos que hubiera podido conducir al experto en la materia a combinarlos para obtener una batería redox en la que se empleen electrolitos inmiscibles, de modo que la separación entre los mismos sea espontánea y resulte innecesaria la instalación de una membrana selectiva de intercambio iónico o la operación en condiciones de flujo laminar para evitar la mezcla entre electrolitos. En consecuencia, se considera que el objeto técnico de la reivindicación 1 relativo a la batería redox, de sus dependientes (2-18), y del uso de la misma (19), cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva (Art. 6 y 8 LP).