

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 349**

51 Int. Cl.:

H01M 8/1009 (2006.01)

H01M 8/20 (2006.01)

H01M (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2013 PCT/EP2013/050296**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2013 WO13104664**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2013 E 13700214 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2803104**

54 Título: **Celdas de combustible regenerables**

30 Prioridad:

09.01.2012 GB 201200250

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

13.02.2018

73 Titular/es:

**IMPERIAL INNOVATIONS LIMITED (100.0%)
52 Princes Gate Exhibition Road
London SW7 2PG, GB**

72 Inventor/es:

**BRANDON, NIGEL y
YUFIT, VLADIMIR**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 654 349 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

Celdas de combustible regenerables

5 Campo técnico

La presente invención se refiere en general al campo de la tecnología de celdas de combustible regenerables (RFC).

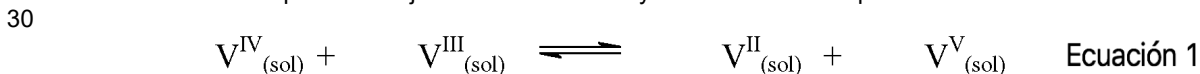
Estado de la técnica

10 Las celdas de combustible regenerables, y los métodos por los cuales son capaces de almacenar y suministrar electricidad, se conocen desde hace muchos años. Son aparatos electroquímicos para el almacenamiento de energía y el suministro de potencia. En la fase de suministro de potencia, se suministran a los electrodos las especies electroquímicamente activas, donde reaccionan electroquímicamente para producir energía electroquímica.
15 En una fase de almacenamiento, la energía eléctrica se utiliza para regenerar las especies electroquímicamente activas, que se almacenan.

Debido a que la especie electroquímicamente activa se puede almacenar por separado de los compartimentos del electrodo y se puede suministrar cuando se requiera, la capacidad de generación de este equipo puede ser bastante grande.
20

Las reacciones electroquímicas tienen lugar en cualquier lado de un sistema de transporte de iones (tal como una membrana) con portadores de carga selectivos que son transportados o intercambiados por la membrana.

25 El proceso químico fundamental en estos sistemas de celdas de combustible regenerables (RFC) se caracteriza por una ecuación química donde la acción procede en una dirección en el modo de almacenamiento de energía del sistema y en la dirección opuesta durante el modo de suministro de potencia por parte del sistema. Este proceso químico puede ejemplificarse mediante la siguiente ecuación química rédox, en la que el término "rédox" define reacciones en las que ocurren juntas una reducción y una oxidación complementarias.



Sin embargo, la implementación de estos sistemas en aplicaciones prácticas ha encontrado limitaciones importantes, a pesar de lo que parece ser un simple proceso químico directo. Los problemas prácticos han incluido el uso de materiales peligrosos, eficiencias deficientes, tamaño del sistema, taponamiento y obstrucción del flujo de los electrolitos, formación de gas y especialmente el costo de los materiales y el costo del equipo. Estos han impedido que las RFC se empleen ampliamente en la industria.
35

Existe una amplia gama de aplicaciones potenciales para tecnologías de almacenamiento de energía. La mayoría de las tecnologías de energía renovable no pueden ajustar fácilmente su potencia de salida para satisfacer la demanda fluctuante y, por lo tanto, el almacenamiento de energía es importante para permitir que se implementen en la práctica las fuentes de energía bajas en carbono/renovables. Las tecnologías de almacenamiento de energía también se pueden usar como fuente de energía remota para garantizar un suministro y calidad de energía constantes y también para reducir el costo de la electricidad al almacenar energía cuando la electricidad es barata y distribuir la energía almacenada en las horas punta.
40
45

Existen numerosas celdas de combustible regenerables en varios estados de desarrollo, pero la RFC más desarrollada es una batería de flujo rédox toda de vanadio (VRB) que utiliza las reacciones rédox de la Ecuación 1.

50 El primer estudio de una batería de flujo rédox toda de vanadio se realizó en la Universidad de Nueva Gales del Sur en 1985 (Sum, E y Skyllas-Kazacos, M., Journal of Power Sources, 1985, volumen 15 (2-3), 179-190; Sum, E., Rychcik, M. y Skyllas-Kazacos, M., Journal of Power Sources, 1985, volumen 16 (2), 85-95). El sistema desarrollado por Skyllas-Kazacos et al utiliza sulfato de vanadilo disuelto en ácido sulfúrico en una de sus semiceldas. Las VRB tienen ventajas significativas sobre otras celdas de combustible regenerables, tales como la eliminación de problemas de contaminación asociados con el cruce entre los dos compartimentos electrolíticos al usar el mismo elemento en cada semicelda. Sin embargo, este sistema tiene una energía específica baja y, por lo tanto, se requieren grandes volúmenes de electrolito para el almacenamiento de energía a gran escala. Grandes volúmenes de electrolitos resultan en altos costos de almacenamiento y requieren el uso de grandes cantidades de vanadio de alto costo. El sistema también se caracteriza por una baja densidad de potencia de salida. Por lo tanto, se necesitan componentes de celda más grandes y en mayor cantidad para cumplir con las demandas de potencia, lo que resulta en un mayor costo. Sería beneficioso proporcionar un sistema rédox que reduzca o supere al menos algunos de estos problemas y sería especialmente beneficioso si dicho sistema pudiera hacer uso del equipo existente.
55
60

Además, una de las desventajas que enfrentan todas las celdas de combustible regenerables que tienen un par rédox metálico es que puede producirse evolución conjunta de hidrógeno cuando los cationes metálicos se reducen electroquímicamente.

5 La mayoría de las celdas de combustible regenerables actualmente en desarrollo son RFC de líquido/ líquido, es decir, las especies electroquímicamente activas para el ánodo y el cátodo están presentes como un anolito y catolito líquidos. Una celda de combustible líquido/gas que emplea gas hidrógeno y electrolito de bromo líquido ha sido investigada por Livshits, V et al. (Electrochemistry Communications, 2006, volumen 8 (8), 1358-62). Más tarde, la
 10 celda de combustible de hidrógeno y bromo fue adaptada en una RFC por EnStorage. Aunque este sistema ha demostrado una alta potencia de salida de descarga, hay una serie de inconvenientes en el uso de este sistema, incluida una baja estabilidad del catalizador y la evolución del gas de bromo durante la operación. Más recientemente, el documento WO2011/089518 ha propuesto una celda de combustible regenerativa de hidrógeno-bromo y también menciona el uso de un sistema rédox de hidrógeno-hierro. Sin embargo, debido al bajo potencial electroquímico estándar de la pareja rédox de hierro II/III (0,77 V frente a SHE), el voltaje de trabajo promedio de dicho sistema de hidrógeno-hierro en el momento de la descarga será incluso menor (de hecho, es el más bajo entre
 15 celdas de combustible regenerables conocidas) lo que es una desventaja significativa para las aplicaciones prácticas de la batería rédox. Otra RFC de líquido/gas que se ha investigado es una RFC de vanadio/aire (Hosseiny, S. S., et al., Electrochemistry Communications, 2011, vol. 13, 751-754); sin embargo, este sistema tiene baja eficiencia, baja densidad de potencia y poca capacidad de recarga.

20 Es importante darse cuenta de que las celdas de combustible regenerables son distintas de las celdas de combustible estándar. Las celdas de combustible estándar consumen combustible y normalmente solo se pueden operar en un modo de suministro de energía; o bien no se pueden operar en un modo de almacenamiento de energía (en el que se almacena la energía) o, si pueden, solo pueden hacerlo de una manera altamente ineficiente.

25 Además, invertir la reacción electroquímica en una celda de combustible puede causar daño permanente al catalizador. Las celdas de combustible estándar están optimizadas para operar solo en el modo de generación de energía mientras las celdas de combustible regenerables están optimizadas para el modo combinado de suministro de energía y el modo de almacenamiento de energía. Por lo tanto, solo las reacciones electroquímicas que son fácilmente reversibles pueden usarse en una celda de combustible regenerativa, mientras que en ciertas celdas de combustible (tales como celdas de combustible alcohol directo o de borohidruro directo o celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno) las reacciones no necesitan ser reversibles y de hecho por lo general no lo son. Debido a estas consideraciones, las celdas de combustible regenerables normalmente usarán al menos una reacción electroquímica diferente, en comparación con las celdas de combustible estándar, aunque cuando una celda de combustible utiliza
 30 claramente las medias celdas que usan una reacción rédox fácilmente reversible, por ejemplo, el sistema de hidrógeno I divulgado en " Advancements in the Direct Hydrogen Rédox Fuel", Electrochemical and Solid-State Letters, 11 (2) B11-B15 (2008), dicho sistema se puede utilizar tanto en celdas de combustible como en celdas de combustible regenerables.

40 Además, el voltaje de operación promedio durante la descarga es importante. Un sistema de bajo voltaje requerirá una mayor cantidad de celdas en series eléctricas para aumentar el voltaje, o el diseño de convertidores de potencia a medida para tratar con sistemas de bajo voltaje y alta corriente, lo que agrega complejidad y costo al sistema.

45 Por lo tanto, al encontrar dos parejas rédox para uso en una celda de combustible regenerativa que sean reversibles, solubles en concentraciones prácticas (aproximadamente 1 M o más), tienen una diferencia de potencial adecuada entre los potenciales de electrodo estándar (E^{\ominus}/V) de las parejas y superar los problemas en la técnica es una tarea desafiante.

50 La presente invención supera los problemas anteriores proporcionando una celda de combustible regenerativa de gas hidrógeno/ion metálico disuelto en la que el metal se selecciona de vanadio, cerio, manganeso o sus complejos acuosos estables y electroquímicamente reversibles. El vanadio, el cerio y el manganeso tienen un potencial rédox electroquímico relativamente alto:

Reacción rédox	Potencial estándar E_0
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,72 V
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1,54 V
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO_2^{2+} + H_2O$	0,99 V

55 En realizaciones particularmente preferidas, la presente invención proporciona una celda de combustible regenerativa de gas hidrógeno/ion vanadio disuelto. Las celdas de combustible regenerables de la invención, y especialmente el sistema de hidrógeno/ion vanadio, superan al menos parcialmente los problemas de las RFC de completamente de vanadio (VRB) actualmente en uso en las que los costes se reducen significativamente reduciendo a la mitad la cantidad del costoso vanadio que se requiere. Además, la sustitución de los grandes tanques de almacenamiento de electrolitos líquidos por recipientes de almacenamiento de gas comprimido para
 60 hidrógeno reduce drásticamente la cantidad de espacio ocupado por la celda de combustible regenerativa, lo que

5 reduce aún más los costes. Otras ventajas incluyen un aumento en la potencia de salida del sistema debido al menor sobrepotencial de la reacción de oxidación del hidrógeno. La RFC de hidrógeno/vanadio preferida proporciona una ventaja adicional ya que los sistemas de RFC de vanadio/vanadio existentes pueden adaptarse fácilmente para reemplazar el ánodo de vanadio por un ánodo de hidrógeno, reduciendo así el coste de capital de instalar las celdas de combustible regenerables de la presente invención evitando la necesidad de instalar un sistema completo. Por lo tanto, este aspecto de ajuste retroactivo supera un inconveniente sustancial del uso de nuevos sistemas para aquellos que ya han invertido un capital considerable en tecnología existente y es un aspecto importante de la presente invención.

10 Las celdas de combustible regenerables se pueden distinguir generalmente de las celdas de combustible por su "tubería". Una celda de combustible regenerativa tiene tanto conductos para suministrar combustible a los electrodos para la fase de suministro de potencia, como también conductos para conducir el combustible gastado a un depósito para que pueda regenerarse. A menudo, el combustible estará en forma de electrolito que se agota después de una fase de suministro de energía y en este caso los conductos también estarán dispuestos para conducir el electrolito agotado (o gastado) a un depósito y suministrarlo de vuelta a su media celda durante un modo de almacenamiento de energía, por ejemplo, mediante el uso de bombas apropiadas. Por el contrario, las celdas de combustible no están configuradas para funcionar en modo de almacenamiento de energía para recargar electroquímicamente el electrolito agotado. En el caso de celdas de combustible regenerables que tienen una semicelda que contiene un electrodo de gas, generalmente se proporciona un compresor para comprimir el gas generado durante el modo de almacenamiento de energía para permitir su recolección en un tanque de almacenamiento de gas comprimido para futuras fases de suministro de energía (aunque no se requiere un compresor ni un tanque de almacenamiento cuando el electrodo es un electrodo de oxígeno ya que el oxígeno está disponible libremente en la atmósfera). Por el contrario, una celda de combustible generalmente no tendrá dicho compresor.

25 Divulgación de la invención

La presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

30 La presente invención se refiere a una celda de combustible regenerativa (RFC), es decir, un aparato electroquímico configurado tanto para almacenamiento de energía como para suministro de potencia y tiene un compartimento de anolito y un compartimento de catolito separados por una membrana capaz de pasar selectivamente protones, es decir, la membrana puede transferir protones, por ejemplo, al ser selectivamente permeable a los protones o es una membrana de intercambio de protones.

35 De acuerdo con la terminología estándar en el campo de las celdas de combustible regenerables, los términos "ánodo" y "cátodo" se definen mediante las funciones de los electrodos en el modo de suministro de potencia. Para evitar confusiones, se mantienen los mismos términos para denotar los mismos electrodos a través de los dos modos de operación (suministro de potencia y almacenamiento de energía) de la RFC. Los términos "anolito" y "catolito" se usarán para indicar el electrolito en contacto con el "ánodo" y el "cátodo".

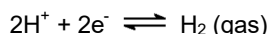
40 En un modo de suministro de potencia, una especie electroquímicamente activa se oxida en el ánodo y una especie electroquímicamente activa se reduce en el cátodo para formar especies reaccionadas (o "gastadas"). En el modo de almacenamiento de energía, el sistema electroquímico se invierte y la especie del cátodo "agotado" se oxida electroquímicamente en el cátodo para regenerar las especies electroquímicamente activas correspondientes. Se apreciará que la reacción redox en el ánodo de gas hidrógeno no producirá ninguna especie "gastada" en el modo de suministro de potencia a medida que la especie electroquímicamente activa (gas hidrógeno) se transforma en protones que se disuelven en el electrolito. Los protones pasan selectivamente por la membrana que separa los compartimentos de ánodo y cátodo del lado del ánodo de la membrana al lado del cátodo de la membrana. Los electrones producidos durante la oxidación del gas hidrógeno en el ánodo durante el modo de suministro de potencia son recogidos por un colector de corriente. Sin embargo, cualquier gas hidrógeno que no haya reaccionado puede ser transferido fuera del compartimento anódico por uno o más conductos y devuelto a un recipiente de fuente de gas (que puede estar presurizado o sin presurizar). En el modo de almacenamiento de energía, los protones pasan selectivamente por la membrana que separa los compartimentos de ánodo y cátodo del lado del cátodo de la membrana al lado del ánodo de la membrana y los protones se reducen en el ánodo para regenerar el gas hidrógeno, que forma el ánodo de la especie electroquímicamente activa.

55 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una celda de combustible regenerativa que es capaz de funcionar en un modo de suministro de potencia en el que genera potencia eléctrica mediante la reacción de una especie electroquímicamente activa en un ánodo y la reacción de un diferentes especies electroquímicamente activas en un cátodo y que también es capaz de operar en un modo de almacenamiento de energía en el que consume potencia eléctrica para generar dicha especie electroquímicamente activa, comprendiendo la celda:

- un ánodo de gas hidrógeno reversible, en un compartimento anódico;
- un cátodo reversible en un compartimento catódico;

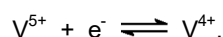
- una membrana que separa el compartimiento del ánodo del compartimiento del cátodo, cuya membrana es capaz de pasar protones selectivamente;
- conductos configurados para suministrar especies electroquímicamente activas al ánodo y al cátodo en dicho modo de suministro de potencia, y para llevar especies electroquímicamente activas generadas lejos del ánodo y lejos del cátodo en dicho modo de almacenamiento de energía,

donde la reacción rédox en el ánodo es:

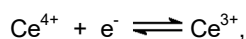


y la reacción rédox en el cátodo es una seleccionada de:

(i)

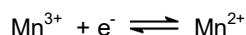


(ii)



y

(iii)



Para el lado del cátodo de la celda de combustible regenerativa, la especie electroquímicamente activa está presente en el catolito líquido suministrado al compartimiento del electrodo del catolito. Con respecto al ánodo, la especie electroquímicamente activa es hidrógeno y el electrodo de anolito es un electrodo permeable a los gases.

La especie electroquímicamente activa presente en el catolito puede almacenarse en un primer recipiente listo para pasar al compartimiento del cátodo en el modo de suministro de potencia. Para el ánodo, la especie electroquímicamente activa es hidrógeno gaseoso, y generalmente estará en forma de una fuente de gas presurizado.

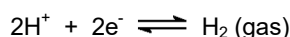
Durante el modo de suministro de potencia, el catolito agotado se recoge en un recipiente, que puede ser el primer recipiente o un segundo recipiente separado. Durante el modo de almacenamiento de energía, el electrolito gastado puede suministrarse desde el recipiente al compartimiento del cátodo, donde se regenera la especie electroquímicamente activa. El primer y el segundo recipientes (si se proporcionan) pueden ser compartimentos diferentes de un solo recipiente.

La celda de combustible regenerativa puede incluir adicionalmente una bomba que permite que el catolito líquido circule a través de los conductos entre el recipiente de almacenamiento y el compartimiento del cátodo. Como se describió anteriormente, la celda de combustible regenerativa puede incluir un compresor que permite que el gas hidrógeno se almacene a presión en un recipiente fuente exterior a la celda electroquímica. El sistema puede operar sin un compresor, siempre que el tanque de almacenamiento de gas sea lo suficientemente grande para acomodar el gas generado. Por ejemplo, 100 m³ de 1M de electrolito de vanadio requieren tanques de almacenamiento de alrededor de 1.200, 120 y 12 m³ para hidrógeno a 1, 10 y 100 bar de presión, respectivamente. La celda de combustible regenerativa puede comprender un medio para hacer circular el gas hidrógeno a través de los conductos entre el recipiente de almacenamiento y el compartimiento anódico, por ejemplo, una bomba o un ventilador. La celda de combustible regenerativa también puede incluir adicionalmente un secador que seca el gas hidrógeno antes de que se almacene en el recipiente de origen. La celda de combustible regenerativa también puede estar equipada con un generador de expansión de hidrógeno para suministrar electricidad como resultado de la expansión de gas comprimido.

Las reacciones electroquímicas pueden tener lugar en un ánodo y cátodo discretos o, particularmente, en el caso del ánodo de gas, generalmente tendrán lugar en la interfaz del electrodo de gas poroso catalizado/membrana de separación de gas y de este modo no siempre será fácil identificar un ánodo y cátodo discretos y las principales manifestaciones del ánodo y el cátodo pueden ser simplemente los colectores de corriente anódica y catódica, que facilitan el suministro de electrones a un electrodo desde un circuito externo y la eliminación de electrones de un electrodo al circuito externo (en el modo de suministro de potencia, el colector de corriente anódica transferirá electrones del ánodo a un circuito externo, y el colector de corriente catódica suministrará electrones del circuito externo al cátodo. En el modo de almacenamiento de energía, esto se invertirá).

El ánodo es un electrodo de gas poroso y el cátodo puede ser un electrodo poroso o no poroso, aunque se prefieren electrodos porosos. Los ejemplos de electrodos adecuados son bien conocidos en la técnica. Los electrodos de carbono porosos catalizados son particularmente preferidos en la presente invención, especialmente cuando la especie electroquímicamente activa presente en la semicelda del cátodo es V^{5+} (y la especie respectiva "agotada" es V^{4+}). Ejemplos de electrodos de carbono poroso catalizados incluyen papel, tela, fieltro y compuestos de carbón catalizados. En ciertas realizaciones, el cátodo comprende uno o más papeles de carbón catalizados. El carbono puede ser grafitico, amorfo o tener una estructura vítrea. En una realización particularmente preferida de la invención, el ánodo es un electrodo catalizado y el cátodo es un electrodo no catalizado. Ejemplos de otros electrodos adecuados incluyen metales resistentes a la corrosión (o aleaciones metálicas), tales como titanio o sus aleaciones, en forma de fieltros o espumas de mallas. Como la reacción rédox en el cátodo normalmente no requiere catálisis, tener una celda de combustible regenerativa mediante la cual solo uno de los electrodos se cataliza puede permitir que los costes de producción de la celda de combustible regenerativa se reduzcan significativamente; es posible, aunque no necesario, utilizar algún catalizador de metal no noble y esto también mantendría el costo bajo en comparación con el uso de catalizadores de metales nobles. El catalizador usado en el ánodo puede ser de metales nobles tales como, por ejemplo, platino, paladio, iridio, rutenio, renio, rodio, osmio o combinaciones de los mismos, que incluyen aleaciones, por ejemplo, una aleación de platino/rutenio o un catalizador binario tal como PtCo, PtNi, PtMo etc., o un catalizador ternario PtRuMo, PtRuSn, PtRuW etc., o calcogenuros/óxidos tales como RuSe, Pt-MoOx, etc. Algunos catalizadores de metales preciosos binarios/ternarios u otros que no sean catalizadores de metales preciosos puros pueden ser más tolerantes a probables envenenamientos catalíticos como resultado del cruce de especies de catolitos. La cantidad de metal precioso puede reducirse significativamente en comparación con los electrodos de gas de celda de combustible catalizados normales, ya que no se requiere que las RFC operen en el mismo modo de alta potencia que las celdas de combustible convencionales.

La especie electroquímicamente activa presente en la semicelda del ánodo es hidrógeno gaseoso. Por lo tanto, la reacción rédox que tiene lugar en el ánodo es:



El gas hidrógeno se almacena externamente al compartimiento del ánodo en un recipiente, que puede ser un recipiente fuente de gas presurizado. El gas hidrógeno puede ser suministrado al compartimiento del ánodo por uno o más conductos en el modo de suministro de potencia y puede ser transportado desde el compartimiento del ánodo por uno o más conductos en el modo de almacenamiento de energía.

Las especies electroquímicamente activas presentes en la semicelda del cátodo pueden ser una de V^{5+} , Ce^{4+} o Mn^{3+} , y las respectivas especies "gastadas" son V^{4+} , Ce^{3+} o Mn^{2+} . Por lo tanto, la reacción rédox que tiene lugar en el cátodo se selecciona de:

(i)



(ii)



y

(iii)



En una realización preferida, la reacción rédox que tiene lugar en el cátodo es:



Las celdas de combustible regenerativas de la presente invención proporcionan las ventajas/superan los problemas discutidos anteriormente, más notablemente (a) la reducción de costes en comparación con las RFC completamente de vanadio (VRB) actualmente en uso reduciendo a la mitad la cantidad de iones metálicos costosos, y especialmente el vanadio, requeridos, (b) una reducción en la cantidad de espacio ocupado por la celda de combustible regenerativa resultante del reemplazo de grandes tanques de almacenamiento de electrolito líquido en VRB con recipientes de almacenamiento de gas comprimido para hidrógeno, (c) un aumento de la potencia de salida del sistema debido al menor sobrepotencial de la reacción de oxidación de hidrógeno y (d) en el caso de la RFC de hidrógeno/vanadio preferida, puede reajustarse a las VRB existentes, lo que reduce la inversión de capital necesaria para reemplazar las VRB.

Se apreciará que aunque la especie electroquímicamente activa presente en la semicelda del cátodo se denomina catión libre, por ejemplo, M^{n+} , puede estar presente en la solución de catolito como cualquier complejo estable cargado positivamente, por ejemplo, un complejo de óxido, tal como $VO_2 + y VO^{2+}$. La naturaleza del complejo con carga positiva dependerá de los materiales utilizados para producir la solución de catolito. Por ejemplo, cuando la especie electroquímicamente activa presente en la media celda del cátodo es vanadio, el catolito líquido puede prepararse usando óxido de vanadio tetravalente (VO_2), sulfato de vanadilo ($VOSO_4$) u óxido de vanadio pentavalente (V_2O_5), $Ce^{III}_2(SO_4)_3/Ce^{IV}(SO_4)_2$; $MnSO_4$. Los electrolitos generalmente serán acuosos.

La especie electroquímicamente activa en la semicelda del cátodo está presente en electrolito líquido. Los electrolitos ácidos son bien conocidos en la técnica y cualquier electrolito ácido estándar puede usarse de acuerdo con la presente invención. Los electrolitos preferidos incluyen ácido sulfúrico, que puede ser una solución acuosa de ácido sulfúrico concentrado, ácido metanosulfónico (MSA) o ácido trifluorometanosulfónico (TFSA), o mezclas de los mismos, lo más preferiblemente ácido sulfúrico. Debido al alto potencial electroquímico de las parejas redox tales como Ce y Mn, será preferible el uso de electrolito de ácido orgánico para minimizar la generación de oxígeno durante el modo de almacenamiento de energía (carga). El uso de cualquier otro ácido fuerte no está prohibido si el ácido puede formar cationes metálicos solubles, pero no reducir ni oxidar el catolito. La concentración de la especie electroquímicamente activa en el catolito determina la potencia y la densidad de energía de la celda de combustible regenerativa. Por lo tanto, la concentración de especies electroquímicamente activas en el catolito es preferiblemente al menos de 0,2 M, y más preferiblemente mayor que 0,5 M, por ejemplo, mayor que 1 M. La concentración práctica máxima de la especie electroquímicamente activa generalmente se regirá por su solubilidad en el electrólito ya que la precipitación del electrólito se convierte en un problema creciente a mayores concentraciones, y la presencia de materiales precipitados en la celda preferiblemente se evita ya que interfiere con el flujo del electrolito y el funcionamiento de la celda de combustible regenerativa en cuestión.

La membrana que separa el compartimento del ánodo del compartimento del cátodo es una membrana capaz de pasar selectivamente protones (iones de hidrógeno), lo que significa que la membrana puede ser una membrana de intercambio de protones o una membrana que es permeable a los protones. La membrana puede ser un separador poroso, tal como una membrana microporosa. Alternativamente, la membrana puede ser un híbrido de ambos conductores catiónicos y aniónicos. Preferiblemente, la membrana es una membrana de intercambio de protones. Las membranas de intercambio de protones son bien conocidas en la técnica, por ejemplo, la membrana de intercambio iónico Nafion^{MR} producida por DuPont. Aunque la membrana Nafion^{MR} tiene buena conductividad de protones y buena estabilidad química, tiene una serie de desventajas, incluida una alta permeabilidad a los cationes de vanadio y un alto costo. Por lo tanto, en otras realizaciones preferidas, la membrana es sustancialmente impermeable a los cationes metálicos, por ejemplo cationes de vanadio, cerio y manganeso.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en sección esquemática de una celda de combustible regenerativa de líquido/gas de la invención (los términos "líquido" y "gas" indican las fases del material electroquímicamente activo suministrado a los dos electrodos).

La Figura 2 es una curva de carga/descarga para una celda de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, que utiliza vanadio 0,23 M.

La Figura 3A muestra las curvas de carga/descarga para una celda de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, que utiliza vanadio 0,23 M a densidades variables actuales.

La Figura 3B muestra las curvas de carga/descarga para una celda de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, que utiliza vanadio 0,23 M a velocidades de flujo variables.

La Figura 4A muestra una curva de densidad de potencia para una celda de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, que utiliza vanadio 0,23 M a una velocidad de flujo de 50 mL/min.

La Figura 4B muestra una curva de densidad de potencia para una celda de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, que utiliza vanadio 0,23 M a una velocidad de flujo de 100 mL/min.

La Figura 5 muestra una curva de densidad de potencia para una celda de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, que utiliza vanadio 1,0 M a una velocidad de flujo de 100 mL/min; el gráfico muestra una curva I-V combinada (izquierda) y una curva de potencia (derecha).

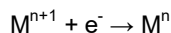
La Figura 6 muestra el rendimiento de una celda de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno con papeles de carbón no tratados en 1 M de solución V(IV)/V(V) al 100% de SOC y a velocidades de flujo variables.

La Figura 7 muestra curvas de carga/descarga para una celda de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, que utiliza papeles de carbón no tratados en 1 M de V(IV)/V(V) a una velocidad de flujo de hidrógeno de 50 mL/min, velocidad de flujo de vanadio de 100 mL/min y 40 mA/cm^2 de densidad de corriente.

Descripción de formas de realización y ejemplos

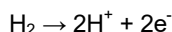
La Figura 1 muestra un esquema de una celda de combustible regenerativa en la que los materiales electroquímicamente activos utilizados para generar energía son (a) gas hidrógeno (suministrado al ánodo) y (b) iones metálicos disueltos en un catolito líquido (suministrado al cátodo).

En el modo de suministro de potencia, el catolito líquido que contiene la especie electroquímicamente activa M^{n+1} es bombeado por una bomba (11) desde un compartimiento de un contenedor de almacenamiento de catolito (12A), a través de un conducto (12B) y en el compartimiento del catolito (9), donde se reduce en un cátodo (2) de acuerdo con la media reacción:



El catolito que contiene la especie de electrolito agotado M^n se transporta luego fuera del compartimiento del catolito a través de un segundo conducto (1) al recipiente de almacenamiento del catolito (12A), donde se almacena en un compartimiento separado del compartimiento del catolito fresco.

El ánodo y al menos parte del compartimiento del anolito (8) están formados por un electrodo poroso de flujo de gas y el hidrógeno se suministra desde un recipiente que sirve de fuente de gas presurizado (7) a través del conducto (13) al compartimiento de ánodo/ánodo (8), donde el hidrógeno se oxida a protones (H^+) de acuerdo con la media reacción:



y la corriente es recogida por un colector de corriente (4). Una membrana de intercambio de protones (3) separa los compartimientos de anolito y catolito (8 y 9) y pasa selectivamente los protones del anolito al lado del catolito de la membrana (3) para equilibrar la carga, completando así el circuito eléctrico. Cualquier hidrógeno que no haya reaccionado es transportado desde el compartimiento de anolito (8) por un segundo conducto (5) y devuelto al recipiente fuente de gas presurizado (7).

En el modo de almacenamiento de energía, el sistema se invierte de modo que la especie electroquímicamente activa M^n se bombea desde el recipiente de almacenamiento de catolito (12A), a través del conducto (1) al compartimiento del catolito (9), donde la especie electrolítica gastada M^n se oxida en el cátodo (2) para formar la especie electroquímicamente activa M^{n+1} . El electrolito regenerado resultante se transfiere desde el contenedor del catolito (9) mediante la bomba (11), a través del segundo conducto (12B) al contenedor de almacenamiento del catolito (12A). Mientras tanto, los protones en el lado del anolito de la membrana de intercambio de protones (3) se reducen catalíticamente en el ánodo poroso de gas (4) a gas hidrógeno; el hidrógeno se transfiere lejos del ánodo poroso (4) a través del conducto (5) y es comprimido por el compresor (6) antes de almacenarse en el recipiente fuente de gas presurizado (7).

Se apreciará que la especie M^{n+1}/M^n puede ser cualquiera de V^{5+}/V^{4+} , Ce^{4+}/Ce^{3+} , Mn^{3+}/Mn^{2+} , preferiblemente V^{5+}/V^{4+} .

Ejemplos

Ejemplo 1

Se produjo y probó una celda de combustible de vanadio regenerativa de área activa de 25 cm² (RVFC) como se expone a continuación. Los detalles de los componentes particulares utilizados en la celda anterior se detallan a continuación: Las placas de canal de flujo en serpentín se mecanizaron por CNC a partir de un compuesto de polímero altamente conductivo, Electrophen (Bac2) producido deliberadamente para aplicaciones de placas bipolares de celdas de combustible. Las placas terminales de plástico se cortaron de una lámina de PTFE y se intercalaron entre placas de aluminio para garantizar una distribución uniforme de la presión a través de la celda. En todos los experimentos se utilizaron los MEA de clase M-200 HiSPEC^{MR} comercialmente disponibles (celdas de combustible Johnson Matthey) con 25 cm² de área activa catalítica [Johnson Matthey <http://www.jmfuelcells.com/products/meas>]. Para minimizar las pérdidas de iR y proporcionar una buena conductividad eléctrica, se insertaron colectores de corriente de cobre chapados en oro entre las placas de los canales de flujo y del extremo. Finalmente, se colocaron los empaques de goma Viton entre los diferentes componentes de la celda para asegurar que el sistema quedara adecuadamente sellado durante la operación.

Preparación de solución de sulfato de vanadio

Se prepararon soluciones de catolito de vanadio de 0,23 M y 1 M disolviendo cantidades correspondientes de sulfato de vanadilo (Sigma-Aldrich) en ácido sulfúrico concentrado 5 M. Para bombear el catolito de vanadio a través de la celda se usaron una bomba peristáltica de fácil carga Masterflex y un tubo Chem-Durance Masterflex.

Típicamente, las VRB usan concentraciones de vanadio del orden de 1,5 M - 2,0 M. Sin embargo, se eligió una solución de 0,23 M ya que sería suficiente para proporcionar una indicación inicial del rendimiento de las celdas.

5 Usando una concentración más baja también permite tiempos de carga y descarga más cortos a bajas densidades de corriente. Esta solución se usó para todos los experimentos, excepto donde se indique lo contrario.

Ciclo de carga y descarga

Ciclo estándar

10 El siguiente procedimiento detalla las etapas estándar tomadas cuando se realiza un ciclo de carga/descarga. Las velocidades de flujo de vanadio e hidrógeno permanecieron constantes durante todo el procedimiento.

- 15 1. El sistema se descargó a un voltaje objetivo de 0,45 V usando la densidad de corriente a la cual se iba a realizar el ciclo. Si el estado de carga (SOC) del sistema estaba por debajo de este objetivo, el sistema se cargaba a un punto por encima del SOC objetivo y luego se descargaba a 0,45 V.
2. El voltaje del circuito abierto (OCV) del sistema se midió durante 5 minutos.
3. El sistema se cargó a la densidad de corriente deseada hasta que se alcanzó el límite superior de corte de voltaje.
4. La OCV del sistema se midió durante 5 minutos.
- 20 5. El sistema se descargó a la densidad de corriente deseada hasta que se alcanzó el límite inferior de corte de voltaje.
6. La OCV del sistema se midió durante 5 minutos.

Ciclo entre las capacidades establecidas

- 25 1. El sistema se descargó a un voltaje objetivo de 0,45 V usando la densidad de corriente a la cual se iba a realizar el ciclo. Si el SOC del sistema estaba por debajo de este objetivo, el sistema se cargó a un punto por encima del SOC objetivo y luego se descargó a 0,45 V.
- 30 2. El tiempo t (en segundos) requerido para alcanzar la capacidad deseada para una corriente particular se calcula usando la ecuación 1.1.

$$t = \frac{n \cdot F \cdot C \cdot V}{I} = \frac{Q}{3.6 \cdot I} \quad (1.1)$$

35 donde n - número n de electrones, F - número de Faraday, C - concentración de la especie [mol/L], V - volumen total de la solución [L], I - corriente [A], Q - capacidad [mAh]

3. La OCV del sistema se midió durante 5 minutos.
- 40 4. El sistema se cargó a la densidad de corriente deseada durante el tiempo calculado en la etapa 2 o hasta que se alcanzó el límite superior de corte de voltaje.
5. La OCV del sistema se midió durante 5 minutos.
- 45 6. El sistema se descargó a la densidad de corriente deseada durante el tiempo calculado en la etapa 2 o hasta que se alcanzó el límite inferior de corte de voltaje.
7. La OCV del sistema se midió durante 5 minutos.

50 Se seleccionó el corte de voltaje superior de 1,7 V debido al riesgo de corrosión del papel de carbón a tensiones superiores a 1,9 V (Joerissen et al., Journal of Power Sciences, 2004, volumen 127 (1-2), 98-104) y la evolución excesiva de oxígeno debido a la oxidación del agua. El corte de voltaje más bajo de 0,45 V se seleccionó debido a la reducción de los iones V (IV) a iones V (III) a voltajes por debajo de 0,35 V (diagrama de Pourbaix a pH de 0).

55 Prueba del sistema

Ciclo de carga/descarga para V (V)/V (IV) 0,23 M

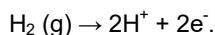
Se realizaron varios ciclos de carga/descarga para analizar el comportamiento del RVFC.

60 La Figura 2 muestra el comportamiento de carga/descarga a una densidad de corriente de 8 mA/cm². El sistema proporciona una curva de carga/descarga suave. El potencial de circuito abierto (OCV) para el sistema de vanadio/hidrógeno se puede calcular a partir de la ecuación de Nernst (Ecuación 1.2).

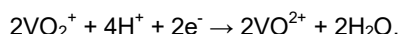
$$E_{\text{celda}} = E_{\text{celda}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{VO}^{2+}]}{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]P_{\text{H}_2}^{0,5}} \quad (1.2)$$

Las reacciones en el modo de suministro de potencia son:

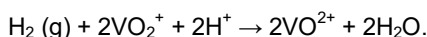
5 Ánodo:



10 Cátodo:



Total:



15

La OCV en el estado cargado para el ciclo en la figura 2 es 1,099 V. Usando la ecuación de Nernst, el porcentaje de especies V (V) sobre especies V (IV) se calculó como 99%. Se esperaría una mayor concentración de especies V (V) en el estado cargado y la OCV alta indicaría un SOC muy alto. La OCV después de la descarga es 0,9213 V que corresponde a una concentración de V (V) del 7%. Se espera una concentración menor de V (V) a medida que se descarga la solución, y la baja concentración indicaría una descarga profunda.

20

Ciclo de carga/descarga para V (V)/V (IV) 0,23 M a diferentes densidades de corriente

25

El sistema se cargó a una capacidad objetivo de 264 mAh, ya que esto representaba una utilización del 36% de la capacidad teórica máxima de 740 mAh. Las velocidades de flujo de hidrógeno y vanadio se mantuvieron a 50 mL/min a lo largo de cada ciclo (Figura 3A). A partir de los resultados, se observó que el sobrepotencial tanto de las etapas de carga como de descarga aumentaba a medida que aumentaba la densidad de corriente. Los sobrepotenciales se deben a las pérdidas asociadas con la resistencia óhmica, la transferencia de carga y los fenómenos de transporte de masa. Al comienzo de cada etapa de carga/descarga, las pérdidas probablemente predominan en los procesos de transferencia de carga, mientras que al final son las limitaciones del transporte masivo las que contribuyen al sobrepotencial.

30

Ciclo de carga/descarga para V (V)/V (IV) 0,23 M a diferentes velocidades de flujo

35

Los parámetros del sistema que afectan la utilización de especies rédox son densidad de corriente, ventana de voltaje y velocidad de flujo del electrolito. Se ha observado que a medida que aumenta la densidad de corriente, la utilización de electrolito disminuye. La densidad de corriente también determina la potencia operativa del sistema.

40

Existe una compensación entre la utilización de electrolitos y la producción de potencia. El efecto de la velocidad de flujo de vanadio sobre la utilización de la capacidad se estudió a una densidad de corriente de 14 mA/cm² (Figura 3B). Se eligió el punto de máxima potencia al 75% del SOC, ya que se supone que es un buen punto representativo para el sistema.

45

A una velocidad de flujo de vanadio de 50 mL/min, el sistema tenía una utilización de la capacidad del 16,2% (véase la tabla 1).

50

La disminución de la velocidad de flujo a 30 mL/min dio como resultado una disminución en la utilización de la capacidad hasta el 9,5%. Sin embargo, aumentar la velocidad de flujo a 70 mL/min dio como resultado un aumento en la utilización de la capacidad al 31,6%. Una disminución del 40% en la velocidad de flujo produjo una disminución del 41% en la utilización, mientras que un aumento del 40% produjo un aumento del 95% en la utilización. Esto muestra la importancia del transporte de masa y las pérdidas por polarización de concentración en el sistema. Al aumentar aún más la velocidad de flujo a 100 mL/min, se incrementó marginalmente la utilización de la capacidad al 32,7% y se lograron eficiencias más altas.

55

Tabla 1: Utilización de la capacidad para una amplia gama de velocidades de flujo de vanadio

Número del ciclo [-]	Utilización de la capacidad [%]
1 - 30 mL/min	9,5
2 y 3 - 50 mL/min	16,2
4 - 70 mL/min	31,6
5 - 100 mL/min	32,8

Densidad de potencia para V (V)/V (IV) 0,23 M a una velocidad de flujo de 50 mL/min

Se midió una curva de potencia para el sistema a una velocidad de flujo de vanadio de 50 mL/min y en tres estados de carga (SOC) (Figura 4A). Para un SOC del 75%, el sistema alcanzó un punto de potencia máxima de 7,7 mW/cm² a una densidad de corriente de 14 mA/cm².

Densidad de potencia para V (V)/V (IV) 0,23 M a una velocidad de flujo de 100 mL/min

La curva de potencia se midió para una velocidad de flujo de 100 mL/min y para tres SOC diferentes (Figura 4B). Al 100% de SOC, se alcanzó un punto de potencia máximo de 13,3 mW/cm² a una densidad de corriente de 24 mA/cm². A un SOC del 75%, la potencia máxima alcanzada era de 10,7 mW/cm² a una densidad de corriente de 21 mA/cm². Esto representa un aumento del 39% en la potencia máxima en comparación con la potencia alcanzada a una velocidad de flujo de 50 mL/min. Operar a una tasa de flujo de vanadio más alta mejora el rendimiento del sistema al reducir la limitación del transporte de masa y aumentar la utilización de la capacidad.

Densidad de potencia para V (V)/V (IV) 1,0 M a una velocidad de flujo de 100 mL/min

La concentración de vanadio se aumentó de 0,23 M a 1,0 M con el fin de investigar el efecto del aumento de la concentración de vanadio, una consideración importante para los sistemas a gran escala. Un sistema típico de VRB a gran escala tendría una concentración de vanadio de 1,5 - 2,0 M. La solubilidad y la precipitación de V⁵⁺ se convierten en un problema a concentraciones superiores a 2,0 M. Se eligió una solución de 1,0 M ya que es un aumento sustancial en la concentración del sistema original y la acercó a la concentración de 1,5 M que se usaría a gran escala.

La curva de potencia para el sistema de 1,0 M se midió a una velocidad de flujo de vanadio de 100 mL/min y a SOC de 100%, 75% y 50% (Figura 5). La potencia máxima alcanzada al 100% de SOC fue de 54,3 mW/cm² a una densidad de corriente de 84 mA/cm². El punto de potencia máxima para un SOC del 75% también estaba en una densidad de corriente de 84 mA/cm² con una potencia específica de 48,4 mW/cm². Si el punto de potencia máximo determinado al 75% de SOC para el sistema de 0,23 M se amplía linealmente a 1,0 M, se lograría una potencia de 46,5 mW/cm² a una densidad de corriente de 91 mA/cm². Esto indica una relación notablemente lineal entre la potencia máxima y la concentración de vanadio. En este trabajo, se ha descubierto que nuestro RVFC no optimizado ha demostrado una densidad de potencia sorprendentemente alta en comparación con la tecnología VRB comercial actual. Por ejemplo, la densidad de potencia de descarga del sistema VRB común con solución de vanadio 2 M y el voltaje de trabajo promedio de 1,3 V es de alrededor de 65 mW/cm² (Rychcik, M. y Skyllas-Kazacos, M., Journal of Power Sources, 1988, Vol. 22, 56-67) o 32 mW/cm² para una solución de vanadio 1 M que es un 40% menor que la de nuestro RVFC no optimizado. Este resultado refuerza aún más el potencial de un sistema RVFC optimizado en términos de potencia de salida en comparación con los sistemas de vanadio de vanguardia actuales.

Se alcanzó una eficiencia energética del 30,9% para el sistema 1,0 M, cuando se operó a una densidad de corriente de 72 mA/cm² (justo por debajo del punto de potencia máxima) y una velocidad de flujo de vanadio de 100 mL/min. Esto se compara con una eficiencia energética del 33,5% para el sistema de 0,23 M en condiciones similares (Tabla 2). La solución de 1,0 M tiene una eficiencia energética global más baja principalmente debido a su menor eficiencia de voltaje; sin embargo, logra una mayor eficiencia coulombica.

Tabla 2: Comparación de eficiencias para los sistemas de 0,23 M y 1,0 M.

Concentración de vanadio [M]	Culombica [%]	Voltaje de eficacia [%]	Energía [%]
0,23 M	74,2	45,1	33,5
1,0 M	86,2	35,9	30,9

Ejemplo 2

En un intento por mejorar el rendimiento de la celda de combustible regenerativa de hidrógeno/vanadio expuesta en el Ejemplo 1, se reemplazó el HiSPEC M-200 Clase MEA por GDL comercial (disponible de Johnson Matthey, véase <http://www.alfa.com/en/GP100w.pgm?DSSTK=045357>) con una carga de Pt de 0,5 mg/cm² para el lado del hidrógeno, una membrana NAFION 117, y dos papeles de carbón Toray tal como se recibieron (sin tratar) para el lado de vanadio (disponible de Johnson Matthey, véase <http://www.alfa.com/en/GP100w.pgm?DSSTK=045356>). El rendimiento del sistema con dos papeles de carbón no tratados se muestra en la Figura 6.

Con un caudal de 100 mL/min, la celda de combustible regenerativa alcanzó una densidad de potencia máxima de 106,7 mW/cm², casi el doble de la densidad de potencia máxima para la versión anterior (54,3 mW/cm²). Aumentar el caudal a 150 y 200 mL/min solo mejoró ligeramente el rendimiento (113 y 114 mW/cm² respectivamente), lo que indica que el transporte de masa no fue un contribuyente significativo a la pérdida de voltaje en estas condiciones.

5 La Figura 7 demuestra las características de carga/descarga de la celda de combustible regenerativa de hidrógeno/vanadio del Ejemplo 2. En comparación con el rendimiento de la celda con la configuración MEA comercial (Ejemplo 1), se mejoraron las eficiencias y la utilización de la solución de vanadio 1 M fue más alta. La eficiencia del voltaje fue del 69%. La eficiencia culómbica fue del 87%. La energía o la eficiencia general fue del 60%. La utilización de la capacidad fue del 70% (la capacidad inicial de la solución de 1 M fue de 3.127 mAh, la capacidad de descarga fue de 2.190 mAh).

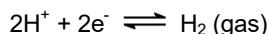
10 La mejora parece haberse logrado debido a dos factores principales: no se usaron papeles de carbón tratados con PTFE, por lo que se mejoró la humectabilidad de los electrodos de carbono. Además, el uso de dos papeles de carbón en lugar de uno aumentó el volumen total de reacción rédox electroquímica a granel para el vanadio.

REIVINDICACIONES

1. Una célula de combustible regenerativa capaz de operar en un modo de suministro de potencia en la que genera energía eléctrica mediante la reacción de especies electroquímicamente activas en un ánodo y un cátodo y en un modo de almacenamiento de energía en el que consume potencia eléctrica para generar dicha especie electroquímicamente activa, comprendiendo la celda:

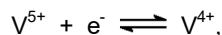
- un ánodo de gas hidrógeno reversible, en un compartimento anódico;
- un cátodo reversible en un compartimento catódico;
- una membrana que separa el compartimento del ánodo del compartimento del cátodo, cuya membrana es capaz de pasar protones selectivamente;
- conductos configurados para suministrar especies electroquímicamente activas al ánodo y al cátodo en dicho modo de suministro de potencia, y para llevar especies electroquímicamente activas generadas lejos del ánodo y lejos del cátodo en dicho modo de almacenamiento de energía,

donde la reacción rédox en el ánodo es:

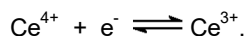


y la reacción rédox en el cátodo es una seleccionada de:

(i)

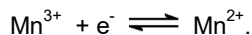


(ii)

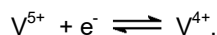


y

(iii)



2. La celda de combustible regenerativa de la reivindicación 1, en la que la reacción rédox en el cátodo es:



3. La celda de combustible regenerativa de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que incluye al menos un recipiente configurado para contener el catolito líquido que contiene la especie electroquímicamente activa catódica, cuyo primer recipiente está conectado, en el modo de suministro de potencia, al compartimento de catolito para suministrar catolito líquido que contiene la especie electroquímicamente activa en el compartimento del catolito.

4. La celda de combustible regenerativa de la reivindicación 3, en la que al menos un recipiente está conectado, en el modo de almacenamiento de energía, al compartimento del catolito para recibir el catolito que contiene la especie electroquímicamente activa generada desde el compartimento del catolito.

5. La celda de combustible regenerativa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que incluye al menos un recipiente configurado para contener el catolito líquido que contiene especies electroquímicamente activas gastadas, cuyo segundo recipiente está conectado, en el modo de suministro de potencia, a un conducto para recibir el catolito que contiene especies electroquímicamente activas agotadas del compartimento del catolito.

6. La celda de combustible regenerativa de la reivindicación 5, en la que dicho al menos un recipiente está conectado, en el modo de almacenamiento de energía, a un conducto para suministrar al catolito que contiene especies electroquímicamente activas gastadas al compartimento del catolito.

7. La celda de combustible regenerativo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que incluye un recipiente fuente de gas presurizado configurado para contener hidrógeno, cuya fuente de gas se puede conectar, en el modo de suministro de potencia, al ánodo.

8. La celda de combustible regenerativa de la reivindicación 7, en la que el recipiente fuente de gas presurizado se puede conectar, en el modo de almacenamiento de energía, al ánodo para recibir el hidrógeno generado en el modo de almacenamiento de energía.

5 9. La celda de combustible regenerativa de la reivindicación 8, que incluye al menos un compresor configurado para presurizar el hidrógeno generado en el ánodo en el modo de almacenamiento de energía para almacenamiento en el recipiente fuente de gas presurizado, y opcionalmente también un generador de expansión de hidrógeno para suministrar electricidad como resultado de la expansión del gas comprimido.

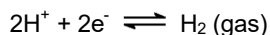
10 10. La celda de combustible regenerativa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la membrana es una membrana de intercambio de protones.

15 11. La celda de combustible regenerativa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la membrana es porosa a iones de hidrógeno y a iones hidrógeno solvatados.

12. Un método para operar una celda de combustible regenerativa en a) un modo de suministro de potencia en el que genera energía eléctrica mediante la reacción de especies electroquímicamente activas en un ánodo y en un cátodo y b) en un modo de almacenamiento de energía en el que consume energía eléctrica para generar dicha especie electroquímicamente activa, comprendiendo la célula:

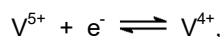
- un ánodo de gas hidrógeno reversible, en un compartimento anódico;
- un cátodo reversible en un compartimento catódico;
- una membrana que separa el compartimento del ánodo del compartimento del cátodo, cuya membrana es capaz de pasar protones selectivamente;

25 y en donde el método comprende, en dicho modo de suministro de energía, transportar especies electroquímicamente activas al ánodo y al cátodo y, en un modo de almacenamiento de energía, transportar las especies electroquímicamente activas generadas lejos del ánodo y lejos del cátodo en donde la reacción rédox en el ánodo es:



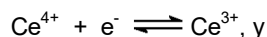
35 y la reacción rédox en el cátodo se selecciona de:

(i)



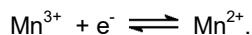
40

(ii)

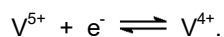


45

(iii)



50 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la reacción rédox en el cátodo es:



14. El método de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que la celda de combustible regenerativa es como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

55

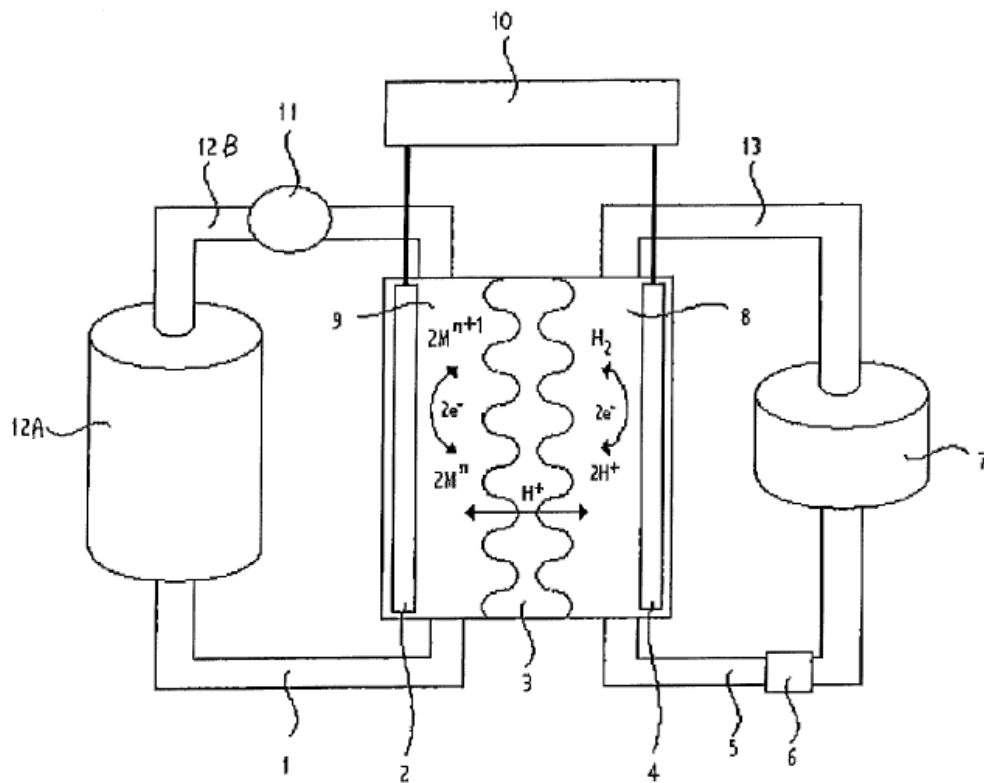


Figura 1

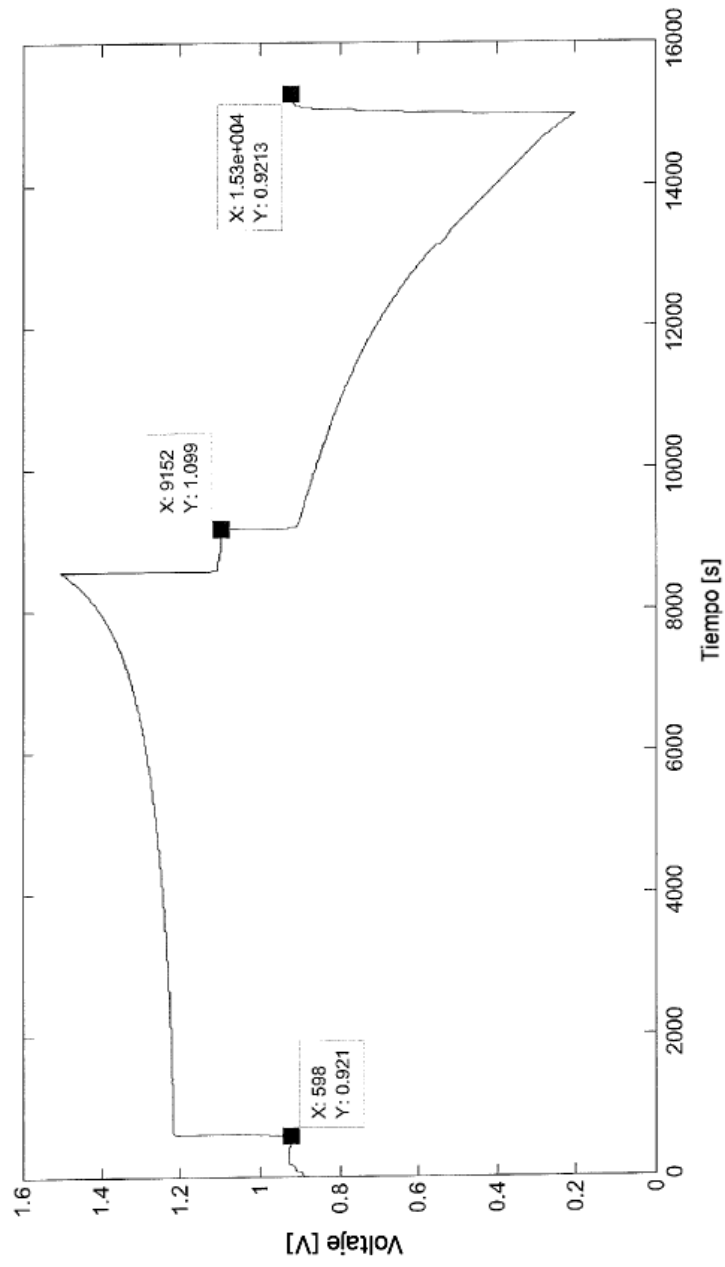


Figura 2

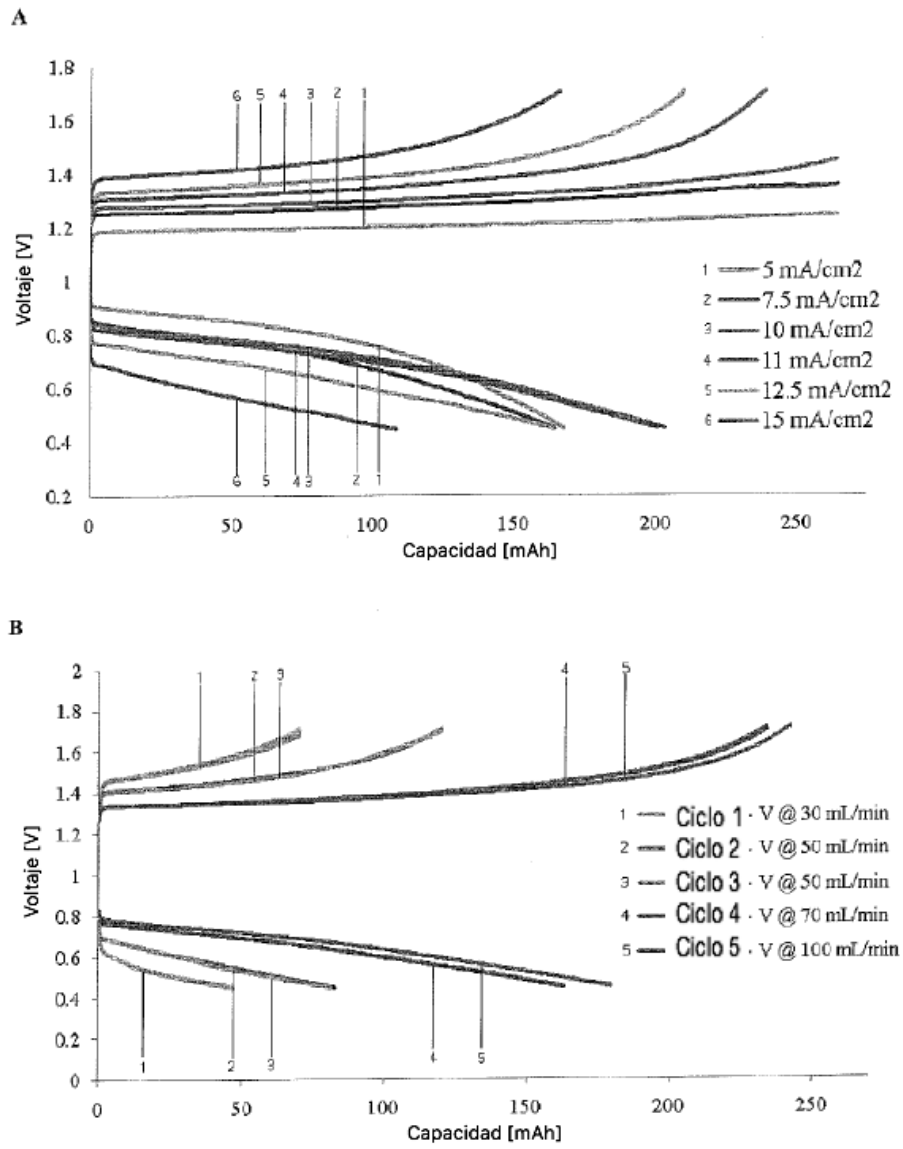


Figura 3

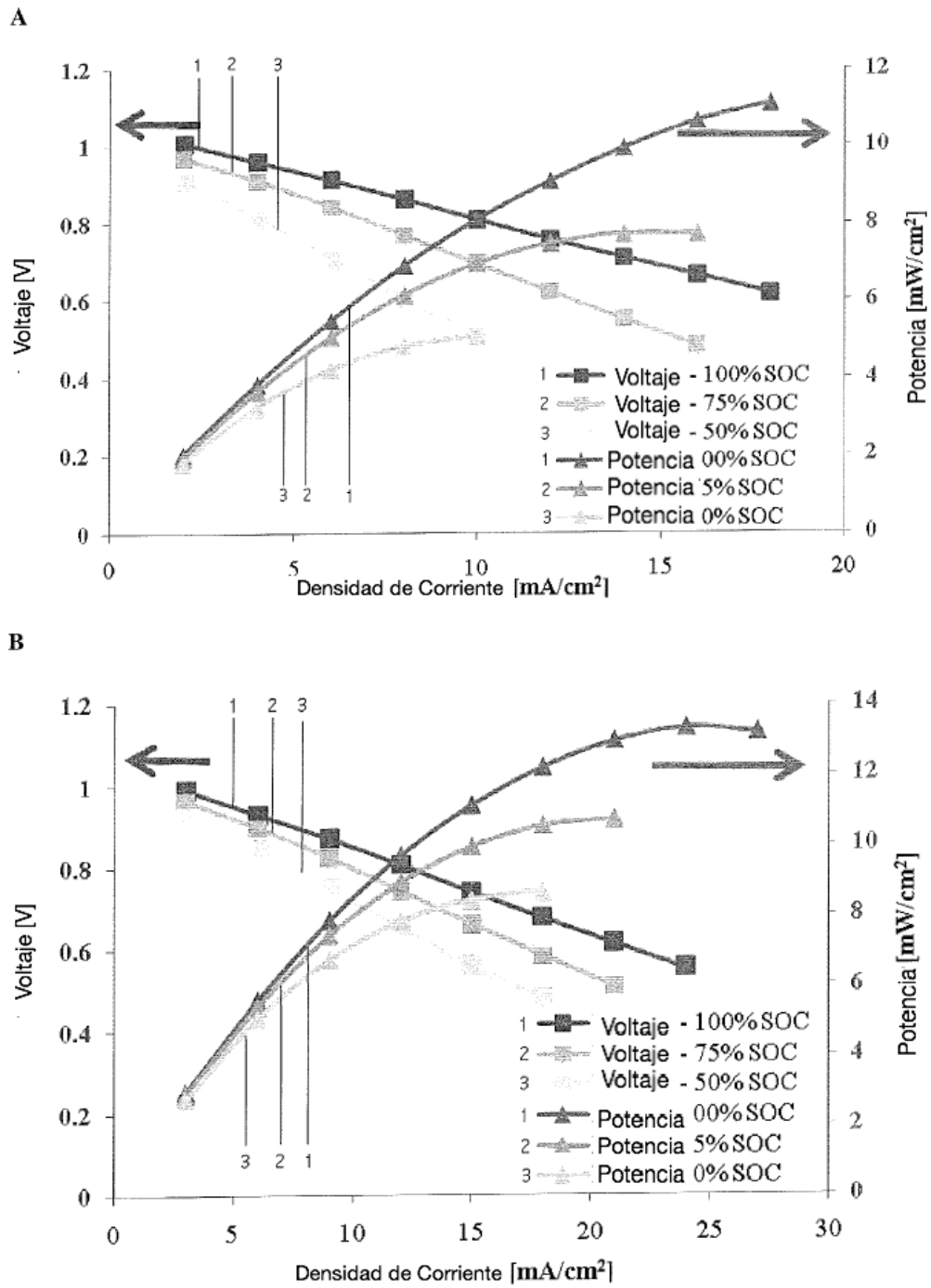


Figura 4

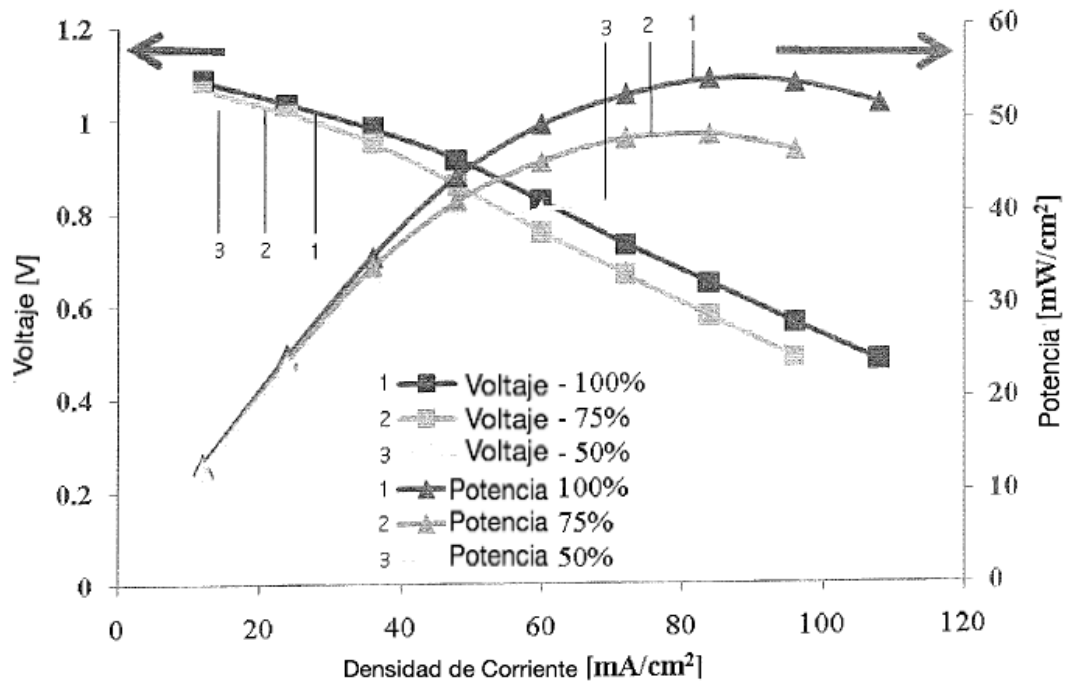


Figura 5

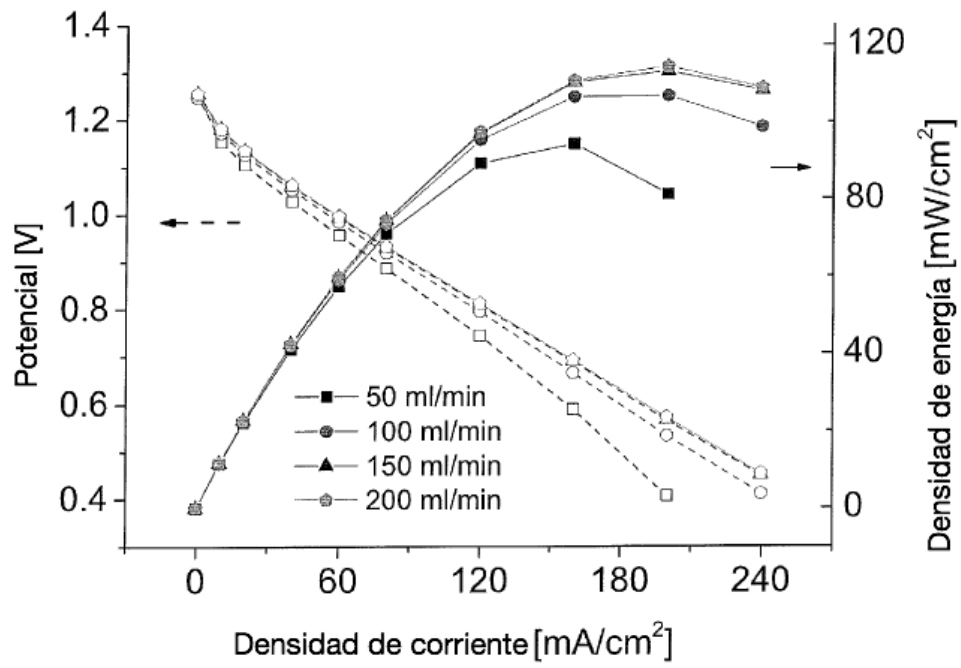


Figura 6

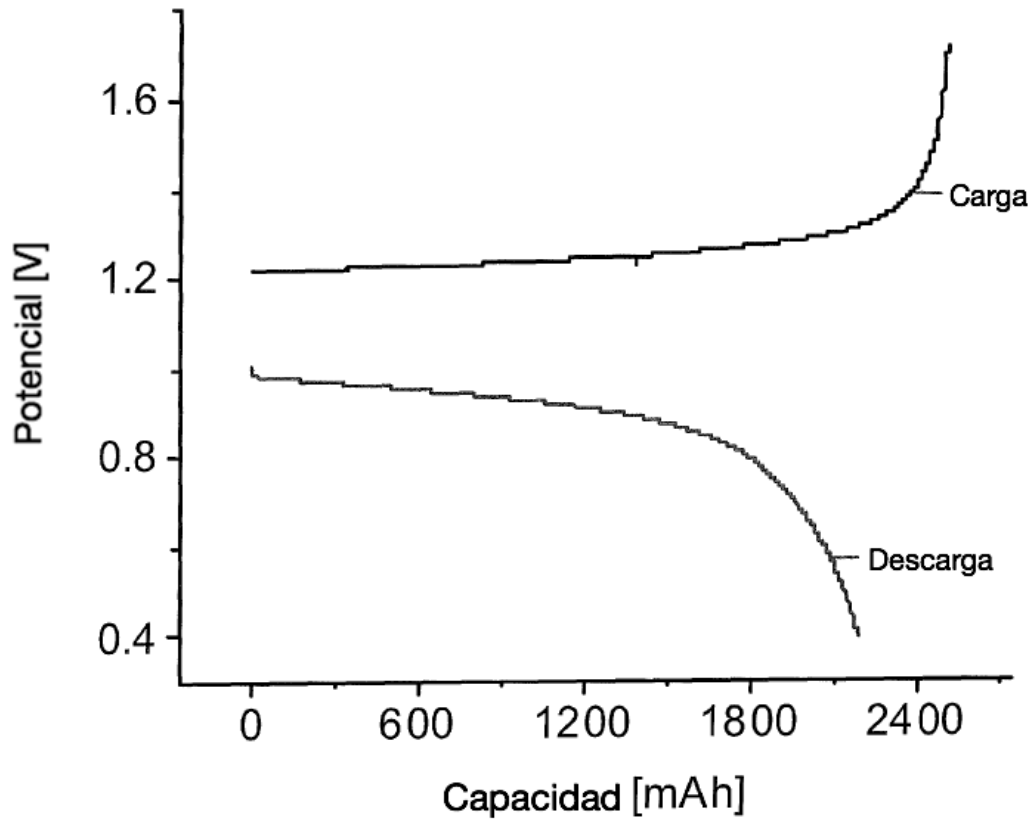


Figura 7