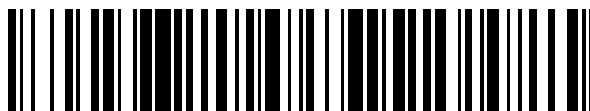


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 360**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 10/28</b>	(2006.01) <b>H01M 4/86</b>	(2006.01)
<b>H01M 2/10</b>	(2006.01)	
<b>H01M 2/16</b>	(2006.01)	
<b>H01M 2/18</b>	(2006.01)	
<b>H01M 2/30</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/24</b>	(2006.01)	
<b>H01M 12/08</b>	(2006.01)	
<b>H01M 10/34</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/90</b>	(2006.01)	
<b>H01M 8/18</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2012 PCT/JP2012/082849**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13145468**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12873422 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2833469**

54 Título: **Pila de combustible reversible y sistema de pila de combustible reversible**

30 Prioridad:

**30.03.2012 JP 2012083294**

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

**26.09.2018**

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF TOKYO (50.0%)**  
**3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-ku**  
**Tokyo 113-8654, JP y**  
**EXERGY POWER SYSTEMS, INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**TSUTSUMI, ATSUSHI y**  
**TSUTSUMI, KADUO**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 683 360 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

Pila de combustible reversible y sistema de pila de combustible reversible

### 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una pila de combustible reversible capaz de almacenar energía eléctrica en el momento de la carga como energía química y de utilizar la energía química almacenada mediante reconversión en energía eléctrica. La presente invención también se refiere a un sistema de pila de combustible reversible, a un módulo de pila de combustible reversible y un banco de pilas de combustible reversibles que incluyen cada uno la pila de combustible reversible.

### Técnica anterior

15 Las baterías secundarias y las pilas de combustible son fuentes de energía limpias de alta eficiencia. En los últimos años, vehículos eléctricos, vehículos de pila de combustible y trenes equipados con tales baterías secundarias y pilas de combustible como fuentes de alimentación han estado en desarrollo en todo el mundo.

Se ha prestado atención a una pila de combustible como fuente de alimentación que tiene alta eficiencia de conversión de energía y una carga medioambiental pequeña. Una pila de combustible es incapaz de acumular energía eléctrica. Sin embargo, es posible construir un sistema de almacenamiento de energía determinado combinando una pila de combustible con, por ejemplo, un aparato de producción de hidrógeno para producir hidrógeno mediante electrólisis de agua. Un sistema de almacenamiento de energía de este tipo se denomina pila de combustible reversible (véanse el documento de patente 1 y el documento de patente 2). La pila de combustible reversible construida combinando la pila de combustible con el electrolizador de agua realiza electrólisis del agua, que es una reacción inversa de generación de energía, usando energía natural o energía eléctrica nocturna, mientras que la pila de combustible reversible no está generando energía eléctrica. Por tanto, este sistema de generación de energía produce combustible para su propio uso.

30 Por otro lado, se ha usado una batería secundaria como fuente de alimentación para un dispositivo eléctrico o electrónico que requiere una gran descarga de corriente, tal como una herramienta eléctrica. En los últimos años, particularmente, se ha prestado atención a una batería secundaria de níquel - hidruro metálico y una batería secundaria de iones de litio como batería para un vehículo híbrido que va a accionarse mediante un motor y la batería.

35 Una batería secundaria típica se carga con energía eléctrica, almacenando de ese modo electricidad. El documento de patente 3 divulga una batería secundaria que puede recargarse con gas. Además, el documento de patente 4 divulga un nuevo tipo de pila de combustible que es una combinación de una pila de combustible y una batería secundaria y contiene hidróxido de manganeso como material activo de electrodo positivo y una aleación de almacenamiento de hidrógeno como material activo de electrodo negativo. Puede encontrarse técnica anterior relacionada adicional en el documento de Choi B. *et al.*: "Development of NiMH-based Fuel Cell/Battery (FCB) system: Characterization of Ni(OH)<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> positive electrode for FCB", Journal of Power Sources 194 (2009) 1150-1155. En dicho documento se investigó el rendimiento de un electrodo positivo de FCB compuesto por una mezcla de hidróxido de níquel y una pequeña cantidad de dióxido de manganeso.

### 45 Lista de referencias

Bibliografía de patentes

50 Documento de patente 1: JP 2002-348694 A

Documento de patente 2: JP 2005-65398 A

55 Documento de patente 3: JP 2010-15729 A

Documento de patente 4: JP 2010-15783 A

### Sumario de la invención

60 La presente invención se define mediante las reivindicaciones adjuntas. Las reivindicaciones dependientes describen características opcionales y realizaciones preferidas.

### Problema técnico

65 Una batería secundaria es capaz de almacenar energía eléctrica. Sin embargo, la cantidad de un material activo de electrodo negativo y la cantidad de un material activo de electrodo positivo dependen del volumen de la batería. Por

tanto, la capacidad eléctrica de la batería es limitada. Además, es difícil potenciar considerablemente la densidad energética de la batería secundaria.

Por otro lado, una pila de combustible genera (descarga) energía eléctrica usando gas hidrógeno o gas oxígeno que va a suministrarse desde el exterior. A diferencia de una batería secundaria, por tanto, una pila de combustible no tiene problema en cuanto a la limitación en la densidad energética. Con el fin de usar una pila de combustible, normalmente existe la necesidad de proporcionar aparatos o elementos para suministrar gas hidrógeno y gas oxígeno a partes de electrodo. Además, una pila de combustible es inferior a una batería secundaria en la capacidad para seguir un cambio de carga. Por tanto, es difícil usar una pila de combustible únicamente como fuente de alimentación para un aparato que requiere un cambio de carga grande, tal como un vehículo.

Además, el gas que va a producirse por un aparato de producción de hidrógeno (véase, por ejemplo, el documento de patente 1) es gas de oxihidrógeno en el que la razón entre hidrógeno y oxígeno es de 2 : 1. Por tanto, existe la necesidad de garantizar la seguridad con cuidado.

Una "batería de pila de combustible" divulgada en el documento de patente 4 contiene hidróxido de manganeso como material activo de electrodo positivo. Por tanto, tetraóxido de trimanganeso que no contribuye a las reacciones de carga y descarga se genera mediante repeticiones de carga y descarga. Por consiguiente, esta pila de combustible tiene un problema de característica de vida útil escasa.

Una batería primaria de cinc-manganeso se ha conocido ampliamente como una batería basada en disolución acuosa que incluye un electrodo positivo compuesto por dióxido de manganeso. Se usa una batería de cinc-manganeso como batería primaria exclusivamente, y no se usa como batería secundaria. Los motivos para ello se mencionan a continuación. En un electrodo positivo de una batería de manganeso, el dióxido de manganeso  $MnO_2$  cambia a oxihidróxido de manganeso  $MnOOH$ , y luego cambia a hidróxido de manganeso  $Mn(OH)_2$  durante la descarga. En el presente documento, cuando la descarga continúa hasta que se genera hidróxido de manganeso, se genera de manera desventajosa tetraóxido de trimanganeso  $Mn_3O_4$  generado para inhibir la recarga del electrodo positivo. Dicho de otro modo, existe un problema en el que una sustancia irreversible que va a generarse en el electrodo positivo, es decir, tetraóxido de trimanganeso, aumenta por repeticiones de descarga (oxihidróxido de manganeso  $\rightarrow$  hidróxido de manganeso) y carga (hidróxido de manganeso  $\rightarrow$  oxihidróxido de manganeso).

El tetraóxido de trimanganeso tiene la característica de conductividad eléctrica baja. La conductividad eléctrica baja provoca la siguiente desventaja. Es decir, se vuelve difícil que la batería se cargue de manera satisfactoria puesto que se necesita mucho tiempo para la carga. Además, la batería que es de conductividad eléctrica baja se vuelve también deficiente en la eficiencia de carga. Por consiguiente, cuando aumenta el tetraóxido de trimanganeso, una pila de combustible se degrada en rendimiento, y finalmente se vuelve inutilizable. Por estos motivos, se usa dióxido de manganeso para una batería primaria exclusivamente, pero ya no se usa como material activo de electrodo positivo para una batería secundaria.

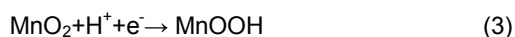
La presente invención se ha ideado teniendo en cuenta los aspectos descritos anteriormente, y un objeto de la misma es proporcionar una pila de combustible reversible que sea de alta densidad energética, excelente en la capacidad de seguimiento de carga y excelente también en la característica de vida útil.

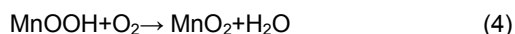
### Solución al problema

Con el fin de solucionar los problemas descritos anteriormente, los inventores han realizado estudios con empeño y han completado una pila de combustible reversible según la presente invención.

La pila de combustible reversible según la presente invención (denominada en lo sucesivo esta pila de combustible) se define por la reivindicación 1. Incluye un electrodo positivo que contiene dióxido de manganeso, un electrodo negativo que contiene un material de almacenamiento de hidrógeno, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, comprendiendo la pila de combustible reversible además: una cámara de almacenamiento de hidrógeno para almacenar hidrógeno generado a partir del electrodo negativo mediante electrólisis del electrolito; y una cámara de almacenamiento de oxígeno para almacenar oxígeno generado a partir del electrodo positivo mediante la electrólisis del electrolito, donde el oxígeno es el oxígeno disuelto en el electrolito.

En esta pila de combustible, las reacciones de descarga en los electrodos negativo y positivo pueden representarse mediante las fórmulas (1) y (3), respectivamente, y las reacciones de carga en los electrodos negativo y positivo pueden representarse mediante las fórmulas (2) y (4), respectivamente.





En las fórmulas (1) y (2), M representa un material de almacenamiento de hidrógeno.

5 Tal como se muestra en las fórmulas (2) y (4) que representan cada una el proceso de carga de esta pila de combustible, el electrodo negativo y el electrodo positivo se cargan químicamente con hidrógeno y oxígeno, respectivamente.

10 Tal como se muestra en las fórmulas de reacción (3) y (4), el material activo de electrodo positivo vuelve a ser dióxido de manganeso y cambia a oxihidróxido de manganeso durante la carga y descarga repetidamente.

15 Cuando la descarga continúa hasta que el dióxido de manganeso cambia a hidróxido de manganeso, se genera desventajosamente tetraóxido de trimanganeso. Por tanto, los inventores han considerado lo siguiente. Es decir, si la descarga no continúa hasta que el dióxido de manganeso cambia a hidróxido de manganeso, no se genera tetraóxido de trimanganeso, de modo que el electrodo positivo no se degrada. Además, los inventores han demostrado esta consideración mediante un experimento. Este experimento se describe a continuación.

20 Los inventores examinaron mediante experimento la transición de una característica de ciclo de carga y descarga de dióxido de manganeso sensible a la profundidad de una reacción de descarga. Las figuras 13A y 13B ilustran los resultados del experimento. En las figuras 13A y 13B, el eje vertical indica un potencial de un electrodo, y el eje horizontal indica la cantidad de descarga. Las curvas de descarga ilustradas en la figura 13A se obtienen cuando la carga y descarga en una reacción de un electrón se repiten 30 veces. Las curvas de descarga ilustradas en la figura 13B se obtienen cuando la carga y descarga en una reacción de dos electrones se repiten 30 veces. Tal como se ilustra en la figura 13A, las curvas de descarga apenas difieren unas de otras incluso cuando se repiten la carga y descarga. Por otro lado, tal como se ilustra en la figura 13B, la cantidad de descarga disminuye a medida que se repiten la carga y descarga. En el presente documento, la reacción de un electrón se refiere a una reacción de descarga en la que el dióxido de manganeso cambia a oxihidróxido de manganeso. La reacción de dos electrones se refiere a una reacción de descarga en la que el dióxido de manganeso cambia a oxihidróxido de manganeso, y después cambia a hidróxido de manganeso. Es evidente a partir de los resultados del experimento ilustrado en las figuras 13A y 13B que la característica de descarga permanece de manera casi homogénea siempre y cuando la reacción de descarga sea la reacción de un electrón. Es también evidente que cuando se produce la reacción de dos electrones, la característica de descarga se deteriora gradualmente mientras se repiten la carga y descarga. Por tanto, es evidente que el electrodo se degrada gradualmente.

35 Con el fin de buscar la causa de esta degradación, los inventores llevaron a cabo una medición de XRD en el electrodo tras la carga y descarga. La figura 14 ilustra resultados de esta medición. Tal como se ilustra en una gráfica (a) de la figura 14, cuando se repiten la carga y descarga en la reacción de un electrón, apenas se halla un nuevo pico excepto un pico correspondiente a una estructura cristalina del electrodo antes del experimento. En comparación, la gráfica (s) de la figura 14 ilustra resultados de la medición llevada a cabo en el electrodo antes del experimento. Sin embargo, tal como se ilustra en la gráfica (b) de la figura 14, cuando se repiten la carga y descarga en la reacción de dos electrones, apenas se halla un pico de característica derivado de dióxido de manganeso, pero se halla un pico derivado de tetraóxido de trimanganeso. A partir de este resultado es evidente que es posible restringir la generación de tetraóxido de trimanganeso deteniendo la descarga en la fase en la que el dióxido de manganeso cambia a oxihidróxido de manganeso.

45 Incluso cuando el dióxido de manganeso se somete a hidroxilación por la descarga, el contacto del electrodo con oxígeno permite un retorno a dióxido de manganeso. Por tanto, el dióxido de manganeso no cambia a hidróxido de manganeso, de modo que no se genera tetraóxido de trimanganeso irreversible. Es decir, los inventores han tenido éxito al usar dióxido de manganeso como material para el electrodo positivo de tal manera que el electrodo positivo se carga entrando en contacto con oxígeno en la fase de hidroxilación de dióxido de manganeso.

Las figuras 15A y 15B ilustran resultados del experimento que indican que el electrodo positivo puede cargarse mientras que se pone en contacto con gas oxígeno.

55 Tal como se ilustra en las figuras 15A y 15B, con relación a una media batería configurada con un electrodo positivo compuesto por oxihidróxido de manganeso, un electrodo de referencia compuesto por plata (Ag) y un electrolito alcalino, se representa gráficamente con relación al tiempo el cambio de potencial en el electrodo positivo en el momento en el que se realiza la carga y descarga con gas oxígeno presurizado suministrado a la batería. En las figuras 15A y 15B, el eje vertical indica el potencial (V frente a Ag/AgCl) del electrodo positivo, y el eje horizontal indica el tiempo transcurrido (minutos). En la media batería que incluye el electrodo positivo compuesto por dióxido de manganeso y el electrodo de referencia compuesto por plata, el potencial de punto de corte en el momento en el que el dióxido de manganeso en el electrodo positivo cambia a oxihidróxido de manganeso por descarga es de -0,5 V. A partir de las figuras 15A y 15B es evidente que el dióxido de manganeso en el electrodo positivo cambia a oxihidróxido de manganeso puesto que el potencial en el electrodo positivo es de -0,5 V antes de la carga (en un instante de tiempo cero).

En la figura 15A, (i) indica una gráfica que ilustra un potencial en el electrodo de referencia después de suministrarse gas oxígeno presurizado al electrodo positivo. En la figura 15A, (ii) indica una gráfica en un caso en el que el suministro de gas oxígeno se detiene y después se realiza la descarga en 0,2 C. Tal como se ilustra en la figura 15A, en un caso en el que el electrodo positivo se pone en contacto con gas oxígeno (la línea continua), el electrodo positivo se carga casi totalmente tras un lapso de 60 minutos, y después se descarga en 0,2 C. Por otro lado, en un caso en el que el electrodo positivo no se pone en contacto con gas oxígeno (la línea discontinua), el electrodo positivo apenas se carga. Por tanto, se confirmó que se produce una reacción de cátodo de pila de combustible (reacción de oxidación-reducción) mediante gas oxígeno y que se produce una descarga mediante una reacción de batería secundaria tras la interrupción de gas oxígeno. La figura 15B ilustra un estado de carga usando gas oxígeno, en el estado descargado en 0,2 C. A partir de esta figura es evidente que puede realizarse una carga usando gas oxígeno incluso durante la descarga. A partir de los resultados del experimento ilustrado en las figuras 15A y 15B se confirmó que el electrodo positivo puede cargarse mediante el suministro de gas oxígeno al electrodo positivo.

En la pila de combustible según la presente invención, la cantidad de oxígeno que se disuelve en el electrolito es de 0,02 a 24 g/L. Además, en la pila de combustible según la presente invención, la presión del electrolito es de 0,2 MPa a 278 MPa.

Cuando la presión del electrolito no es superior a 0,2 MPa, el electrodo positivo no puede cargarse satisfactoriamente con oxígeno que se disuelve en el electrolito. Además, cuando la presión del electrolito no es inferior a 278 MPa, es difícil que se produzca la separación en oxígeno e hidrógeno mediante electrólisis. Preferiblemente, la presión del electrolito es de 0,95 MPa a 100 MPa. Cuando la presión no es superior a 1 MPa, la pila de combustible puede manejarse fácilmente puesto que no hay necesidad de usar un recipiente a alta presión. Cuando la presión no es inferior a 100 MPa, el cuerpo principal de la pila de combustible debe configurarse con un recipiente a presión ultraalta. Preferiblemente, la cantidad de oxígeno que se disuelve en el electrolito es de 0,08 a 8,6 g/L.

Según esta configuración, el dióxido de manganeso en el electrodo positivo cambia temporalmente a oxihidróxido de manganeso mediante descarga. Sin embargo, el electrodo positivo se carga con oxígeno que se disuelve en el electrolito, de modo que el oxihidróxido de manganeso vuelve a ser dióxido de manganeso. Por consiguiente, el electrodo positivo no se descarga a un grado tal que el dióxido de manganeso cambiado a oxihidróxido de manganeso cambia además a una sustancia diferente. Mediante la carga y descarga, el material activo del electrodo positivo cambia entre dióxido de manganeso y oxihidróxido de manganeso. Por tanto, no se genera tetraóxido de trimanganeso que no contribuye a la carga y descarga. Además, dado que no se genera tetraóxido de trimanganeso, también se restringe la reducción en la conductividad eléctrica.

En la pila de combustible según la presente invención, cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo es un electrodo para generación de energía y es también un electrodo para electrólisis del electrolito usando corriente eléctrica alimentada desde el exterior.

Según esta configuración, cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo contiene un material activo. Por tanto, esta pila de combustible sirve como batería. Dicho de otro modo, esta pila de combustible puede generar energía eléctrica sin suministro de gas y puede cargarse con corriente eléctrica. En esta pila de combustible, cuando se alimenta adicionalmente corriente eléctrica a esta pila de combustible en el estado totalmente cargado, el electrolito experimenta disociación del agua. Por tanto, se genera hidrógeno y oxígeno a partir de los respectivos electrodos.

Según esta configuración, cuando los electrodos en el estado totalmente cargado se cargan adicionalmente con corriente eléctrica, se genera hidrógeno a partir del material activo del electrodo negativo mediante la electrólisis del agua (en lo sucesivo, denominada simplemente electrólisis). Este hidrógeno puede almacenarse en la cámara de almacenamiento de hidrógeno. Además, el oxígeno generado a partir del electrodo positivo se disuelve en el electrolito. Por tanto, este oxígeno puede almacenarse como electrolito con oxígeno disuelto en la cámara de almacenamiento de oxígeno. Además, el electrodo positivo y el electrodo negativo sirven no sólo como electrodos para generar energía eléctrica usando oxígeno e hidrógeno como combustible, respectivamente, sino también como electrodos para disociación del agua. Además, el hidrógeno y oxígeno generados a partir del electrodo negativo y el electrodo positivo mediante electrólisis pueden almacenarse en las cámaras de almacenamiento respectivas de manera independiente entre sí sin contacto ni reacción entre las mismas.

Puede utilizarse hidrógeno almacenado en la cámara de almacenamiento de hidrógeno y oxígeno almacenado en la cámara de almacenamiento de oxígeno por reconversión en energía eléctrica en el momento de la descarga de la pila. Particularmente, el oxígeno generado a partir del electrodo positivo se disuelve en el electrolito y no se almacena en estado gaseoso. Esto mejora la seguridad sobre el manejo de oxígeno. En el momento de la descarga, la pila sirve como batería secundaria, de modo que puede extraerse energía eléctrica de la misma. Esto permite una descarga rápida y también permite una mejora en la capacidad de seguimiento de carga.

Tal como se describió anteriormente, la capacidad eléctrica de una batería secundaria depende de la cantidad de material activo contenido en un electrodo. Por tanto, es difícil potenciar la densidad de energía de la batería

secundaria. Sin embargo, según esta pila de combustible, puede almacenarse energía eléctrica disponible como energía química en cada cámara de almacenamiento.

5 Como resultado, se hace posible aumentar la cantidad de energía química que va a almacenarse por volumen y mejorar la densidad energética por volumen de la pila de combustible potenciando el rendimiento resistente a la presión y el rendimiento de sellado de cada cámara de almacenamiento, donde la pila incluye las cámaras de almacenamiento.

10 Cada una de la cámara de almacenamiento de oxígeno y la cámara de almacenamiento de hidrógeno configuradas tal como se describió anteriormente no es necesariamente un espacio independiente dedicado. Estas cámaras de almacenamiento pueden proporcionarse en una holgura formada en, por ejemplo, una mezcla de los materiales activos del electrodo positivo o negativo, o puede proporcionarse en una holgura formada en la pila.

15 En esta pila de combustible, la cámara de almacenamiento de oxígeno y la cámara de almacenamiento de hidrógeno pueden separarse entre sí mediante un elemento móvil o un elemento flexible.

20 Según esta configuración, la cámara de almacenamiento de oxígeno y la cámara de almacenamiento de hidrógeno pueden proporcionarse para colindar entre sí. Las dos cámaras están divididas por el elemento móvil. Por tanto, cuando la presión en la cámara de almacenamiento de hidrógeno se eleva a causa del gas hidrógeno generado por sobrecarga, el elemento móvil pasa a deformarse bajo influencia de la presión. A causa de esta deformación, el electrolito en la cámara de almacenamiento de oxígeno se comprime, y la presión del electrolito y la presión en la cámara de almacenamiento de hidrógeno se igualan, de modo que la presión del electrolito aumenta. El coeficiente elástico volumétrico del líquido es considerablemente más alto que el del gas. Por tanto, el elemento móvil pasa a deformarse muy ligeramente. El elemento móvil puede ser un elemento flexible o puede contener un material elástico. El elemento móvil puede tener una estructura de lámina o película. Además, el elemento móvil puede ser el electrodo positivo o el electrodo negativo. El elemento móvil puede ser una película compuesta por caucho o resina sintética tal como polipropileno, o puede ser una película compuesta por metal delgado.

30 Puede proporcionarse un paso de comunicación entre la cámara de almacenamiento de oxígeno y la cámara de almacenamiento de hidrógeno. En este caso, la presión en la cámara de almacenamiento de hidrógeno puede transferirse al electrolito en la cámara de almacenamiento de oxígeno a través de un elemento móvil en el paso de comunicación. En este caso, el elemento móvil puede ser un pistón. Además, esta pila de combustible puede estar separada por un elemento flexible. Además, el elemento flexible puede ser el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador.

35 En esta pila de combustible, preferiblemente, en una cubierta tubular, el electrodo negativo formado en forma de tubo está dispuesto con un espacio radial interpuesto entre el electrodo negativo y la cubierta tubular, el electrodo positivo formado en forma de tubo está dispuesto en el interior del electrodo negativo con el separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, la cámara de almacenamiento de hidrógeno está formada en el espacio radial, y la cámara de almacenamiento de oxígeno está formada en el interior del electrodo positivo, o en una cubierta tubular, el electrodo positivo formado en forma de tubo está dispuesto con un espacio radial interpuesto entre el electrodo positivo y la cubierta tubular, el electrodo negativo formado en forma de tubo está dispuesto en el interior del electrodo positivo con el separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, la cámara de almacenamiento de oxígeno está formada en el espacio radial, y la cámara de almacenamiento de hidrógeno está formada en el interior del electrodo negativo. En esta configuración, la cubierta sirve como carcasa externa.

50 Esta pila de combustible incluye además un terminal de electrodo negativo proporcionado en un extremo axial de la cubierta y conectado eléctricamente al electrodo negativo, un terminal de electrodo positivo proporcionado en el otro extremo axial de la carcasa externa y conectado eléctricamente al electrodo positivo, un saliente proporcionado en uno del terminal de electrodo positivo y el terminal de electrodo negativo, y un rebaje proporcionado en el otro del terminal de electrodo positivo y el terminal de electrodo negativo. En el presente documento, el saliente puede encajarse en el rebaje de manera que dos pilas de combustible reversibles se conectan en serie. En esta configuración, la cubierta sirve como carcasa externa.

55 Un módulo de pila de combustible según la presente invención incluye una pluralidad de unidades de pila conectadas en serie. En el módulo de pila de combustible, cada una de las unidades de pila puede incluir una pluralidad de pilas de combustible reversibles, y un par de placas de colector de corriente proporcionadas para ser opuestas entre sí de manera que la pluralidad de pilas de combustible reversibles está intercalada entre las mismas. El terminal de electrodo positivo está conectado a una de las placas de colector de corriente y el terminal de electrodo negativo está conectado a la otra placa de colector de corriente, de modo que las pilas de combustible reversibles pueden conectarse en paralelo con la placa de colector de corriente.

65 Preferiblemente, esta pila de combustible incluye además una envoltura externa que incluye una parte de cuerpo tubular, y partes abombadas proporcionadas en aberturas formadas en dos extremos de la parte de cuerpo para abombar hacia fuera las aberturas y cubrir las aberturas, las cámaras de almacenamiento de oxígeno formadas en

espacios interiores de las partes abombadas en la envoltura externa, y un colector de corriente tubular alojado en la envoltura externa en una dirección axial y que tiene dos extremos abiertos en las cámaras de almacenamiento de oxígeno. En esta pila de combustible, el electrodo positivo está dispuesto en la periferia externa del colector de corriente. El separador cubre alrededor del electrodo positivo. La cámara de almacenamiento de hidrógeno está formada entre el separador y la envoltura externa. El electrodo negativo se llena en la cámara de almacenamiento de hidrógeno. El electrolito se almacena en las cámaras de almacenamiento de oxígeno y puede hacerse fluir entre las cámaras de almacenamiento de oxígeno a través del colector de corriente.

Esta pila de combustible incluye además una carcasa externa que incluye una parte de cuerpo tubular y un colector de corriente en forma de varilla que pasa a través del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador. En esta pila de combustible, el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador pueden estar apilados en una dirección axial de la parte de cuerpo y se alojan en la carcasa externa. El electrodo positivo puede tener una hendidura que se forma cortando una parte de la periferia externa del mismo, y la periferia externa del electrodo positivo puede estar en contacto con una superficie interna de la parte de cuerpo excepto la hendidura. El electrodo positivo puede no estar en contacto con el colector de corriente. El electrodo negativo puede tener una sección en forma de U abierta en una dirección circunferencial interna y estar en contacto con el colector de corriente. El espacio rodeado con el electrodo negativo y el colector de corriente puede formar la cámara de almacenamiento de hidrógeno. La dimensión externa del electrodo negativo puede ser más pequeña que la dimensión interna de la parte de cuerpo, y un depósito de electrolito puede proporcionarse entre el electrodo negativo y la parte de cuerpo para comunicarse con la hendidura. La cámara de almacenamiento de oxígeno puede incluir la hendidura y el depósito de electrolito.

En esta configuración, la carcasa externa puede incluir una parte de cuerpo en forma de tubería y un elemento de tapa para cubrir una abertura de la parte de cuerpo. Alternativamente, la carcasa externa puede incluir una cápsula cilíndrica cerrada por un extremo y un elemento de tapa que va a proporcionarse en una abertura de la cápsula cilíndrica.

Cuando la carcasa externa está formada en forma cilíndrica, el electrodo positivo está en contacto con la carcasa externa puesto que el diámetro externo del electrodo positivo es más grande que el diámetro interno de la parte de cuerpo. Además, el electrodo positivo no está en contacto con el colector de corriente puesto que el tamaño de un orificio, a través del cual pasa el colector de corriente, en el electrodo positivo es más grande que el diámetro externo del colector de corriente. Asimismo, el electrodo negativo está en contacto con el colector de corriente puesto que el tamaño de un orificio del electrodo negativo es más pequeño que el diámetro externo del colector de corriente.

Un sistema de pila de combustible reversible según la presente invención incluye esta pila de combustible, así como una fuente de almacenamiento de oxígeno y una fuente de almacenamiento de hidrógeno conectadas cada una a esta pila de combustible. En este sistema de pila de combustible reversible, la fuente de almacenamiento de oxígeno puede suministrar oxígeno que se disuelve en el electrolito a la pila de combustible reversible, y puede almacenar oxígeno generado a partir de la pila de combustible reversible en un estado en el que el oxígeno se disuelve en el electrolito. La fuente de almacenamiento de gas hidrógeno puede suministrar gas hidrógeno a la pila de combustible reversible y puede almacenar gas hidrógeno generado a partir de la pila de combustible reversible.

Un sistema de pila de combustible reversible según la presente invención puede incluir esta pila de combustible, un aparato de ajuste de concentración de sal conectado a esta pila de combustible para retirar agua contenida en el electrolito y un aparato de ajuste de concentración de oxígeno conectado a esta pila de combustible para suministrar oxígeno al electrolito, ajustando de ese modo una concentración de oxígeno disuelto.

En esta pila de combustible, el dióxido de manganeso sirve como catalizador para una reacción de carga en el electrodo positivo, y el material de almacenamiento de hidrógeno sirve como catalizador para una reacción de carga en el electrodo negativo.

Según esta configuración, en el momento de la descarga, el electrodo negativo se carga con gas hidrógeno almacenado en la cámara de almacenamiento de hidrógeno y el electrodo positivo se carga con oxígeno almacenado en la primera o segunda cámara de almacenamiento de oxígeno, de modo que la carga compensa la electricidad reducida por la descarga. Más específicamente, en el electrodo negativo, se emiten protones desde la aleación de almacenamiento de hidrógeno (MH) en el estado cargado tal como se representa por la fórmula de reacción (1) que indica la reacción de descarga. Entonces, tal como se representa por la fórmula de reacción (2), el gas hidrógeno compensa los protones emitidos. Por tanto, el electrodo negativo se mantiene en el estado cargado.

Por otro lado, en el electrodo positivo, se reduce el dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) en el estado cargado, de modo que se genera oxihidróxido de manganeso ( $MnOOH$ ), tal como se representa mediante la fórmula de reacción (3) que indica la reacción de descarga. Este oxihidróxido de manganeso se oxida de nuevo con oxígeno tal como se representa mediante la fórmula de reacción (4). Por tanto, el electrodo positivo se mantiene en el estado cargado. Tal como se describió anteriormente, se consume gas hidrógeno y oxígeno en las cámaras de almacenamiento respectivas.

Dicho de otro modo, siempre y cuando se suministre gas hidrógeno y oxígeno a esta pila de combustible, esta pila de combustible puede cargarse de inmediato con el gas hidrógeno y el oxígeno incluso cuando se pierde electricidad en el momento de la descarga. Por consiguiente, esta pila de combustible se mantiene casi siempre en un estado casi totalmente cargado. Dado que el electrodo negativo está casi siempre en el estado de almacenamiento mediante gas hidrógeno, se restringen la expansión y contracción del volumen del electrodo negativo debido a la carga y descarga. Como resultado, el electrodo negativo tiene una característica de vida útil excelente. Además, incluso cuando la cantidad del material activo es pequeña, el electrodo negativo tiene las funciones descritas anteriormente. Por tanto, es posible disminuir la cantidad de la pesada y costosa aleación de almacenamiento de hidrógeno. Como resultado, se hace posible lograr la reducción de peso y la reducción de coste de la pila.

En esta pila de combustible, el electrodo positivo puede contener, además de dióxido de manganeso, óxido de manganeso superior. En el presente documento, los ejemplos del óxido de manganeso superior pueden incluir  $Mn_2O_5$ ,  $Mn_2O_7$  y  $MnO_5$ . El óxido de manganeso superior descrito anteriormente se genera temporalmente en el electrodo positivo cuando se sobrecarga el electrodo positivo en el momento de la disociación del agua del electrolito.

En esta pila de combustible, preferiblemente, el contenido de tetraóxido de trimanganeso ( $Mn_3O_4$ ) en el electrodo positivo no supera el 5% en peso con relación al peso del electrodo positivo. No se genera tetraóxido de trimanganeso siempre y cuando gas hidrógeno y oxígeno se suministren casi siempre. Sin embargo, existe la posibilidad de que se genere tetraóxido de trimanganeso si la cantidad de gas hidrógeno o de oxígeno es temporalmente reducida. Una cantidad que supere el 5% en peso puede provocar un problema. Una cantidad que no supere el 5% en peso es permisible dependiendo del uso de la pila. El peso del electrodo positivo que va a definirse en el presente documento excluye el peso del colector de corriente.

En esta pila de combustible, el dióxido de manganeso contenido en el electrodo positivo puede someterse a un recubrimiento de carbono.

Puede usarse cobalto en un tratamiento electroconductor. Sin embargo, el cobalto es caro. Normalmente, se usa carbono como material eléctricamente conductor. Sin embargo, el carbono se oxida para generar dióxido de carbono. Por tanto, es difícil mantener la conductividad eléctrica. El interior de esta pila de combustible está en una atmósfera de hidrógeno. Por tanto, el carbono no se oxida, de modo que puede mantenerse la conductividad eléctrica.

En esta pila de combustible, el material de almacenamiento de hidrógeno contiene una aleación de almacenamiento de hidrógeno o al menos una clase de metal seleccionado del grupo que consisten en Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni. Además, en el electrodo negativo de esta pila de combustible, la superficie que está en contacto con el separador puede contener un material hidrófilo, y la superficie que está en contacto con la cámara de almacenamiento de hidrógeno puede contener una material hidrófobo.

#### **Efecto ventajoso de la invención**

La pila de combustible reversible según la presente invención se caracteriza por una alta densidad energética, una excelente capacidad de seguimiento de carga y una excelente característica de vida útil.

#### **Breve descripción de los dibujos**

[Figura 1] La figura 1 es una vista en sección que ilustra esquemáticamente una estructura de una pila de combustible reversible según una primera realización de la invención, que ilustra un ejemplo de que el oxígeno se disuelve en un electrolito.

[Figura 2A] La figura 2A es una vista en sección que ilustra una estructura de una pila de combustible según una segunda realización de la invención.

[Figura 2B] La figura 2B es una vista en sección tomada a lo largo de la línea D-D en la figura 2A.

[Figura 3] La figura 3 es una vista en sección que ilustra una estructura de una pila de combustible según un segundo ejemplo de modificación de la segunda realización de la invención.

[Figura 4A] La figura 4A es una vista que ilustra una estructura de un módulo de batería configurado con la pila de combustible según el ejemplo de modificación ilustrado en la figura 3, en el que la parte rodeada es una vista ampliada que ilustra partes principales.

[Figura 4B] La figura 4B es una vista frontal que ilustra una placa de colector de corriente en la figura 4A.

[Figura 5] La figura 5 es un diagrama de configuración que ilustra un proceso que usa la pila de combustible según la segunda realización.



[Figura 6A] La figura 6A es una vista lateral en corte de sección parcial que ilustra una estructura de una pila de combustible reversible según una tercera realización de la invención.

[Figura 6B] La figura 6B es una vista en sección tomada a lo largo de la línea A-A en la figura 6A.

[Figura 7] La figura 7 es una vista en sección horizontal que ilustra esquemáticamente una estructura de una parte de electrodo en la pila de combustible reversible según la tercera realización de la invención.

[Figura 8] La figura 8 es un diagrama de sistema que ilustra un proceso de generación de energía que usa la pila de combustible reversible según la tercera realización de la invención.

[Figura 9] La figura 9 es una vista en sección horizontal que ilustra una estructura de una pila de combustible reversible según una cuarta realización de la invención.

[Figura 10A] La figura 10A es una vista en sección tomada a lo largo de la línea B-B en la figura 9.

[Figura 10B] La figura 10B es una vista en sección tomada a lo largo de la línea C-C en la figura 9.

[Figura 11] La figura 11 es un diagrama de sistema que ilustra una relación entre la pila de combustible reversible según la cuarta realización de la invención y un sistema externo.

[Figura 12] La figura 12 es un diagrama de sistema que ilustra un proceso de tratamiento de electrolito que usa la pila de combustible reversible según la cuarta realización de la invención.

[Figura 13A] La figura 13A es una gráfica que ilustra una característica de descarga de un electrodo positivo de dióxido de manganeso (en una reacción de un electrón).

[Figura 13B] La figura 13B es una gráfica que ilustra la característica de descarga del electrodo positivo de dióxido de manganeso (en una reacción de dos electrones).

[Figura 14] La figura 14 es una gráfica que ilustra resultados de mediciones de XRD para examinar un cambio de composición en el electrodo positivo de dióxido de manganeso según una diferencia en la profundidad de descarga.

[Figura 15A] La figura 15A es una gráfica que ilustra resultados de un experimento en el que el electrodo de dióxido de manganeso se carga con gas oxígeno.

[Figura 15B] La figura 15B es una gráfica que ilustra resultados de otro experimento en el que el electrodo de dióxido de manganeso se carga con gas oxígeno.

[Figura 16] La figura 16 es una gráfica de característica que ilustra esquemáticamente una relación entre la composición de un electrodo positivo y una tensión de terminal.

[Figura 17] La figura 17 es una gráfica que ilustra la influencia de la presión que va a ejercerse mediante energía libre, obteniéndose la influencia mediante cálculo termodinámico.

### Descripción de realizaciones

En primer lugar, antes de la descripción de las realizaciones, se ofrecerá la descripción de un electrolito común en estas realizaciones.

<Electrolito>

Preferiblemente, un electrolito que va a usarse en la presente invención es un electrolito con oxígeno disuelto correspondiente a un electrolito en el que se disuelve oxígeno dentro de un intervalo desde 0,02 hasta 24 g/L. Cuando la concentración de oxígeno que se disuelve en el electrolito es inferior a 0,01 g/L, se requiere mucho tiempo para oxidar un material activo de electrodo positivo a causa de esta baja concentración de oxígeno. Por otro lado, cuando la concentración de oxígeno supera los 24 g/L, la vida útil de un electrodo negativo se reduce puesto que la corrosividad del electrolito aumenta. Más preferiblemente, el electrolito es un electrolito con oxígeno disuelto correspondiente a un electrolito en el que se disuelve oxígeno dentro de un intervalo desde 0,08 hasta 8,6 g/L. La concentración de oxígeno disuelto puede ajustarse aumentando la presión de fluido del electrolito. En este caso, preferiblemente, la presión de fluido del electrolito es de 0,2 MPa a 278 MPa. Más preferiblemente, la presión del electrolito es de 0,95 MPa a 100 MPa. Se permite el uso del electrolito de alta presión o presión ultraalta para aumentar la concentración de oxígeno disuelto y disolver oxígeno que va a generarse en el momento de la sobrecarga en el electrolito. Además, también se permite el uso para aumentar la tensión de funcionamiento de una pila.

El electrolito con oxígeno disuelto entra en contacto con un electrodo positivo, oxidando de ese modo el material activo de electrodo positivo (el electrodo positivo se carga). Cuando el electrolito con oxígeno disuelto está bajo alta presión o presión ultraalta, el oxígeno que va a generarse en el momento de la carga se disuelve en el electrolito. Por tanto, puede aumentarse la concentración de oxígeno que se disuelve en el electrolito.

5 Con respecto al intervalo de la presión de fluido del electrolito, se hace difícil aumentar la concentración de oxígeno que se disuelve en el electrolito cuando la presión de fluido del electrolito es inferior a 0,2 MPa. Por tanto, se necesita mucho tiempo para oxidar el material activo de electrodo positivo, y se hace difícil disolver de manera eficaz el oxígeno que va a generarse en el momento de la carga en el electrolito. Establecer la presión de fluido del  
10 electrolito en una presión ultraalta que supera los 278 MPa pasa a ser una carga en la estructura de la pila.

El electrolito que va a usarse en la presente invención puede ser una disolución acuosa alcalina usada normalmente. Desde el punto de vista de restringir la elución de un componente de aleación en el electrolito, pueden usarse materiales alcalinos tales como hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH) solos o en combinación. Una concentración del material alcalino en el electrolito es preferiblemente de 1 a 10 mol/L, más preferiblemente de 3 a 8 mol/L.

Puede disolverse un espesante en el electrolito. El espesante que se disuelve en el electrolito tiene una alta viscosidad y, por tanto, tiene una tasa de difusión de oxígeno baja. En virtud de la baja tasa de difusión de oxígeno, dado que el electrodo negativo es difícil de poner en contacto con oxígeno, puede suprimirse la reacción de autodescarga del electrodo negativo. Además, dado que la viscosidad del electrolito pasa a ser más alta, también se mejora la resistencia al derrame. Un material para el espesante puede ser materiales de absorción de agua que aumenten la viscosidad del electrolito. Los ejemplos del material pueden incluir poliacrilato, poli(sulfonato de estireno), poli(sulfonato de vinilo), gelatina, almidón, poli(alcohol vinílico) (PVA) y resina tal como fluororesina.

20 A continuación se ofrecerá una descripción más detallada de la presente invención basándose en realizaciones más específicas. Sin embargo, la presente invención no pretende limitarse a estas realizaciones.

(Primera realización)

30 La figura 1 es una vista en sección que ilustra esquemáticamente una estructura de una pila de combustible reversible C1 (en lo sucesivo, denominada simplemente pila C1) según una primera realización, teniendo la pila C1 una configuración básica de una pila de combustible. La pila C1 utiliza energía química que incluye hidrógeno y oxígeno convirtiendo la energía química en energía eléctrica. Además, la pila C1 es capaz de almacenar la energía eléctrica convirtiendo la energía eléctrica en energía química. La pila C1 incluye, como elementos principales, un electrodo negativo 4, un electrodo positivo 6, un electrolito 3, una cubierta de electrodo negativo 1 y una cubierta de electrodo positivo 2. El electrodo negativo 4 y el electrodo positivo 6 se oponen entre sí con un separador 5 interpuesto entre los mismos. La cubierta de electrodo negativo 1 tiene una cámara de almacenamiento de hidrógeno 8. La cubierta de electrodo positivo 2 tiene una cámara de almacenamiento de oxígeno 7.

40 El electrodo negativo 4 contiene, como material activo de electrodo negativo, una aleación de almacenamiento de hidrógeno que tiene una composición de  $\text{La}_{0,54}\text{Pr}_{0,18}\text{Nd}_{0,18}\text{Mg}_{0,1}\text{Ni}_{4,5}\text{Al}_{0,1}$ . El electrodo negativo 4 se produce de la siguiente manera. En primer lugar, se separa una mezcla en suspensión a partir de negro de acetileno (AB), carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno en una razón en peso de 97 : 1 : 1 : 1. Además, esta mezcla en suspensión se aplica sobre una lámina de metal perforada compuesta por un material de acero niquelado. El electrodo negativo 4 tiene una superficie que está en contacto con el separador 5 y que contiene un material hidrófilo, y una superficie que está en contacto con la cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 y que contiene un material hidrófobo.

50 El electrodo positivo 6 contiene dióxido de manganeso como material activo de electrodo positivo. El electrodo positivo 6 se produce de la siguiente manera. En primer lugar, se prepara una mezcla en suspensión a partir de AB, CMC y politetrafluoroetileno en una razón en peso de 97 : 0,5 : 2 : 0,5. Además, esta mezcla en suspensión se llena en un sustrato de níquel espumado. En el presente documento, el material activo de electrodo positivo, es decir, dióxido de manganeso, se carga en un horno rotativo (a 700°C, durante 1 hora, en una atmósfera de gas butano) de antemano. Por tanto, se forma una película delgada electroconductora en el dióxido de manganeso. Un revestimiento de una película de recubrimiento electroconductora (película recubierta de carbono) se obtiene sometiendo el dióxido de manganeso resultante a tratamiento por calor en una atmósfera de oxígeno y calculando una diferencia entre el peso del dióxido de manganeso antes del tratamiento por calor y el peso del dióxido de manganeso tras el tratamiento por calor. El revestimiento de la película recubierta de carbono es del 0,9% en peso con respecto al 100% en peso de dióxido de manganeso.

El separador 5 incluye una película microporosa (grosor: 20  $\mu\text{m}$ , diámetro de poro promedio: 0,2  $\mu\text{m}$ ) compuesta por polipropileno. El electrolito 3 se retiene en el separador 5.

65 El electrolito 3 contiene una disolución de hidróxido de potasio acuosa de 6 mol/L. El electrolito 3 contiene además un 5% en peso de poliacrilato de sodio como espesante. La cámara de almacenamiento de oxígeno 19 se llena con

el electrolito 3. Incluso cuando se forma un vacío en la parte superior de la cámara de almacenamiento de oxígeno 19, la razón del vacío es a lo sumo 5 con respecto al volumen de la cámara de almacenamiento de oxígeno 19, definiéndose el volumen como 100. Dicho de otro modo, una razón del electrolito 3 lleno en la cámara de almacenamiento de oxígeno 19 es del 95 al 100% con respecto al volumen de la cámara de almacenamiento de oxígeno 19, definiéndose el volumen como del 100%. Cuando el vacío es grande, disminuye la cantidad de oxígeno que va a almacenarse de manera eficaz.

Tal como se ilustra en la figura 1, el separador 5 está intercalado entre el electrodo negativo 4 y el electrodo positivo 6. Además, en el electrodo negativo 4, a superficie que no está en contacto con el separador 5 está cubierta herméticamente con la cubierta en forma de caja de electrodo negativo 1. Un espacio interior que va a formarse por el electrodo negativo 4 y la cubierta de electrodo negativo 1 corresponde a la cámara de almacenamiento de hidrógeno 8. La cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 almacena directamente gas hidrógeno que va a generarse a partir del electrodo negativo, sin necesidad de proporcionar un elemento adicional tal como un impulsor. Además, la cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 se proporciona en contacto con el electrodo negativo 4. Por tanto, puede suministrarse gas hidrógeno directamente al electrodo negativo 4 sin necesidad de proporcionar un paso de comunicación o un elemento adicional.

En el electrodo positivo 6, la superficie que no está en contacto con el separador 5 está cubierta con la cubierta en forma de caja de electrodo positivo 2. Un espacio interior que va a formarse por el electrodo positivo 6 y la cubierta de electrodo positivo 2 corresponde a la cámara de almacenamiento de oxígeno 7 para almacenar oxígeno. La cámara de almacenamiento de oxígeno 7 almacena el electrolito 3 que tiene una alta presión de fluido (por ejemplo, 10 MPa). Por tanto, el oxígeno que va a generarse a partir del electrodo positivo 6 se disuelve en el electrolito, y se almacena como oxígeno disuelto en la cámara de almacenamiento de oxígeno 7. Dicho de otro modo, el oxígeno que va a generarse a partir del electrodo positivo 6 se almacena directamente en la cámara de almacenamiento de oxígeno 7, sin necesidad de proporcionar un elemento adicional tal como un impulsor. Además, la cámara de almacenamiento de oxígeno 7 se proporciona en contacto con el electrodo positivo 6. Por tanto, puede suministrarse oxígeno directamente al electrodo positivo 6, sin necesidad de proporcionar un paso de comunicación o un elemento adicional. Preferiblemente, la cámara de almacenamiento de oxígeno 7 tiene una superficie interna recubierta con níquel o cromo. La cámara de almacenamiento de oxígeno 7 puede tener una superficie interna niquelada o cromada.

La cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 y la cámara de almacenamiento de oxígeno 7 están separadas la una de la otra por un elemento de pared móvil 9. El elemento de pared 9 incluye el electrodo positivo 4, el electrodo negativo 6 y el separador 5. El elemento de pared 9 puede ser un elemento flexible.

En el electrodo negativo 4, la superficie que está en contacto con la cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 contiene el material hidrófobo en gran cantidad. Por tanto, la aleación de almacenamiento de hidrógeno en el electrodo negativo 4 puede ponerse en contacto con gas hidrógeno sin humedecerse. Además, en el electrodo negativo 4, la superficie que está en contacto con el separador 5 tiene una propiedad hidrófila. Por tanto, esta superficie impide que pase gas hidrógeno a través del electrodo negativo 4. Esta superficie se mantiene en un estado en el que la superficie casi siempre está humedecida con el electrolito. Por tanto, se garantiza la conductividad iónica del electrodo negativo 4. Específicamente, carbono, Teflon (marca registrada) o similares que tengan una propiedad hidrófoba pueden aplicarse o pulverizarse sobre la superficie lateral de la cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 del electrodo negativo 4. Además, nailon modificado que tenga la propiedad hidrófila puede aplicarse o pulverizarse sobre la superficie, que está en contacto con el separador 5, del electrodo negativo 4. Además, acetato de vinilo que tenga tanto la propiedad hidrófila como la propiedad hidrófoba puede granularse y usarse como aglutinante.

A continuación se ofrecerá una descripción de la configuración de la pila C1. La pila C1 incluye el electrodo positivo 6 que contiene el material activo de electrodo positivo, y el electrodo negativo 4 que contiene el material activo de electrodo negativo. Por tanto, se almacena energía eléctrica en los electrodos de la pila C1 en el momento de la carga inicial. En adelante, la carga que supera la capacidad eléctrica del material activo del electrodo se denomina ocasionalmente sobrecarga por conveniencia en la descripción. En un estado de sobrecarga se genera oxígeno y gas hidrógeno.

En la pila C1, cuando se alimenta corriente eléctrica a los electrodos tras la carga inicial, se genera gas hidrógeno a partir del electrodo negativo 4 y se genera oxígeno a partir del electrodo positivo 6. El gas hidrógeno se almacena en la cámara de almacenamiento de hidrógeno 8. Cuando la carga prosigue, la presión en la cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 aumenta. Por tanto, la cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 se expande bajo la influencia de la presión de gas hidrógeno. La cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 y la cámara de almacenamiento de oxígeno 7 están separadas la una de la otra por el elemento de pared móvil 9. Por tanto, cuando la cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 se expande, el elemento de pared 9 se desplaza o pasa a deformarse, de modo que el electrolito 3 en la cámara de almacenamiento de oxígeno 7 se comprime. La deformación del elemento de pared 9 continúa hasta que la presión en la cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 y la presión en la cámara de almacenamiento de oxígeno 7 pasan a ser casi iguales entre sí. Por tanto, el electrolito 3 en la cámara de almacenamiento de oxígeno 7 está altamente presurizado. Como resultado, se disuelve oxígeno generado a

partir del electrodo positivo 6 en el electrolito 3. De este modo, el electrolito 3 pasa a ser un electrolito con oxígeno disuelto.

5 En la pila C1 según esta realización, el electrolito 3 tiene una presión de fluido de 0,95 MPa. En la pila C1 según esta realización, el electrolito 3 puede tener una presión de fluido dentro de un intervalo desde 0,2 MPa hasta 278 MPa.

10 En el momento de la descarga de la pila C1, se produce una reacción de descarga como una batería secundaria entre el electrodo negativo 4 y el electrodo positivo 6. Por tanto, se alimenta corriente eléctrica al interior de una carga. En el presente documento, la cantidad de electricidad en el electrodo negativo 4 y la cantidad de electricidad en el electrodo positivo 6 disminuye por la descarga. La carga que usa el gas hidrógeno almacenado en la cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 y el oxígeno almacenado en la cámara de almacenamiento de oxígeno 7 compensa la electricidad correspondiente a la electricidad disminuida en el electrodo negativo 4 y el electrodo positivo 6. Es decir, la reacción representada por la fórmula química (2) se produce en el electrodo negativo 4. Como resultado, el gas hidrógeno compensa protones emitidos desde la aleación de almacenamiento de hidrógeno (MH) en el estado cargado. Por tanto, el electrodo negativo se mantiene en el estado cargado. Por otro lado, la reacción representada por la fórmula química (4) se produce en el electrodo positivo 6. Como resultado, el oxihidróxido de manganeso generado por la reducción de dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) en el estado cargado se oxida de nuevo por el oxígeno. Por tanto, el electrodo positivo se mantiene en el estado cargado. Es decir, el dióxido de manganeso sirve como catalizador para una reacción en el electrodo positivo. Por otro lado, la aleación de almacenamiento de hidrógeno sirve como catalizador para una reacción en el electrodo negativo.

20 El dióxido de manganeso en el electrodo positivo 6 se reduce a oxihidróxido de manganeso mediante descarga. El oxihidróxido de manganeso se oxida por el oxígeno en el electrolito y, por tanto, vuelve a ser dióxido de manganeso. Por consiguiente, casi siempre hay dióxido de manganeso en el electrodo positivo 6. Por tanto, el SOC (estado de carga) del electrodo positivo se mantiene en casi el 100%. Además, el electrodo positivo 6 está orientado hacia la cámara de almacenamiento de oxígeno 7 y está siempre en contacto con oxígeno. Por tanto, con relación a la reacción de descarga de dióxido de manganeso, el dióxido de manganeso no cambia a hidróxido de manganeso, de modo que no se genera tetraóxido de trimanganeso ( $Mn_3O_4$ ) que es un componente irreversible. Por consiguiente, dado que la degradación del electrodo positivo 6 se restringe, la característica de vida útil del mismo se mejora considerablemente.

25 La aleación de almacenamiento de hidrógeno en el electrodo negativo 4 emite protones en el momento de la descarga. Por tanto, disminuye la cantidad de hidrógeno en la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, el electrodo negativo 4 está orientado hacia la cámara de almacenamiento de hidrógeno 8 y está siempre en contacto con gas hidrógeno. Por tanto, el gas hidrógeno compensa los protones emitidos desde la aleación de almacenamiento de hidrógeno (MH). Como resultado, la aleación de almacenamiento de hidrógeno, desde la que se ha liberado hidrógeno, almacena hidrógeno de nuevo. Por consiguiente, la aleación contenida en el electrodo negativo 4 casi siempre almacena hidrógeno. Como resultado, el SOC del electrodo negativo se mantiene en casi el 100%.

30 La figura 16 es una gráfica que ilustra esquemáticamente una relación entre el potencial del electrodo de dióxido de manganeso (eje vertical) y el SOC (eje horizontal). Tal como se ilustra en la figura 16, el potencial de la pila C1 está en las inmediaciones de un alto potencial representado por dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ). Dicho de otro modo, el potencial de descarga de la pila C1 se mantiene en un nivel alto.

35 En la pila C1 según esta realización, cada una de las cámaras de almacenamiento 7 y 8 almacena, como energía química, energía eléctrica que va a suministrarse en el momento de la sobrecarga. La pila C1 es capaz de utilizar la energía química almacenada reconvirtiendo la energía química en energía eléctrica. A diferencia de una batería secundaria convencional, por tanto, la capacidad eléctrica de la pila C1 no tiene limitación debido a la cantidad del material activo. Por consiguiente, es posible aumentar la cantidad de gas hidrógeno que va a almacenarse por volumen y la cantidad de oxígeno disuelto potenciando el rendimiento resistente a la presión y el rendimiento de sellado de las cámaras de almacenamiento 7 y 8 y la célula C1. Por tanto, es posible mejorar considerablemente la densidad energética de la pila C1 en comparación con la de una batería secundaria convencional (por ejemplo, hasta varias decenas de veces). Además, gas hidrógeno generado a partir del electrodo negativo 4 se almacena directamente en la cámara de almacenamiento 8, y oxígeno generado a partir del electrodo positivo 6 se almacena directamente en la cámara de almacenamiento 7 en el momento de la sobrecarga. Por tanto, no existe la necesidad de proporcionar adicionalmente un impulsor o paso de comunicación para gas. Por consiguiente, la pila C1 tiene la estructura sencilla y, por tanto, puede fabricarse y distribuirse a bajo coste. Particularmente, se almacena oxígeno de tal manera que se disuelva en el electrolito. Por tanto, se mejora drásticamente la seguridad en cuanto al manejo de oxígeno.

40 Además, tal como se describió anteriormente, se emite energía eléctrica desde la pila C1 en el momento de la descarga mediante las reacciones representadas por las fórmulas (1) y (3). Por tanto, en comparación con una pila de combustible convencional, la pila C1 mejora considerablemente en potencia y capacidad de seguimiento con relación a una carga. Por tanto, la pila C1 puede aplicarse a un uso en el que se requiere una alta salida instantánea

y un cambio de carga que sea grande, tal como un vehículo. En el presente documento, la pila C1 puede usarse únicamente sin necesidad de proporcionar una batería secundaria adicional o un dispositivo de almacenamiento de energía tal como un condensador.

5 (Segunda realización)

A continuación se ofrecerá una descripción de una pila C2 según una segunda realización de esta pila de combustible. La pila C2 tiene una estructura que es excelente en rendimiento resistente a la presión y que se maneja fácilmente. Las figuras 2A y 2B son vistas en sección que ilustran cada una la estructura de la pila C2. En el presente documento, la figura 2B es una vista en sección tomada a lo largo de la línea D-D en la figura 2A. La pila C2 tiene una configuración básica similar a la de la pila C1 según la primera realización ilustrada en la figura 1. Sin embargo, tal como se ilustra en la figura 2A, sin embargo, la pila C2 tiene una carcasa externa tubular 10. Por tanto, la pila C2 presenta un rendimiento resistente a la presión y un rendimiento de manejo excelentes. Además, la pila C2 tiene una mayor densidad de energía y se maneja fácilmente. Con relación a la pila C2 según esta realización, un electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador y un electrolito, que son elementos básicos de una batería, pueden tener sustancias y estructuras similares a las de la pila C1 según la primera realización, excepto aspectos que van a describirse particularmente a continuación.

Más específicamente, como se ilustra en la figura 2A, la carcasa externa tubular 10 tiene una parte cilíndrica 10a y una parte inferior 10b. La parte inferior 10b sigue un extremo de la parte cilíndrica 10a y corresponde a la parte inferior de la carcasa externa 10. El electrodo negativo 14, el electrodo positivo 16 y el separador 15 dispuesto entre el electrodo negativo 14 y el electrodo positivo 16 están alojados en el interior de la parte inferior 10b. Cada uno del electrodo negativo 14 y el electrodo positivo 16 tiene una forma cilíndrica cerrada por un extremo. El electrodo negativo 14 tiene una pared periférica cilíndrica 14a y una parte inferior 14b, y el electrodo positivo 16 tiene una pared periférica cilíndrica 16a y una parte inferior 16b. El electrodo positivo 16 está dispuesto en el interior de la carcasa externa 10 con un espacio formado entre el electrodo positivo 16 y la carcasa externa 10 en una dirección radial. El electrodo negativo 14 está dispuesto en el interior del electrodo positivo 16 con el separador 15 interpuesto entre el electrodo negativo 14 y el electrodo positivo 16. En la pila C2, el espacio (espacio radial) formado entre la carcasa externa 10 y el electrodo positivo 16 sirve como cámara de almacenamiento de oxígeno 19. Por otro lado, el espacio formado en el interior del electrodo negativo 14 sirve como cámara de almacenamiento de hidrógeno 18.

La carcasa externa 10 está compuesta por un material electroconductor, específicamente, hierro niquelado. Una superficie externa de la parte inferior 16b del electrodo positivo 16 está unida a una superficie interna de la parte inferior 10b de la carcasa externa 10. Por tanto, la carcasa externa 10 sirve como terminal de electrodo positivo de la pila C2. Por otro lado, un terminal de electrodo negativo en forma de disco 11 está unido a un extremo derecho 14c (hacia la derecha en la figura 2A) opuesto a la parte inferior 14b en el electrodo negativo 14. Específicamente, el extremo derecho 14c del electrodo negativo 14 está dispuesto para sobresalir hacia la derecha desde una superficie de extremo derecho 10c de la carcasa externa 10 y una superficie de extremo derecho 16c del electrodo positivo 16. Una superficie de diámetro interno 17a de un elemento de aislamiento en forma de rosquilla 17 se ajusta en una superficie periférica externa del extremo derecho 14c. La superficie de extremo derecho 10c de la carcasa externa 10 y la superficie de extremo derecho 16c del electrodo positivo 16 están cubiertas con el elemento de aislamiento 17. Además, una superficie interna (hacia la izquierda en la figura 2A) que es una de las superficies del terminal de electrodo negativo 11 se une con el extremo derecho 14c del electrodo negativo 14.

Cada uno de los electrodos 14 y 16 tiene flexibilidad. Por tanto, cuando la cámara de almacenamiento de hidrógeno 18 se presuriza mediante el gas hidrógeno generado por sobrecarga, la presión en la cámara de almacenamiento de hidrógeno 18 se transfiere a la cámara de almacenamiento de oxígeno 19. Como resultado, el electrolito 13 en la cámara de almacenamiento de oxígeno 19 se comprime, de modo que se eleva la presión del mismo. El electrolito a alta presión permite que se disuelva oxígeno en el mismo en mayor cantidad.

En el electrodo negativo 14, la superficie que está en contacto con la cámara de almacenamiento de hidrógeno 18 contiene un material hidrófobo en gran cantidad. Por tanto, una aleación de almacenamiento de hidrógeno en el electrodo negativo 14 puede ponerse en contacto con gas hidrógeno sin humedecerse. Además, en el electrodo negativo 14, la superficie que está en contacto con el separador 15 tiene una propiedad hidrófila y, por tanto, se conserva en un estado en el que esta superficie casi siempre está humedecida con el electrolito. Por tanto, se impide que pase gas hidrógeno a través del electrodo negativo 14 y se garantiza la conductividad iónica del electrodo negativo 14.

A continuación se ofrece una descripción de las dimensiones de la carcasa externa 10. El diámetro externo de la carcasa externa 10 puede encontrarse dentro de un intervalo desde 13,5 mm hasta 14,5 mm. Además, la longitud de la carcasa externa 10 puede encontrarse dentro de un intervalo desde 49,0 mm hasta 50,5 mm. El diámetro externo de la carcasa externa 10 puede encontrarse también dentro de un intervalo desde 10,5 mm hasta 9,5 mm. La longitud de la carcasa externa 10 puede encontrarse también dentro de un intervalo desde 42,5 mm hasta 44,5 mm. Las dimensiones, que se encuentran dentro de los intervalos descritos anteriormente, de la carcasa externa 10 permiten una realización de compatibilidad dimensional con una batería R6 o una batería R03 disponible comercialmente.

La pila C2 según la segunda realización produce los siguientes efectos ventajosos además de los efectos ventajosos producidos por la pila C1 según la primera realización.

Tal como se ilustra en las figuras 2A y 2B, la carcasa externa 10 de la pila C2 tiene la estructura tubular. Esto facilita la garantía de una resistencia a la presión excelente y una potenciación de la densidad energética. Además, un módulo de batería que tiene grandes capacidades de carga y descarga se configura fácilmente conectando un gran número de pilas C2 en paralelo y en serie. En la pila C2 según esta realización, particularmente, la cámara de almacenamiento de oxígeno 19 está formada en el espacio radial. Además, la cámara de almacenamiento de hidrógeno 18 está formada en el interior del electrodo negativo 14. Por tanto, no existe la necesidad de proporcionar elementos adicionales para formar la cámara de almacenamiento de hidrógeno 18 y la cámara de almacenamiento de oxígeno 19. Por consiguiente, la pila C2 tiene una estructura sencilla y, por tanto, puede formarse usando solamente elementos mínimos. Por consiguiente, la pila C2 tiene dimensiones pequeñas y, por tanto, tiene resistencia a la alta presión y densidad energética. Independientemente de esta configuración, la pila C2 se ensambla fácilmente puesto que el recuento de partes es pequeño.

(Ejemplo de modificación de la segunda realización)

A continuación se ofrecerá una descripción de una pila C3 según un ejemplo de modificación de la segunda realización de esta pila de combustible. La figura 3 es una vista en sección parcial que ilustra una estructura de conexión de la pila C3. La pila C3 corresponde a la pila C2 según la segunda realización en la que la estructura externa está parcialmente cambiada. A continuación se ofrecerá principalmente una descripción del cambio. La pila C3 tiene un terminal de electrodo negativo 11 conectado eléctricamente a un electrodo negativo 14, en un extremo de la misma en una dirección axial (una dirección axial de una carcasa externa 10). Además, la pila C3 tiene un terminal de electrodo positivo correspondiente a la carcasa externa 10 conectado eléctricamente a un electrodo positivo 16, en el otro extremo de la misma en la dirección axial. Tal como se ilustra en la figura 3, un saliente 11d está formado en el centro del terminal de electrodo negativo 11. Además, un rebaje inferior 10d está formado en el centro de una parte inferior 10b de la carcasa externa 10. El saliente 11d y el rebaje inferior 10d están formados para que puedan fijarse entre sí. Por tanto, dos pilas C3 pueden conectarse en serie.

Según esta configuración, es posible conectar una pluralidad de pilas C3 en serie sin necesidad de proporcionar cables. En el ejemplo ilustrado en la figura 3, un reborde está formado en la periferia externa del saliente en la dirección axial. Por otro lado, una ranura está formada en una superficie circunferencial interna del rebaje inferior. Además, el reborde del saliente puede encajar en la ranura del rebaje inferior. Sin embargo, la forma de esta parte encajada no está limitada a esto.

Cada uno del terminal de electrodo positivo (carcasa externa 10) y el terminal de electrodo negativo 11 puede tener una parte de rosca. Más específicamente, el saliente 11d del terminal de electrodo negativo 11 puede estar formado como una rosca macho, y el rebaje 10d formado en la parte inferior 10b de la carcasa externa 10 puede estar formado como una rosca hembra. Por tanto, dos pilas C2 pueden conectarse entre sí con fiabilidad.

En la pila C3, una cámara de almacenamiento de oxígeno (no ilustrada) puede llenarse con un electrolito en el que se disuelve oxígeno. Alternativamente, la cámara de almacenamiento de oxígeno puede llenarse con el electrolito con oxígeno disuelto y gas oxígeno.

Las figuras 4A y 4B ilustran, cada una, una estructura de un módulo de batería B3 que incluye una pluralidad de pilas C3 conectadas entre sí. El módulo de batería B3 incluye un par de placas de colector de corriente eléctricamente conductoras 25 opuestas entre sí. La pluralidad de pilas C3 está dispuesta entre las placas de colector de corriente 25. La carcasa externa 10 que sirve como terminal de electrodo positivo está en contacto con una de las placas de colector de corriente 25. El terminal de electrodo negativo 11 está en contacto con la otra placa de colector de corriente 25. Con el fin de mantener este estado, las pilas C3 están dispuestas en paralelo. En el módulo de batería B3, cada uno de los grupos de pilas que incluyen la pluralidad de pilas C3 conectadas en paralelo están conectados en serie (figura 4A).

Esta configuración permite eliminar la necesidad de cables para conectar las pilas C3. Esto facilita el ensamblaje del módulo de batería B3. Tal como se ilustra en una vista ampliada de parte principal correspondiente a la parte rodeada en la figura 4A, un orificio pasante 25a puede estar formado en la placa de colector de corriente 25. En este caso, el saliente 11d de la pila C3 se encaja en el rebaje inferior 10d de la pila diferente C3 a través del orificio pasante 25a. Esto facilita adicionalmente el ensamblaje del módulo de batería B3. Según esta estructura, la pluralidad de pilas C3 se soporta mediante los colectores de corriente 25. Por consiguiente, el módulo de batería B3 tiene una estructura autónoma como un conjunto de baterías. En el presente documento, la pila en el módulo de batería B3 no está limitada a la pila C3, sino que puede ser la pila C2.

Puede proporcionarse un ventilador de aire 27 para alimentar aire de enfriamiento en una dirección paralela de las placas de colector de corriente 25. El calor generado desde la pila C3 se transfiere a la placa de colector de corriente 25. La placa de colector de corriente 25 actúa como una aleta de radiación, de modo que la pila C3 se enfría indirectamente. La placa de colector de corriente 25 desempeña el papel de un elemento electroconductor y un

papel de un elemento de radiación. Por tanto, la placa de colector de corriente 25 puede estar compuesta por un material con conductividad térmica y conductividad eléctrica altas. En cuanto a este punto de vista, el aluminio tiene una resistencia eléctrica relativamente baja y una conductividad térmica relativamente grande. Por tanto, el aluminio tiene características preferibles como material para la placa de colector de corriente 25. Sin embargo, dado que el aluminio es propenso a oxidarse, la resistencia de contacto de la placa de colector de corriente 25 tiende a aumentar. Por tanto, una placa de aluminio que forma la placa de colector de corriente 25 puede someterse a niquelado. Esto logra la reducción de la resistencia de contacto. La placa de colector de corriente 25 está dotada de una pluralidad de pasos refrigerantes 26 para hacer pasar aceite aislante para el enfriamiento (véase la figura 4B). Además, las pilas C3 (orificios pasantes 25) pueden disponerse de forma escalonada (véase la figura 4B). Por tanto, se sopla aire de enfriamiento desde el ventilador de aire 27 directamente en la superficie lateral de la pila C3. Como resultado, se potencia el efecto de enfriamiento. Si el módulo de batería está frío, el ventilador de aire 27 puede soplar aire calentado por un calentador (no ilustrado). Por tanto, el módulo de batería puede calentarse.

(Sistema de batería que incluye la pila de combustible de la segunda realización)

A continuación se ofrecerá una descripción de un sistema de batería que incluye la pila de combustible según la segunda realización. La figura 5 es un diagrama de configuración que ilustra un procedimiento que usa una pila de combustible C4 según la presente invención. La pila C4 corresponde a la pila C3, que está parcialmente cambiada. La pila C4 tiene una parte inferior dotada de un orificio de circulación de oxígeno 32 que se comunica con una cámara de almacenamiento de oxígeno 19, y un saliente 11d dotado de un orificio de circulación de hidrógeno 28 que se comunica con una cámara de almacenamiento de hidrógeno 18. El orificio de circulación de oxígeno 32 se conecta a un enfriador 34 por medio de un conducto 33. El enfriador 34 enfría un electrolito calentado por el funcionamiento de la pila C4. El electrolito del enfriador 34 se alimenta a una fuente de almacenamiento de electrolito 36. El electrolito en la fuente de almacenamiento de electrolito 36 se agita por un agitador 37, de modo que se suministra gas oxígeno generado desde la parte superior de la fuente de almacenamiento de electrolito 36 hasta una fuente de oxígeno 38, y luego se almacena en la fuente de oxígeno 38. Por otro lado, el orificio de circulación de hidrógeno 28 se conecta a un enfriador 30 por medio de un conducto 29. El enfriador 30 enfría gas hidrógeno. El gas hidrógeno del enfriador 30 se almacena en una fuente de hidrógeno 31.

El electrolito con oxígeno disuelto de alta concentración en la fuente de almacenamiento de electrolito 36 puede suministrarse a la cámara de almacenamiento de oxígeno 19 mediante una bomba 35. Además, puede suministrarse gas hidrógeno de alta presión desde la fuente de hidrógeno 31 hasta la cámara de almacenamiento de hidrógeno 18.

(Tercera realización)

Las figuras 6A y 6B son vistas en sección que ilustran, cada una, una estructura de una pila de combustible reversible C10 según una tercera realización de esta pila de combustible (en lo sucesivo, denominada simplemente pila C10). Más específicamente, la figura 6A es una vista en corte parcial en una dirección longitudinal. La figura 6B es una vista en sección tomada a lo largo de la línea A-A en la figura 6A. La pila C10 tiene una estructura cubierta con una envoltura externa 100. En la envoltura externa 100, una pluralidad de electrodos positivos tubulares 110 está alojada en una dirección axial de la envoltura externa 100 (una dirección X en la figura 6A). Además, un electrodo negativo 120 se llena y se dispone alrededor del electrodo positivo 110 con un separador 130 interpuesto entre el electrodo negativo 120 y el electrodo positivo 110. El electrodo negativo, el electrodo positivo, el separador y un electrolito que son elementos básicos de la pila C10 según esta realización pueden tener sustancias, composiciones y estructuras similares a las de la pila C1 según la primera realización, excepto en casos que van a describirse particularmente a continuación.

La envoltura externa 100 tiene una parte de cuerpo cilíndrica 101 y partes abombadas 102. Las partes abombadas 102 se proporcionan en aberturas formadas en dos extremos de la parte de cuerpo 101. La parte abombada 102 se abomba hacia fuera de la abertura para alejarse de la abertura, y cubre la abertura. Una junta de estanqueidad 103 está dispuesta entre la parte de cuerpo 101 y la parte abombada 102 con el fin de conservar la impermeabilidad a fluidos dentro de la envoltura externa 100. Cada una de la parte de cuerpo 101 y la parte abombada 102 pueden estar hechas de acero, preferiblemente acero de alta resistencia a la tracción. Por tanto, la parte de cuerpo 101 tiene forma cilíndrica y la parte abombada 102 se abomba hacia fuera. Por consiguiente, la envoltura externa 100 es capaz de resistir estructuralmente una presión ultralta.

En la envoltura externa 100 se proporcionan cámaras de almacenamiento de oxígeno 136a y 136b en espacios interiores de las partes abombadas 102, respectivamente. Cada una de las cámaras derecha e izquierda de almacenamiento de oxígeno 136a y 136b se define mediante una división 135. Las cámaras de almacenamiento de oxígeno 136a y 136b pueden conectarse a un dispositivo externo a través de bridas 211 y 212 unidas cada una a la envoltura externa 100. El electrodo positivo 110, el electrodo negativo 120, el separador 130 y un colector de corriente 134 están dispuestos en un espacio formado entre las cámaras de almacenamiento de oxígeno 136a y 136b y rodeados por las divisiones 135 y la parte de cuerpo 101.

La figura 7 es una vista en corte parcial que ilustra una estructura de electrodo de la pila C10. El colector de

corriente 134 es una tubería de acero perforada niquelada. El electrodo positivo 110 está formado de tal manera que una mezcla de pasta que contiene dióxido de manganeso se aplica alrededor del colector de corriente 134. El electrodo positivo 110 puede estar formado de tal manera que la mezcla se aplica directamente al colector de corriente 134. Alternativamente, el electrodo positivo 110 puede estar formado de tal manera que una lámina de electrodo positivo obtenida aplicando la mezcla a un sustrato de níquel espumado se enrolla alrededor del colector de corriente 134. El separador 130 está interpuesto entre el electrodo positivo 110 y el electrodo negativo 120 que contiene una aleación de almacenamiento de oxígeno. El separador 130 impide el contacto entre el electrodo positivo 110 y el electrodo negativo 120. Las cámaras de almacenamiento de oxígeno 136a y 136b ubicadas en los extremos derecho e izquierdo de la envoltura externa 100 se comunican entre sí a través del colector de corriente 134. El electrolito 137 en cada una de las cámaras de almacenamiento de oxígeno 136a y 136b puede fluir en una dirección mostrada con una marca de flecha en la figura 7.

Un espacio formado entre las divisiones derecha e izquierda 135 y ubicado hacia fuera del separador 130 se llena con una aleación de almacenamiento de hidrógeno que tiene un diámetro de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$ . Según esta configuración, el grado de vacío es de aproximadamente el 35%. El grado de vacío varía dependiendo de un procedimiento para llenar la aleación de almacenamiento de hidrógeno. El grado de vacío puede ser superior al 35%. Cuando el diámetro de partícula promedio es de 5 a 50  $\mu\text{m}$ , el grado de vacío es aproximadamente del 30 al 60%. Un vacío formado tal como se describió anteriormente sirve como una cámara de almacenamiento de hidrógeno 138. En el presente documento, el valor del diámetro de partícula promedio se obtiene usando un diámetro equivalente de esfera en función de la dispersión de luz de JIS Z 8910 como en las otras realizaciones.

Tal como se muestra con una línea discontinua en la figura 6A, una fuente de almacenamiento de gas hidrógeno 121 y un paso de almacenamiento 122 se conectan a la cámara de almacenamiento de hidrógeno 138 en la pila C10. El electrodo negativo 120 puede cargarse con gas hidrógeno suministrado desde el exterior.

El colector de corriente 134 del electrodo positivo pasa a través de divisiones 135 hechas de acero niquelado. Los dos extremos del colector de corriente 134 se soportan mediante las divisiones 135. Por tanto, la parte abombada 102 está conectada eléctricamente al electrodo positivo 110 por medio de la división 135. Por tanto, la parte abombada 102 sirve como terminal de electrodo positivo de la pila C10. Además, la parte de cuerpo 101 que está en contacto directo con el electrodo negativo 120 sirve como terminal de electrodo negativo. La junta de estanqueidad 103 no sólo tiene una propiedad sellante, sino también una propiedad aislante. Por tanto, la junta de estanqueidad 103 impide un cortocircuito entre el electrodo positivo 110 y el electrodo negativo 120.

A continuación se ofrecerá una descripción de las operaciones de la pila C10 configurada tal como se describió anteriormente. El electrolito 137 en el que se disuelve oxígeno se alimenta a la pila C10 a través de una de las bridas 211 (el lado derecho de la figura 6A). El electrolito 137 es un electrolito en el que se disuelve oxígeno en una alta concentración, y puede denominarse electrolito con oxígeno disuelto de alta concentración. El electrolito con oxígeno disuelto de alta concentración 137 fluye al interior del colector de corriente en forma de tubería 134, pasa a través de la perforación formada en el colector de corriente 134, y entra en contacto con el electrodo positivo 110. Por tanto, el oxihidróxido de manganeso en el electrodo positivo se oxida con oxígeno que se disuelve en el electrolito, y cambia a dióxido de manganeso. Como resultado, se carga el electrodo positivo. Por tanto, el oxígeno que se disuelve en el electrolito se consume para generar  $\text{H}_2\text{O}$ , de modo que baja la concentración de oxígeno en el electrolito. El electrolito 137 en el que baja la concentración de oxígeno (electrolito con oxígeno disuelto de baja concentración) se hace fluir al interior de la cámara de almacenamiento de oxígeno izquierda 136b, y finalmente se libera desde la brida 212 al exterior del sistema. Por otro lado, el electrodo negativo 120 se carga con gas hidrógeno que va a suministrarse desde la fuente de almacenamiento de gas hidrógeno externa 121.

La pila C10 se descarga de tal manera que se conecta una carga eléctrica entre la parte abombada 102 que sirve como terminal de electrodo positivo y la parte de cuerpo 101 que sirve como terminal de electrodo negativo por medio de un cable (no ilustrado). Por tanto, se alimenta corriente eléctrica a la carga eléctrica. La corriente eléctrica de carga puede sacarse desde ambas partes abombadas 102. Por tanto, la corriente eléctrica que fluye a través del colector de corriente 134 se separa en dos, una de las cuales se alimenta a la derecha y la otra de las cuales se alimenta a la izquierda, de modo que la pérdidas por el efecto Joule se reduce a aproximadamente un cuarto.

A continuación se ofrecerá una descripción de un caso en el que la pila C10 se carga convirtiendo energía eléctrica en energía química. En la pila C10, la cámara de almacenamiento de hidrógeno 138 es capaz de almacenar gas hidrógeno generado por sobrecarga. Además, en la pila C10, cada una de las cámaras de almacenamiento de oxígeno 136a y 136b es capaz de almacenar oxígeno en un estado en el que el oxígeno se disuelve en el electrolito. Es decir, la pila C10 según esta realización es capaz de almacenar energía eléctrica convirtiendo la energía eléctrica en energía química. Además, la pila C10 es capaz de emitir energía eléctrica según sea apropiado convirtiendo la energía química en energía eléctrica. Por tanto, a diferencia de una batería secundaria convencional, la pila C10 no tiene limitación en la capacidad de acumulación de energía debido a la cantidad del material activo.

Tal como en la pila C1 según la primera realización, la pila C10 según esta realización se descarga por la reacción de batería en el momento de la descarga y se carga con gas hidrógeno y oxígeno. En el momento de la carga y descarga descritas anteriormente, el dióxido de manganeso sirve como catalizador para una reacción en el electrodo



positivo. Por otro lado, la aleación de almacenamiento de hidrógeno sirve como catalizador para una reacción en el electrodo negativo.

La figura 8 ilustra un proceso de generación de energía que usa la pila C10 según la cuarta realización. Un conducto 220 está conectado a la pila C10 por medio de la brida 212. El electrolito 137 degradado por la descarga de la pila C10 se hace fluir al interior de una primera cámara 231 de un aparato de ajuste de concentración de sal 230 a través del conducto 220. Una membrana de osmosis inversa 233 está unida al aparato de ajuste de concentración de sal 230. El aparato de ajuste de concentración de sal 230 está dividido en la primera cámara 231 y una segunda cámara 232 mediante la membrana de osmosis inversa 233. La membrana de osmosis inversa 233 tiene la función de permitir que pase selectivamente agua en el electrolito 137 a través de la misma. El agua transferida se retiene como un drenaje en la segunda cámara 232, y se libera desde una salida de drenaje 234 al exterior del sistema. El electrolito 137 del aparato de ajuste de concentración de sal 230 se lleva a un aparato de ajuste de concentración de oxígeno 250 a través de un conducto 221. El aparato de ajuste de concentración de oxígeno 250 tiene una parte inferior a la que están conectados una fuente de almacenamiento de oxígeno 251 y un paso de almacenamiento 252. El gas oxígeno está en contacto con el electrolito 137, de modo que la concentración de oxígeno disuelto en el electrolito se potencia. En el presente documento, el aparato de ajuste de concentración de oxígeno 250 está dotado de un paso de almacenamiento independiente 253, de modo que el oxígeno generado por la sobrecarga puede almacenarse en la fuente de almacenamiento de oxígeno 251. Por tanto, el electrolito con oxígeno disuelto de alta concentración en la fuente de almacenamiento de oxígeno 251 puede devolverse al aparato de ajuste de concentración de oxígeno 250. Este electrolito puede utilizarse para el ajuste de la concentración de oxígeno reducida mediante descarga.

La temperatura del electrolito 137 del aparato de ajuste de concentración de oxígeno 250 se eleva a causa del uso de la pila. El electrolito 137 se enfría mediante un enfriador 260 para alcanzar una temperatura predeterminada. Después, el electrolito 137 se presiona mediante una bomba 270 y se devuelve a la pila C10 a través de un conducto 222.

(Cuarta realización)

La figura 9 es una vista en sección que ilustra esquemáticamente, en una dirección axial, una pila de combustible reversible según una cuarta realización de esta pila de combustible (en lo sucesivo, denominada simplemente pila C30). Un electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador y un electrolito que son elementos básicos de la pila C30 según esta realización pueden tener sustancias, composiciones y estructuras similares a las de la pila C1 según la primera realización, excepto aspectos que van a describirse particularmente a continuación. Tal como se ilustra en la figura 9, la pila C30 incluye, como elementos constituyentes principales, una carcasa externa 300, un colector de corriente 310 y los electrodos alojados en la carcasa externa. La carcasa externa 300 incluye una tubería redondeada 301 y elementos de tapa en forma de disco 302. Los elementos de tapa 302 están proporcionados en aberturas formadas en dos extremos de la tubería redondeada 301. Cada uno de la tubería redondeada 301 y el elemento de tapa 302 está compuesto por hierro niquelado.

El colector de corriente 310 está compuesto por hierro niquelado eléctricamente conductor formado hasta obtener una forma de varilla. El colector de corriente 310 tiene dos extremos que pasan a través de orificios formados en los centros de los elementos de tapa 302. Los dos extremos del colector de corriente 310 se enroscan en tuercas 311. Estas tuercas 311 fijan el colector de corriente 310 a los elementos de tapa 302. Cada una de las tuercas 311 está formada hasta obtener una forma de bolsa. Esto impide que el electrolito se escape de la pila. Una junta de estanqueidad 312 que tiene una propiedad aislante se proporciona entre la tuerca 311 y el elemento de tapa 302. La junta de estanqueidad 312 impide el contacto eléctrico entre el colector de corriente 310 y el elemento de tapa 302. Una junta de estanqueidad 303 para sellar la pila se proporciona entre la tubería redondeada 301 y el elemento de tapa 302. La junta de estanqueidad 303 tiene una propiedad aislante. Por tanto, la junta de estanqueidad 303 impide el contacto eléctrico entre la tubería redondeada 301 y el elemento de tapa 302. El colector de corriente 310 se somete a niquelado y, por tanto, se impide que se corra por el electrolito.

El electrodo positivo 320 y el electrodo negativo 330 se apilan en una dirección axial de la tubería redondeada 301 (una dirección X en la figura 9) con el separador 340 interpuesto entre los mismos. El electrodo positivo 320 y el electrodo negativo 330 están alojados en la carcasa externa 300. El separador retiene el electrolito. El separador 340 permite el aislamiento entre los electrodos positivo y negativo, y también permite que pasen iones a través del mismo. El electrodo positivo 320 está compuesto por un sustrato de níquel espumado relleno de dióxido de manganeso. El electrodo negativo 330 está compuesto por un sustrato de níquel espumado relleno de una aleación de almacenamiento de hidrógeno. Por tanto, el gas hidrógeno es capaz de pasar a través del electrodo negativo. El electrodo positivo 320 está formado en una forma sustancialmente de disco y tiene un diámetro externo que es ligeramente más grande que el diámetro interno de la tubería redondeada 301. El electrodo positivo 320 está cortado parcialmente en posiciones espaciadas entre sí 180 grados en la periferia externa del mismo. La periferia externa del electrodo positivo 320 está en contacto con una superficie interna de la tubería redondeada 301, excepto las partes cortadas (véase la figura 10A). Una hendidura 321 está formada entre la parte cortada del electrodo positivo 320 y la tubería redondeada 301. Una junta de estanqueidad de PP 351 que está compuesta por polipropileno y tiene el mismo grosor que el electrodo positivo 320 está interpuesta entre el electrodo positivo 320 y el colector de corriente

310 en el electrodo positivo 320. Esta junta de estanqueidad de PP 351 permite el aislamiento entre el electrodo positivo 320 y el colector de corriente 310.

5 La figura 10A ilustra una sección de la pila C30 tomada a lo largo de la línea B-B, y la figura 10B ilustra una sección de la pila C30 tomada a lo largo de la línea C-C.

10 El electrodo negativo 330 tiene forma de disco. El electrodo negativo 330 tiene una sección en forma de U y está abierto en una dirección circunferencial interna. El colector de corriente 310 pasa a través de un orificio formado en el centro del electrodo negativo 330. Este orificio pasante tiene un diámetro que es ligeramente menor que el diámetro externo del colector de corriente 310. Por tanto, la parte de diámetro interno del electrodo negativo 330 y la parte de diámetro externo del colector de corriente 310 están en contacto entre sí. El espacio rodeado con el electrodo negativo 330 y el colector de corriente 310 forma una cámara de almacenamiento de hidrógeno 380. El separador 340 está interpuesto entre el electrodo positivo 320 y el electrodo negativo 330. En el electrodo negativo 330, una superficie periférica externa en una dirección de radio está cubierta con una junta de estanqueidad de PP 352. El diámetro externo de la junta de estanqueidad de PP 351 es menor que el diámetro interno de la tubería redondeada 301. Por tanto, un espacio (holgura) 331 se forma entre la junta de estanqueidad de PP 351 y la tubería redondeada 301 (véase la figura 10B). Además, en el electrodo negativo 330, la parte que no está de frente al separador 340 y la cámara de almacenamiento de hidrógeno 380 están cubiertas con una junta de estanqueidad de PP 353.

20 El elemento de tapa 302 tiene un orificio de suministro de gas hidrógeno 373. El electrodo positivo 320 tiene una abertura 351a, y la junta de estanqueidad de PP 353 tiene una abertura 353a. Cada una de las aberturas 351a y 353a forma un paso de gas hidrógeno 370 que se comunica con la cámara de almacenamiento de hidrógeno 380. Tal como se ilustra en la figura 11, una fuente de almacenamiento de gas hidrógeno a alta presión 371 está conectada al orificio de suministro de gas hidrógeno 373 por medio de un paso de almacenamiento 372. Puede suministrarse gas hidrógeno de alta presión a cada cámara de almacenamiento de hidrógeno 380 a través del paso de gas hidrógeno 370.

30 Una entrada de electrolito 365 y una salida de electrolito 366 correspondientes a una entrada y una salida para el electrolito con oxígeno disuelto están proporcionadas en el elemento de tapa 302 en posiciones espaciadas entre sí 180 grados. La entrada de electrolito 365 y la salida de electrolito 366 se comunican con las hendiduras 321, respectivamente. Además, la hendidura 321 se comunica con la holgura 331 formada entre la junta de estanqueidad de PP 351 y la tubería redondeada 301. Por tanto, el electrolito que entra a través de la entrada de electrolito 365 circula a través de la pila C30 a lo largo de la superficie interna de la tubería redondeada 301, y luego se libera desde la salida de electrolito 366. Tal como se ilustra en la figura 11, una fuente de suministro de electrolito con oxígeno disuelto de alta concentración 361 está conectada a la entrada de electrolito 365 por medio de un paso de suministro 362. Por otro lado, una cámara de ajuste de electrolito 363 está conectada a la salida de electrolito 366 por medio de un paso de liberación 364. El electrolito que contiene una baja concentración de oxígeno se trata en la cámara de ajuste de electrolito 363.

40 La figura 12 es un diagrama de sistema que ilustra un procedimiento de tratamiento de electrolito relacionado con la pila C30 según una quinta realización. El electrolito de la salida de electrolito 366 de la pila C30 se alimenta a un enfriador 326 a través de un conducto 364a. El electrolito calentado por el uso de la pila se enfría mediante el enfriador 326 para alcanzar una temperatura determinada. Después, el electrolito se presiona mediante una bomba 327, y se lleva a la cámara de ajuste de electrolito 363 por medio de un conducto 364b. En este caso, se retira agua parcial y selectivamente del electrolito. Además, el electrolito recibe el suministro de oxígeno desde la fuente de suministro de electrolito 361. Por tanto, la concentración de oxígeno del electrolito se ajusta. Después, el electrolito se devuelve a la pila C30 a través de un conducto 364c.

50 A continuación se ofrecerá una descripción de las funciones de la pila C30. Tal como se describió anteriormente, gas hidrógeno suministrado desde el orificio de suministro de gas hidrógeno 373 se conduce a la cámara de almacenamiento de hidrógeno 380, de modo que se carga el electrodo negativo 330. Por otro lado, el electrolito con oxígeno disuelto de alta concentración de la entrada de electrolito 365 se alimenta desde la hendidura 321 hasta el electrodo positivo 320, de modo que se carga el electrodo positivo 320. Cuando el electrodo positivo 320 está cargado, se genera H<sub>2</sub>O. Este H<sub>2</sub>O se mezcla en el electrolito y después se libera desde la salida de electrolito 366 hasta el exterior de la pila C30.

60 Al igual que en la carga y descarga en la pila C1 según la primera realización, en el momento de la descarga, la pila C30 según esta realización se descarga mediante la función como batería secundaria, y se carga químicamente con gas hidrógeno y oxígeno. Es decir, la pila C30 se descarga como batería secundaria y, al mismo tiempo, se carga con gas. En este caso, el dióxido de manganeso sirve como catalizador para una reacción en el electrodo positivo. Por otro lado, la aleación de almacenamiento de hidrógeno sirve como catalizador para una reacción en el electrodo negativo. Además, la pila C30 puede cargarse con corriente eléctrica. Puede almacenarse gas hidrógeno generado por sobrecarga en la fuente de almacenamiento de gas hidrógeno 371 a través del paso de gas hidrógeno 370 y el paso de almacenamiento 372. Además, puede almacenarse gas oxígeno en el estado en el que el gas oxígeno se disuelve en el electrolito. Dicho de otro modo, la pila C30 según esta realización es capaz de almacenar energía

65

eléctrica convirtiendo la energía eléctrica en energía química. Por tanto, a diferencia de una batería secundaria convencional, la pila C30 no tiene limitación en la capacidad de acumulación de energía debido a la cantidad del material activo.

5 En la pila C30, se suministra gas hidrógeno al electrodo negativo. Por tanto, el electrodo negativo no se oxida ni siquiera mediante descarga. Por consiguiente, la vida útil del electrodo negativo no se degrada a causa de la expansión y contracción de volumen. El electrodo positivo se carga mediante la oxidación usando oxígeno en el electrolito con oxígeno disuelto. Por tanto, el electrodo positivo no se degrada por la descarga.

10 <Eficiencia energética de la pila de combustible reversible>

En el caso en el que se genera energía eléctrica usando una reacción química, se establece una relación de  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ , en la que  $\Delta H$  representa energía que va a obtenerse a partir de productos químicos usados,  $\Delta G$  representa la cantidad de electricidad generada y  $T\Delta S$  representa el calor generado.

15 En el caso en el que se convierte hidrógeno en energía eléctrica en una pila de combustible, el calor ( $T\Delta S$ ) ocupa el 17% de la energía química  $\Delta H$  obtenida a partir de hidrógeno. Con el fin de disminuir la cantidad de calor generado, se genera electricidad suministrando hidrógeno a alta presión a la pila de combustible. Por tanto, es posible restringir la generación de calor y potenciar la eficiencia de generación energética. En el caso en el que se produce hidrógeno a partir de energía eléctrica en la pila de combustible, se usa el calor ( $T\Delta S$ ) correspondiente al 17% de la energía  $\Delta H$  obtenida a partir de hidrógeno. En el presente documento, cuando se genera hidrógeno y oxígeno a presión atmosférica, el trabajo se realiza contra una atmósfera, que conduce a una pérdida. Por este motivo, se realiza electrólisis en un espacio sellado. Por tanto, el calor usado  $T\Delta S$  puede hacerse más pequeño que el 17% de la energía  $\Delta H$ . La figura 17 ilustra resultados de cálculo termodinámico. Esta figura indica que como la presión aumenta, el calor  $T\Delta S$  disminuye.

25 En esta pila de combustible, oxígeno e hidrógeno obtenidos aplicando electrólisis al electrolito se almacenan y se utilizan a alta presión sin volver a la presión atmosférica. Por tanto, es posible obtener una alta eficiencia de generación energética  $\eta$ .

30 Además, el potencial  $V$  es proporcional a la energía libre  $\Delta G$ . Es decir, se establece una relación de  $V = \Delta G/FM$  (en este caso,  $F$ : coeficiente de Faraday;  $M$ : peso molecular). Más específicamente, como el potencial  $V$  aumenta, la energía libre  $\Delta G$  aumenta y la eficiencia de generación energética  $\eta$  también se potencia. Tal como se ilustra en la figura 16, esta pila de combustible se conserva en el casi siempre alto potencial y mantiene la alta eficiencia de generación energética  $\eta$ .

35 Una tensión de terminal para una pila de combustible en el momento del circuito abierto se encuentra dentro de un intervalo desde 0,8 hasta 1,48 V. Cuando continúa la descarga del electrodo positivo, el oxihidróxido de manganeso ocupa casi toda la composición, y la presión del electrolito es de 0,1 MPa, entonces, la tensión de terminal pasa a ser de 0,8 V. Cuando continúa la carga del electrodo positivo, el dióxido de manganeso ocupa casi toda la composición, y la presión del electrolito supera los 10 MPa y además, la tensión de terminal pasa a ser de 1,48 V.

### Aplicabilidad industrial

45 Esta pila de combustible puede usarse adecuadamente como un aparato de almacenamiento de energía industrial y un aparato de almacenamiento de energía de consumo.

### Lista de signos de referencia

- 50 1 Cubierta de electrodo negativo
- 2 Cubierta de electrodo positivo
- 3 Electrolito
- 55 4 Electrodo negativo
- 5 Separador
- 60 6 Electrodo positivo
- 7 Cámara de almacenamiento de oxígeno
- 8 Cámara de almacenamiento de hidrógeno

65

	9 Elemento de pared
	10 Carcasa externa
5	11 Terminal de electrodo negativo
	13 Electrolito
	14 Electrodo negativo
10	15 Separador
	16 Electrodo positivo
15	17 Elemento de aislamiento
	18 Cámara de almacenamiento de hidrógeno
	19 Cámara de almacenamiento de oxígeno
20	25 Placa de colector de corriente
	26 Paso de refrigerante
25	27 Ventilador de aire
	28 Orificio de circulación de hidrógeno
	29 Conducto
30	30 Enfriador
	31 Fuente de hidrógeno
35	32 Orificio de circulación de oxígeno
	33 Conducto
	34 Enfriador
40	35 Bomba
	36 Fuente de almacenamiento de electrolito
45	37 Agitador
	38 Fuente de oxígeno
	100 Envoltura externa
50	101 Parte de cuerpo
	102 Parte abombada
55	103 Junta de estanqueidad
	110 Electrodo positivo
	120 Electrodo negativo
60	121 Fuente de almacenamiento de gas hidrógeno
	130 Separador
65	134 Colector de corriente

	135 División
	136a, 136b Cámara de almacenamiento de oxígeno
5	137 Electrolito
	138 Cámara de almacenamiento de hidrógeno
	211,212 Brida
10	220, 221, 222 Conducto
	230 Aparato de ajuste de concentración de sal
15	233 Membrana de osmosis inversa
	250 Aparato de ajuste de concentración de oxígeno
	251 Fuente de almacenamiento de oxígeno
20	260 Enfriador
	270 Bomba
25	300 Carcasa externa
	301 Tubería redondeada
	302 Elemento de tapa
30	310 Colector de corriente
	311 Tuerca
35	320 Electrodo positivo
	321 Hendidura
	330 Electrodo negativo
40	331 Holgura
	340 Separador
45	351, 352, 353 Junta de estanqueidad de PP
	365 Entrada de electrolito
	361 Fuente de suministro de electrolito
50	363 Cámara de ajuste de electrolito
	364 Paso de liberación
55	366 Salida de electrolito
	371 Fuente de almacenamiento de gas hidrógeno
	372 Paso de almacenamiento de gas hidrógeno
60	373 Orificio de suministro de gas hidrógeno
	380 Cámara de almacenamiento de hidrógeno

**REIVINDICACIONES**

1. Pila de combustible reversible que comprende:
- 5 un electrodo positivo (6) que contiene dióxido de manganeso;
- un electrodo negativo (4) que contiene un material de almacenamiento de hidrógeno;
- 10 un separador (5) dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y
- un electrolito (3),
- comprendiendo además la pila de combustible reversible:
- 15 una cámara de almacenamiento de hidrógeno (8) para almacenar hidrógeno generado a partir del electrodo negativo mediante electrólisis del electrolito; y
- una cámara de almacenamiento de oxígeno (7) para almacenar oxígeno generado a partir del electrodo positivo mediante la electrólisis del electrolito en la que
- 20 el oxígeno es el oxígeno disuelto en el electrolito,
- caracterizada porque
- 25 la razón del electrolito llenado en la cámara de almacenamiento de oxígeno es del 95 al 100% con respecto al volumen de la cámara de almacenamiento de oxígeno, definiéndose dicho volumen como el 100%, y
- la presión del electrolito es de 0,2 MPa a 278 MPa.
- 30 2. Pila de combustible reversible según la reivindicación 1, en la que
- la cantidad de oxígeno que se disuelve en el electrolito es de 0,02 a 24 g/L.
- 35 3. Pila de combustible reversible según la reivindicación 1, en la que
- cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo es un electrodo de generación de energía y es también un electrodo para la electrólisis del electrolito usando corriente eléctrica alimentada desde el exterior.
- 40 4. Pila de combustible reversible según la reivindicación 1, que comprende además:
- una envoltura externa (100) que incluye una parte de cuerpo tubular y partes abombadas proporcionadas en aberturas formadas en dos extremos de la parte de cuerpo para abombar hacia fuera las aberturas y
- 45 cubrir las aberturas;
- las cámaras de almacenamiento de oxígeno formadas en espacios interiores de las partes abombadas en la envoltura externa; y
- 50 un colector de corriente tubular alojado en la envoltura externa en una dirección axial y que tiene dos extremos abiertos en las cámaras de almacenamiento de oxígeno, en la que
- el electrodo positivo está dispuesto en la periferia externa del colector de corriente,
- el separador cubre el electrodo positivo,
- 55 la cámara de almacenamiento de hidrógeno está formada entre el separador y la envoltura externa,
- el electrodo negativo se llena en la cámara de almacenamiento de hidrógeno, y
- 60 el electrolito se almacena en las cámaras de almacenamiento de oxígeno y puede hacerse fluir entre las cámaras de almacenamiento de oxígeno a través del colector de corriente.
5. Pila de combustible reversible según la reivindicación 1, que comprende además:
- 65 una carcasa externa que incluye una parte de cuerpo tubular; y

- un colector de corriente en forma de varilla que pasa a través del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, en la que
- 5 el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador están apilados en una dirección axial de la parte de cuerpo y están alojados en la carcasa externa,
- el electrodo positivo tiene una hendidura que se forma cortando una parte de la periferia externa del mismo, y la periferia externa del electrodo positivo está en contacto con una superficie interna de la parte de cuerpo excepto la hendidura,
- 10 el electrodo positivo no está en contacto con el colector de corriente,
- el electrodo negativo tiene una sección en forma de U abierta en una dirección circunferencial interna y está en contacto con el colector de corriente,
- 15 el espacio rodeado con el electrodo negativo y el colector de corriente forma la cámara de almacenamiento de hidrógeno,
- la dimensión externa del electrodo negativo es más pequeña que la dimensión interna de la parte de cuerpo, y un depósito de electrolito se proporciona entre el electrodo negativo y la parte de cuerpo para comunicarse con la hendidura, y
- 20 la cámara de almacenamiento de oxígeno incluye la hendidura y el depósito de electrolito.
- 25 6. Sistema de pila de combustible reversible, que comprende:
- una pila de combustible reversible según la reivindicación 4 o 5; y
- 30 una fuente de almacenamiento de oxígeno y una fuente de almacenamiento de hidrógeno conectada cada una a la pila de combustible, en el que
- la fuente de almacenamiento de oxígeno puede suministrar oxígeno que se disuelve en el electrolito a la pila de combustible reversible, y puede almacenar oxígeno generado a partir de la pila de combustible reversible en un estado en el que el oxígeno se disuelve en el electrolito, y
- 35 la fuente de almacenamiento de gas hidrógeno puede suministrar gas hidrógeno a la pila de combustible reversible y puede almacenar gas hidrógeno generado a partir de la pila de combustible reversible.
- 40 7. Sistema de pila de combustible reversible, que comprende:
- una pila de combustible reversible según la reivindicación 4 o 5;
- un aparato de ajuste de concentración de sal conectado a la pila de combustible reversible para retirar agua contenida en el electrolito; y
- 45 un aparato de ajuste de concentración de oxígeno conectado a la pila de combustible reversible para suministrar oxígeno al electrolito, ajustando de ese modo una concentración de oxígeno disuelto.
- 50 8. Pila de combustible reversible según la reivindicación 1, en la que
- el dióxido de manganeso sirve como catalizador para una reacción de carga en el electrodo positivo, y el material de almacenamiento de hidrógeno sirve como catalizador para una reacción de carga en el electrodo negativo.
- 55 9. Pila de combustible reversible según la reivindicación 1, en la que
- el electrodo positivo contiene, además de dióxido de manganeso, óxido de manganeso superior.
- 60 10. Pila de combustible reversible según la reivindicación 1, en la que
- el contenido de tetraóxido de trimanganeso ( $Mn_3O_4$ ) en el electrodo positivo no supera el 5% en peso con relación al peso del electrodo positivo.
- 65 11. Pila de combustible reversible según la reivindicación 1, en la que
- el dióxido de manganeso contenido en el electrodo positivo se somete a recubrimiento de carbono.

12. Pila de combustible reversible según la reivindicación 1, en la que  
el material de almacenamiento de hidrógeno contiene una aleación de almacenamiento de hidrógeno o al  
menos una clase de metal seleccionado del grupo que consiste en Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni.
- 5
13. Pila de combustible reversible según la reivindicación 1, en la que  
en el electrodo negativo, la superficie que está en contacto con el separador contiene un material hidrófilo, y  
la superficie que está en contacto con la cámara de almacenamiento de hidrógeno contiene un material  
hidrófobo.
- 10
14. Pila de combustible reversible según la reivindicación 1, en la que  
la cámara de almacenamiento de oxígeno tiene una superficie interna recubierta con níquel o cromo.
- 15



Fig. 1

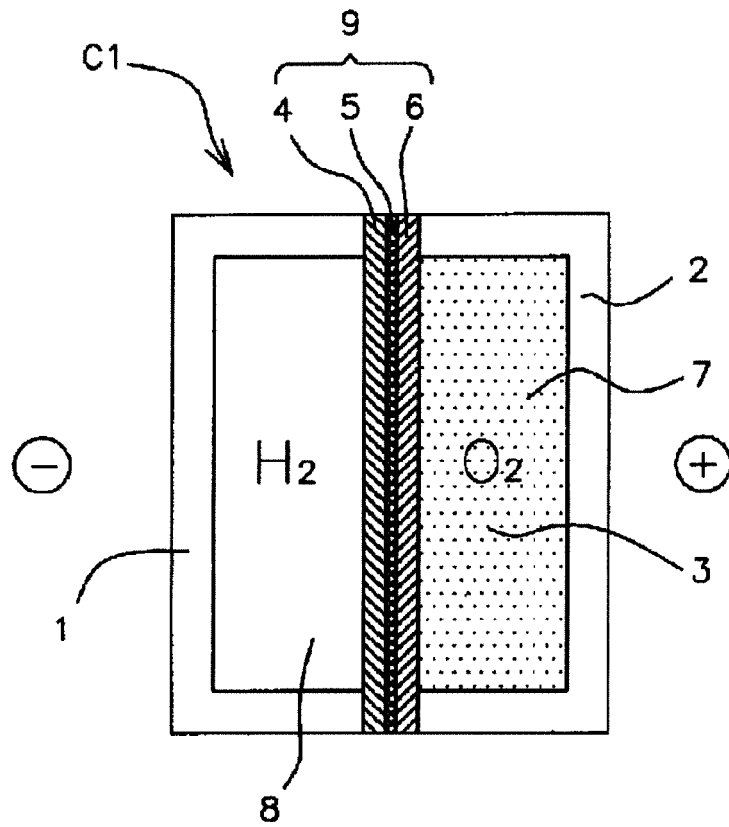


Fig. 2A

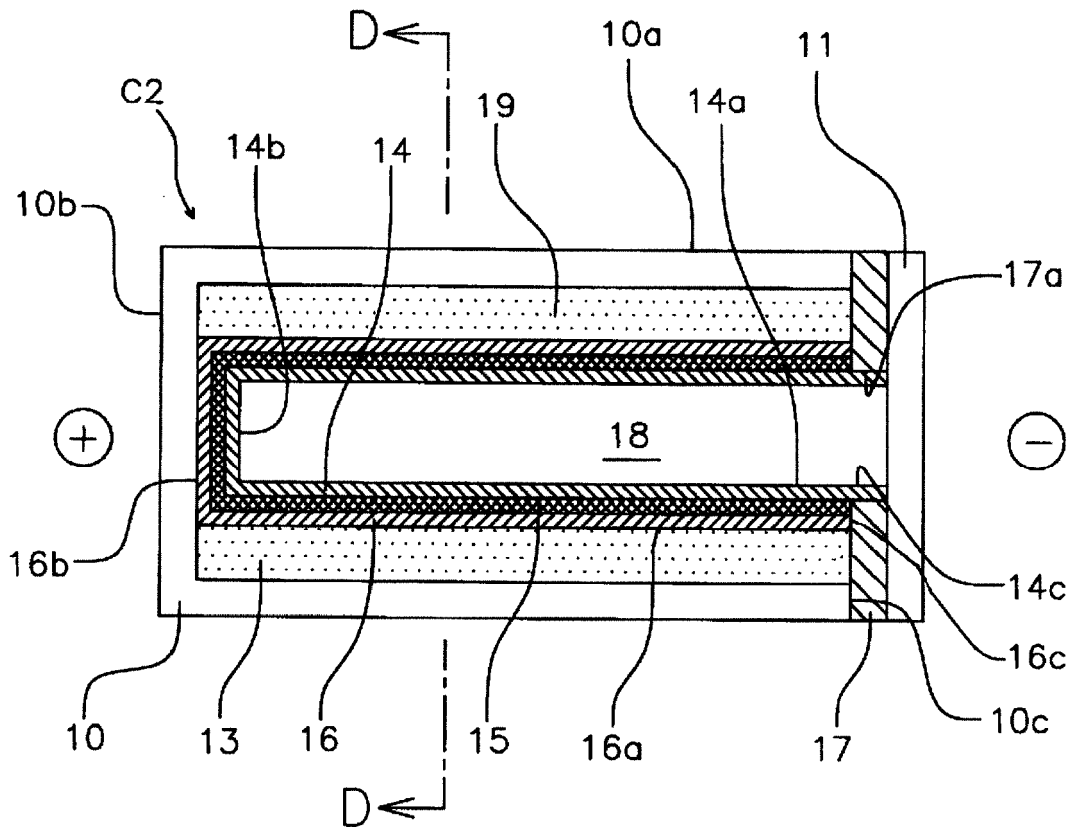


Fig. 2B

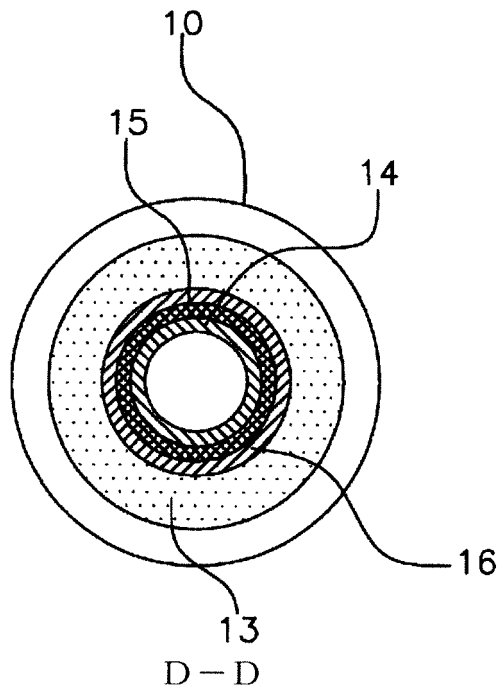


Fig. 3

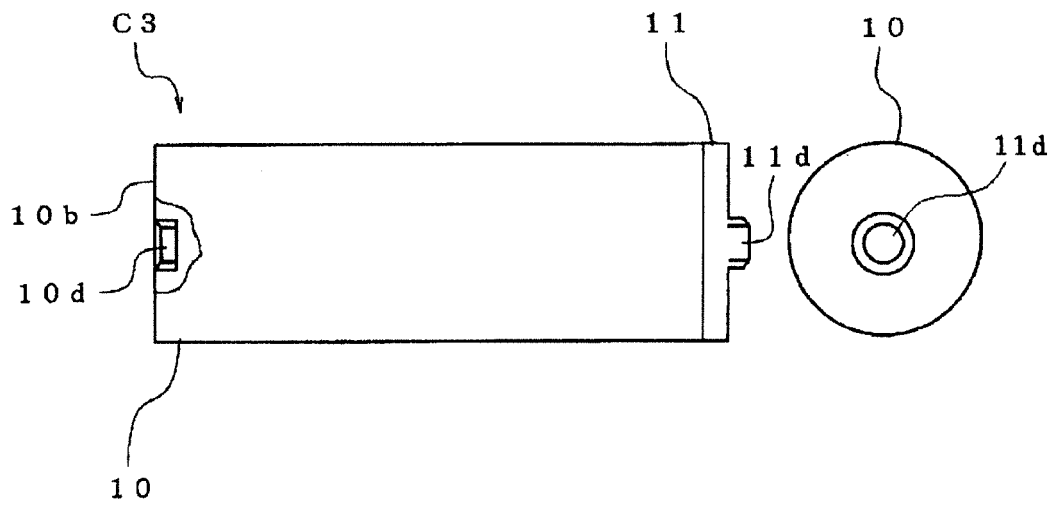


Fig. 4A

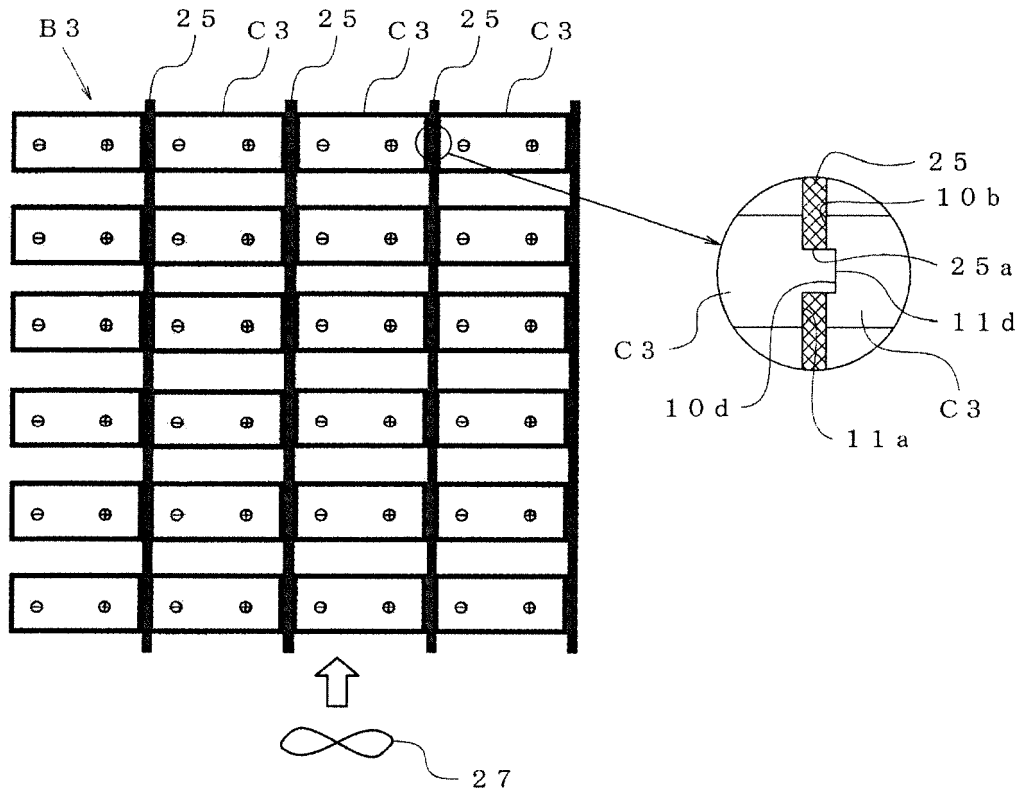


Fig. 4B

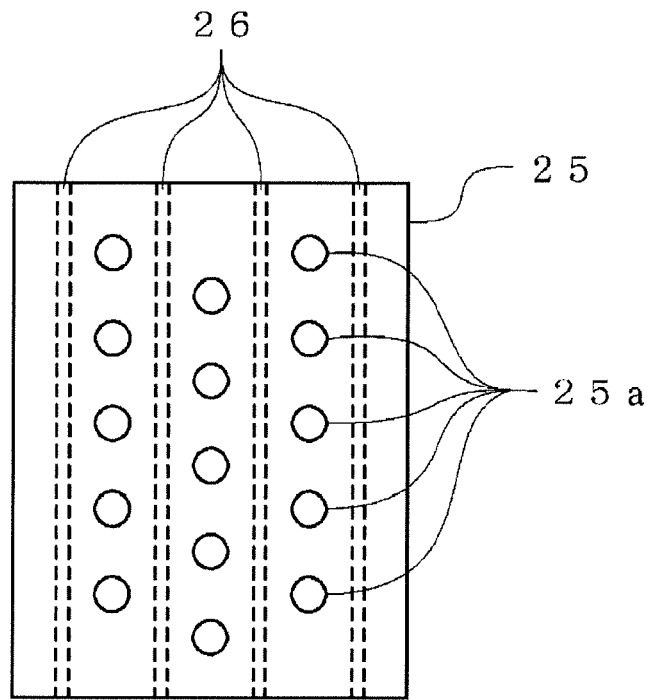


Fig. 5

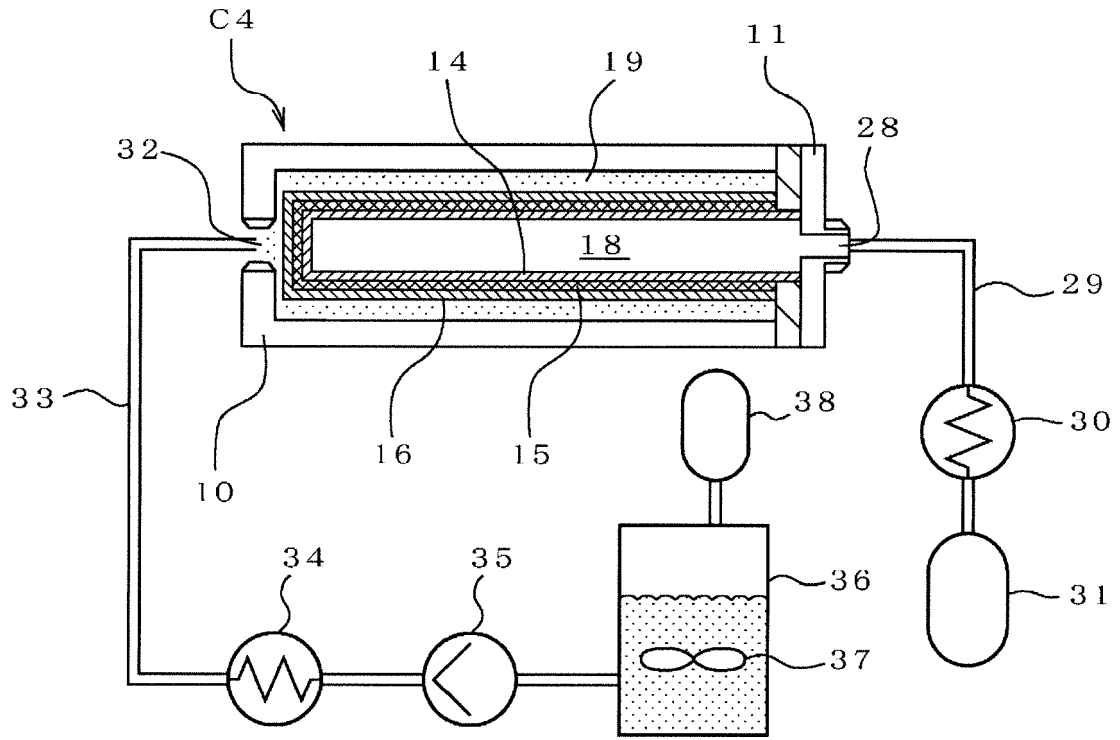


Fig. 6A

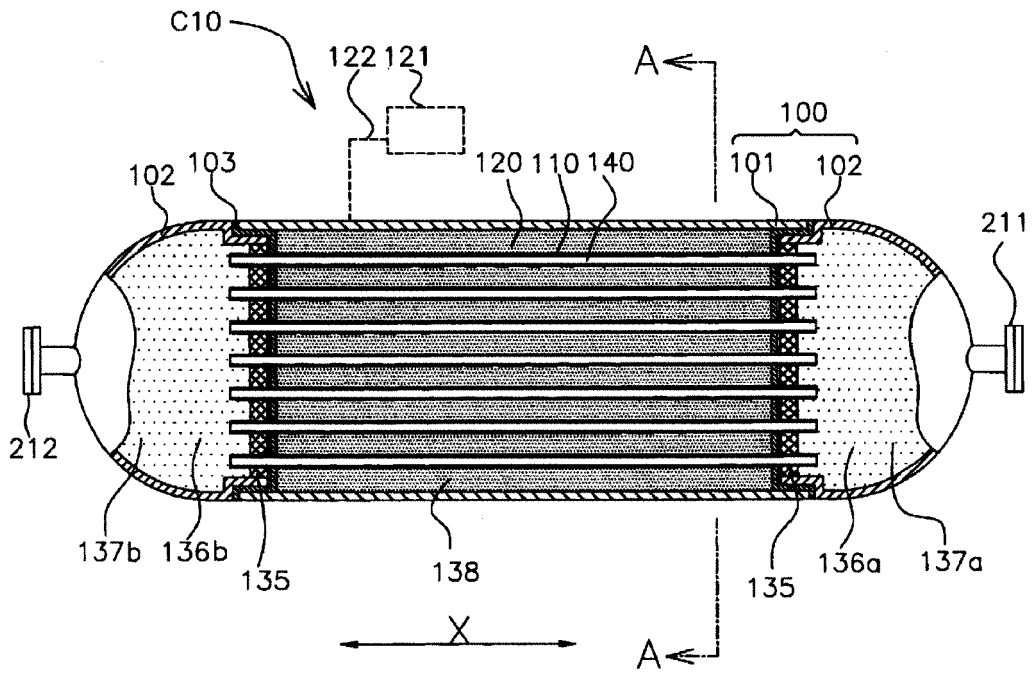




Fig. 6B

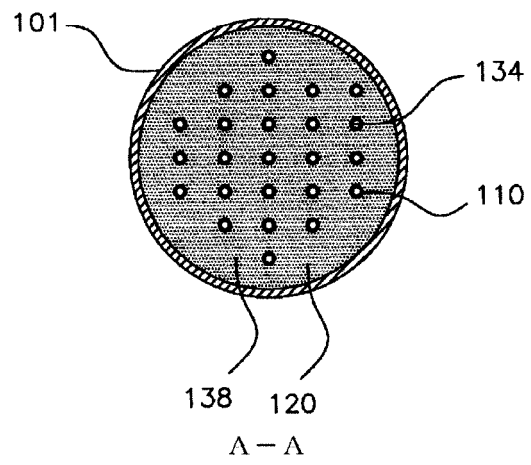


Fig. 7

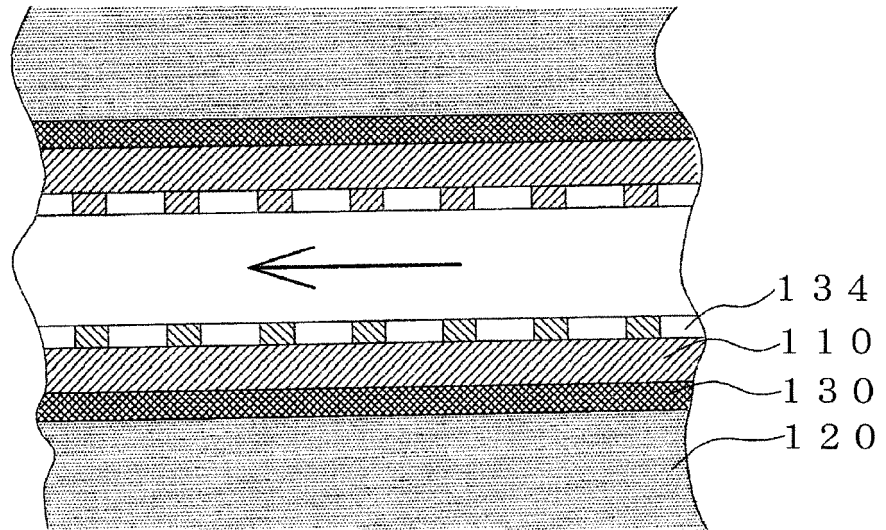


Fig. 8

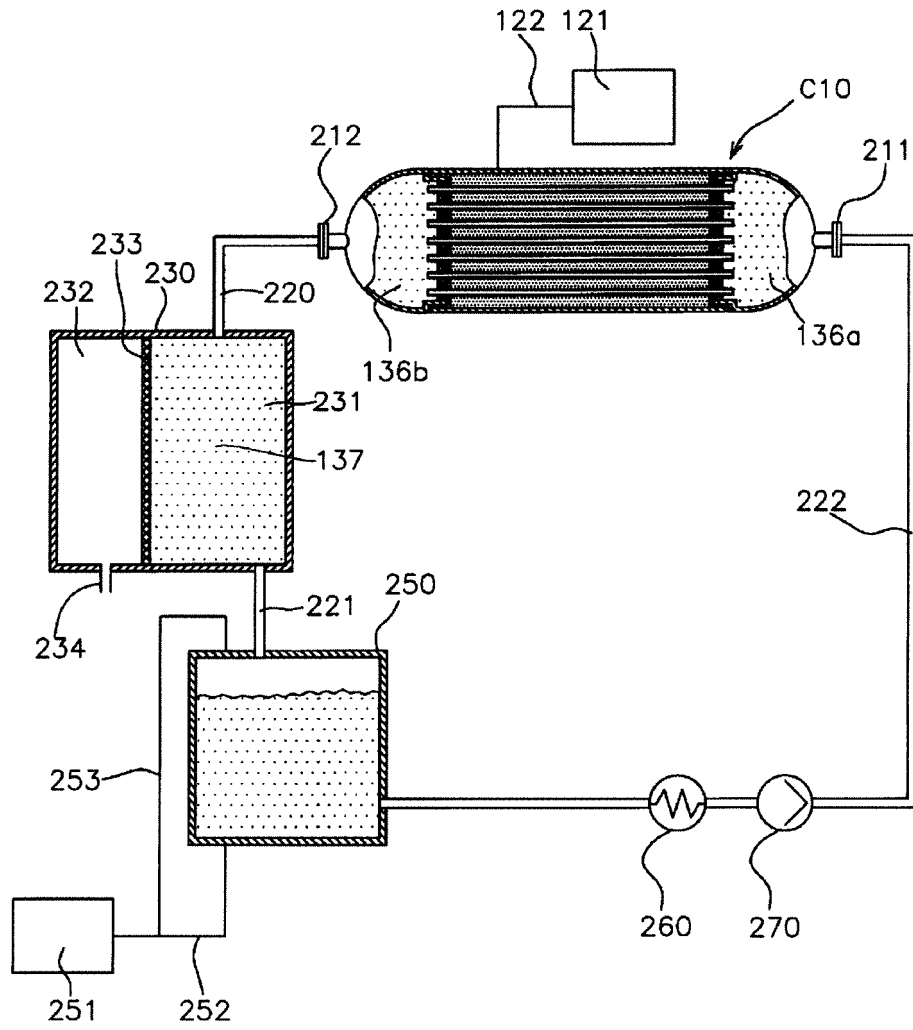


Fig. 9

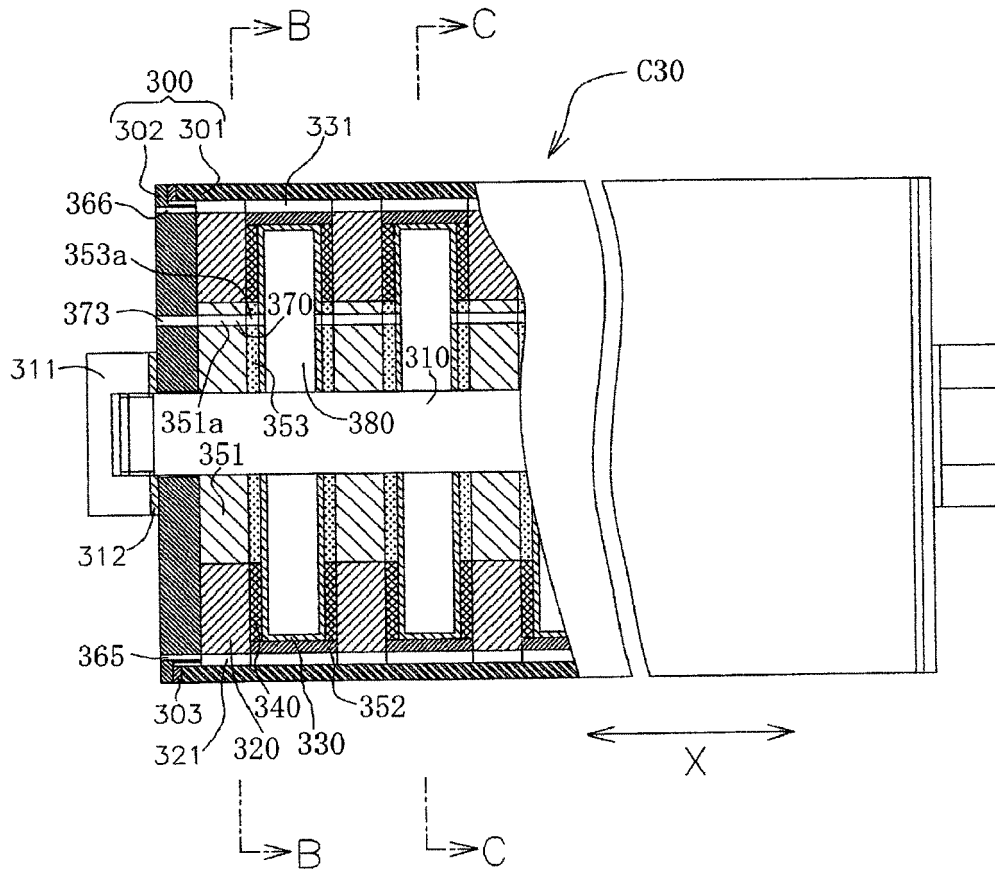


Fig. 10A

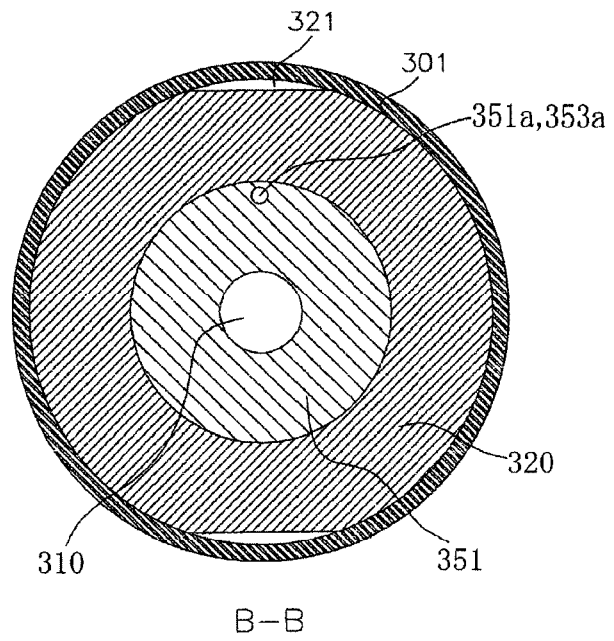


Fig. 10B

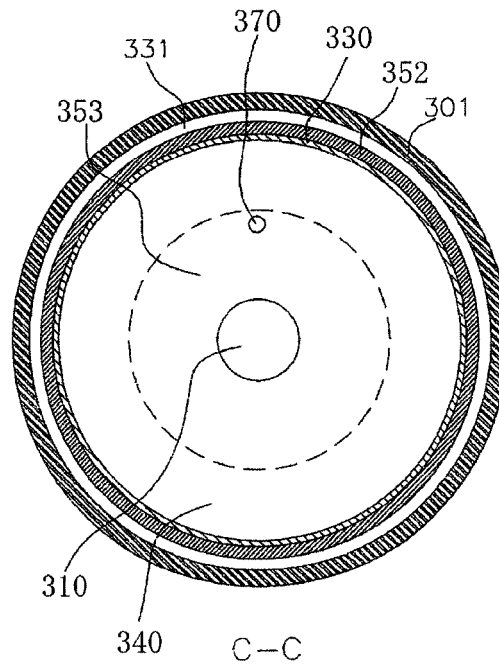


Fig. 11

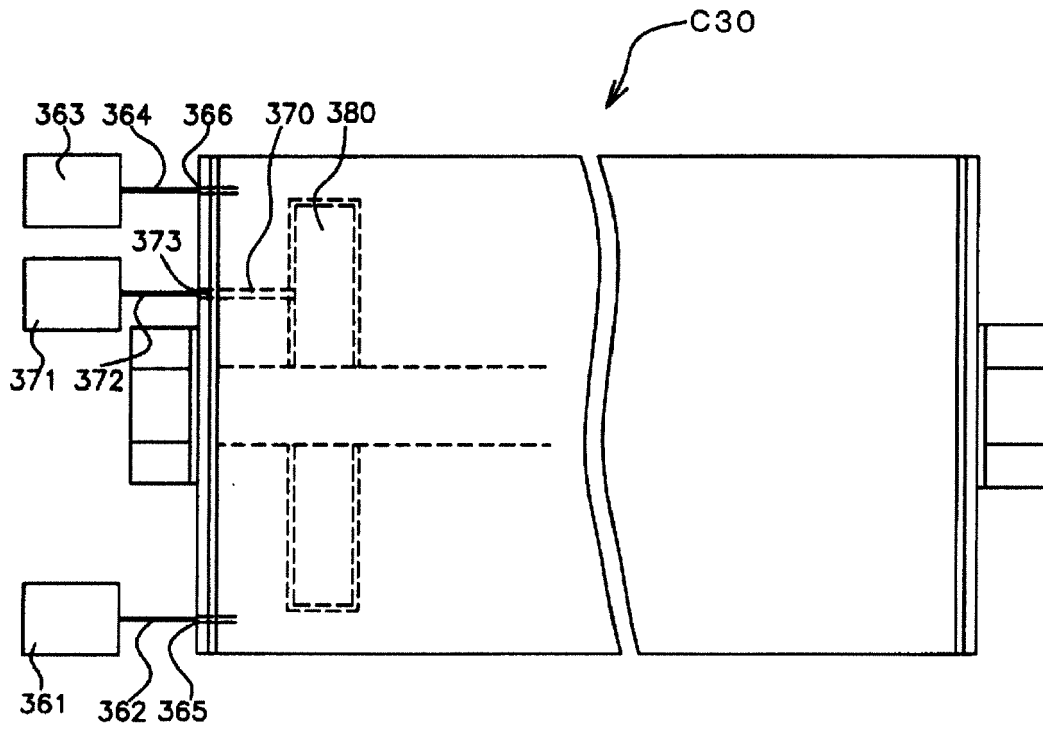


Fig. 12

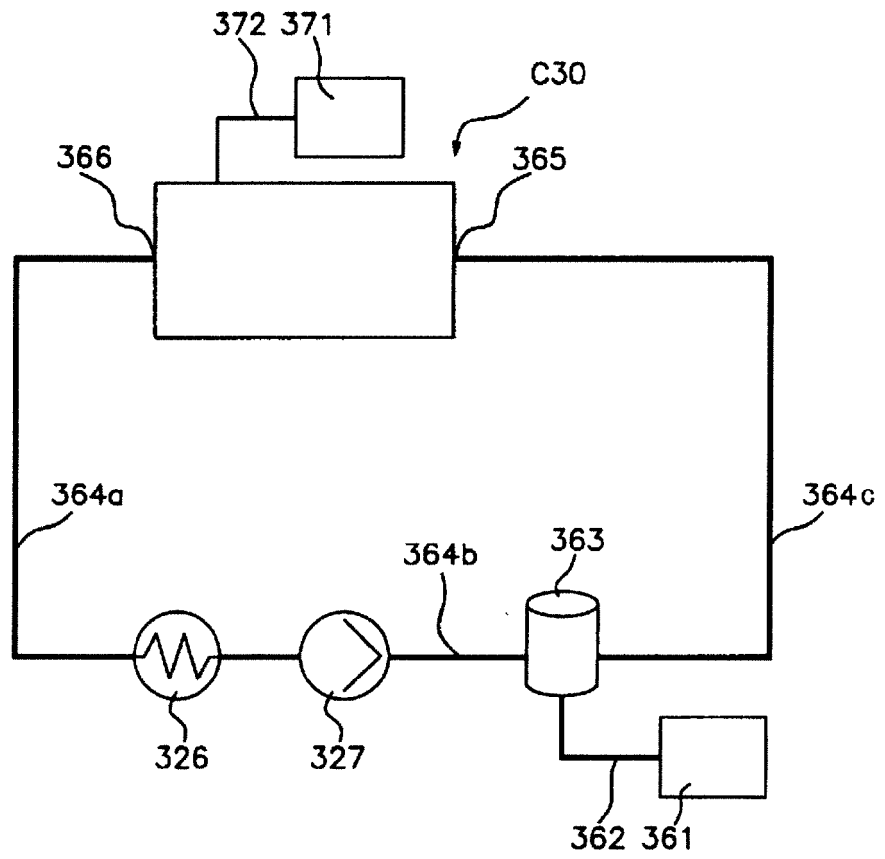




Fig. 13A

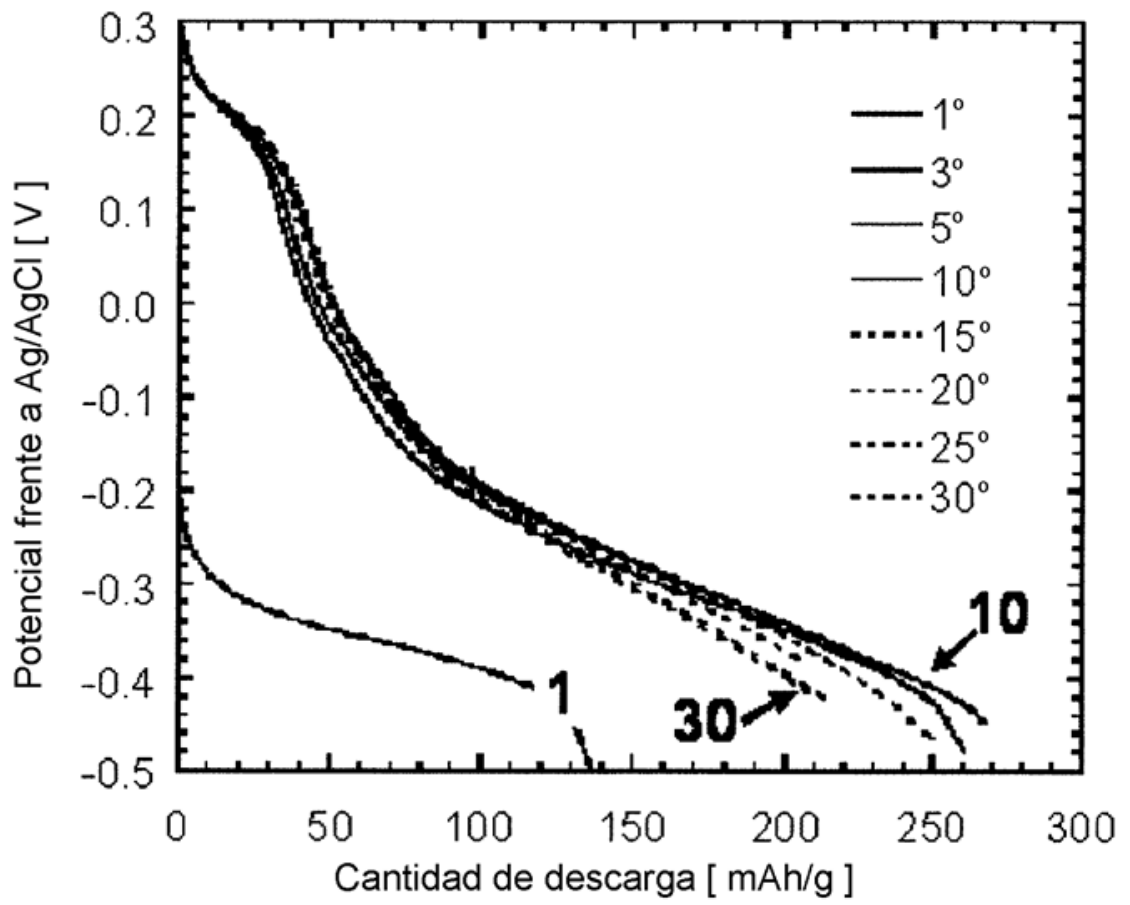


Fig. 13B

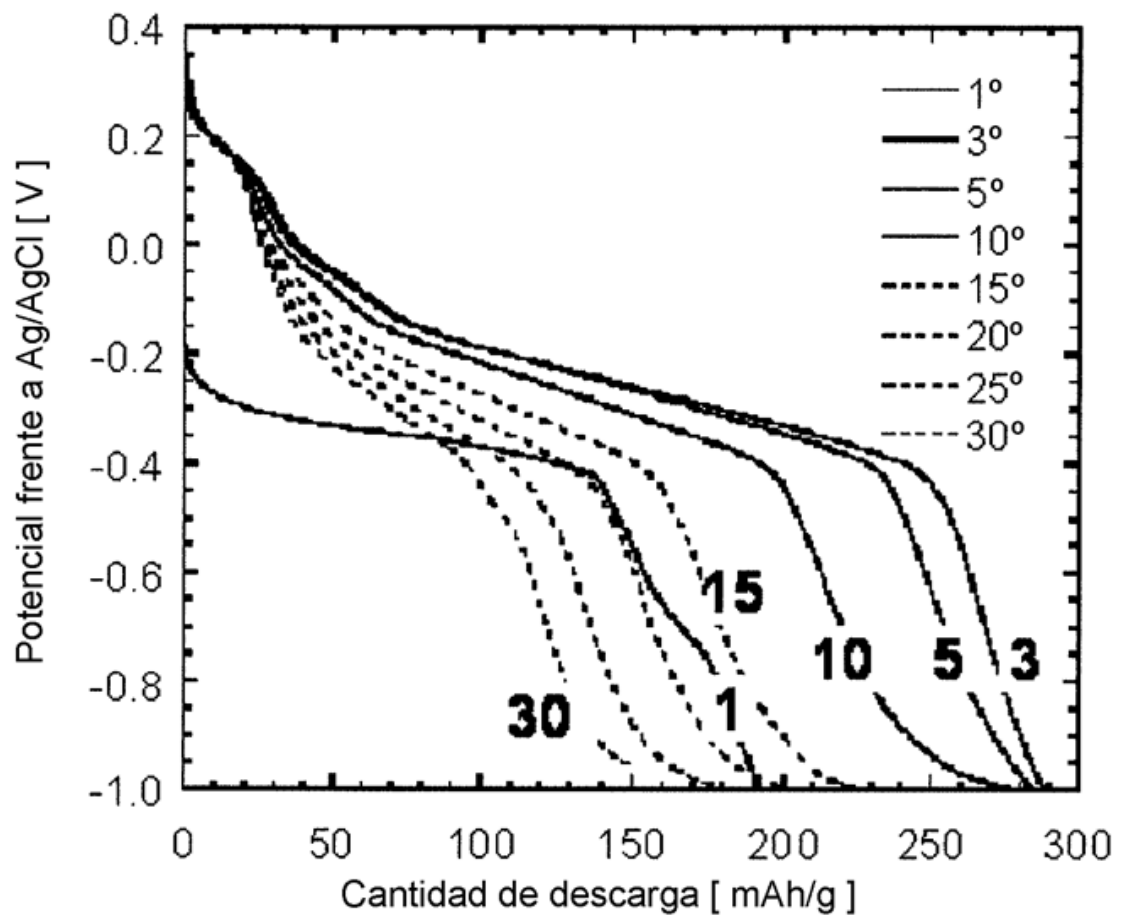


Fig. 14

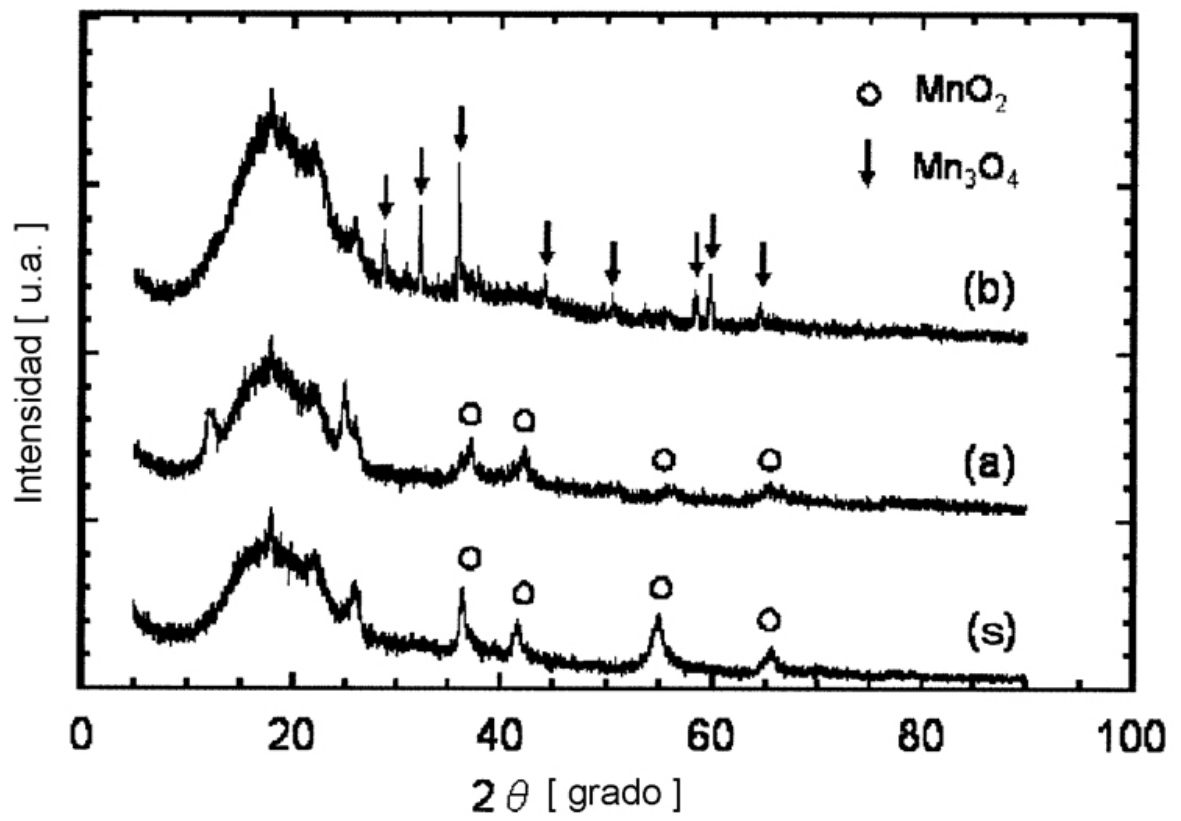


Fig. 15A

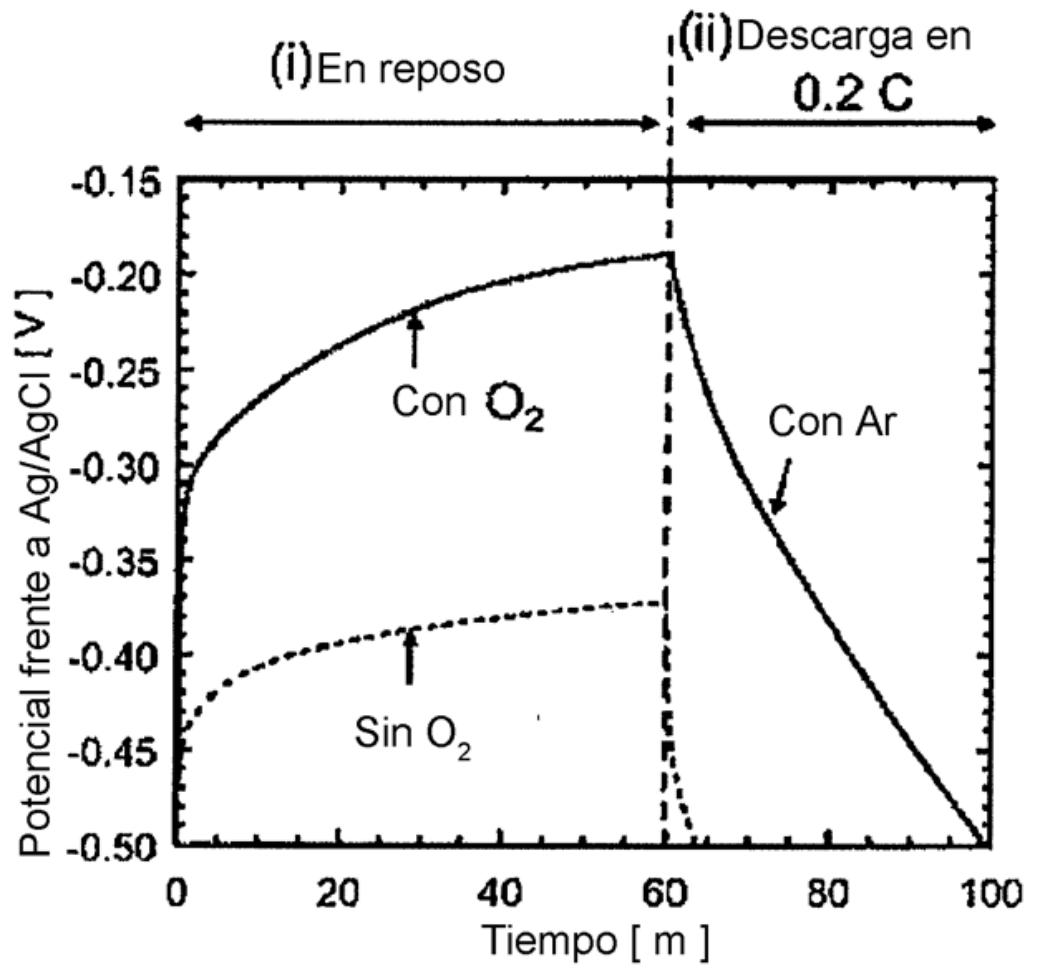


Fig. 15B

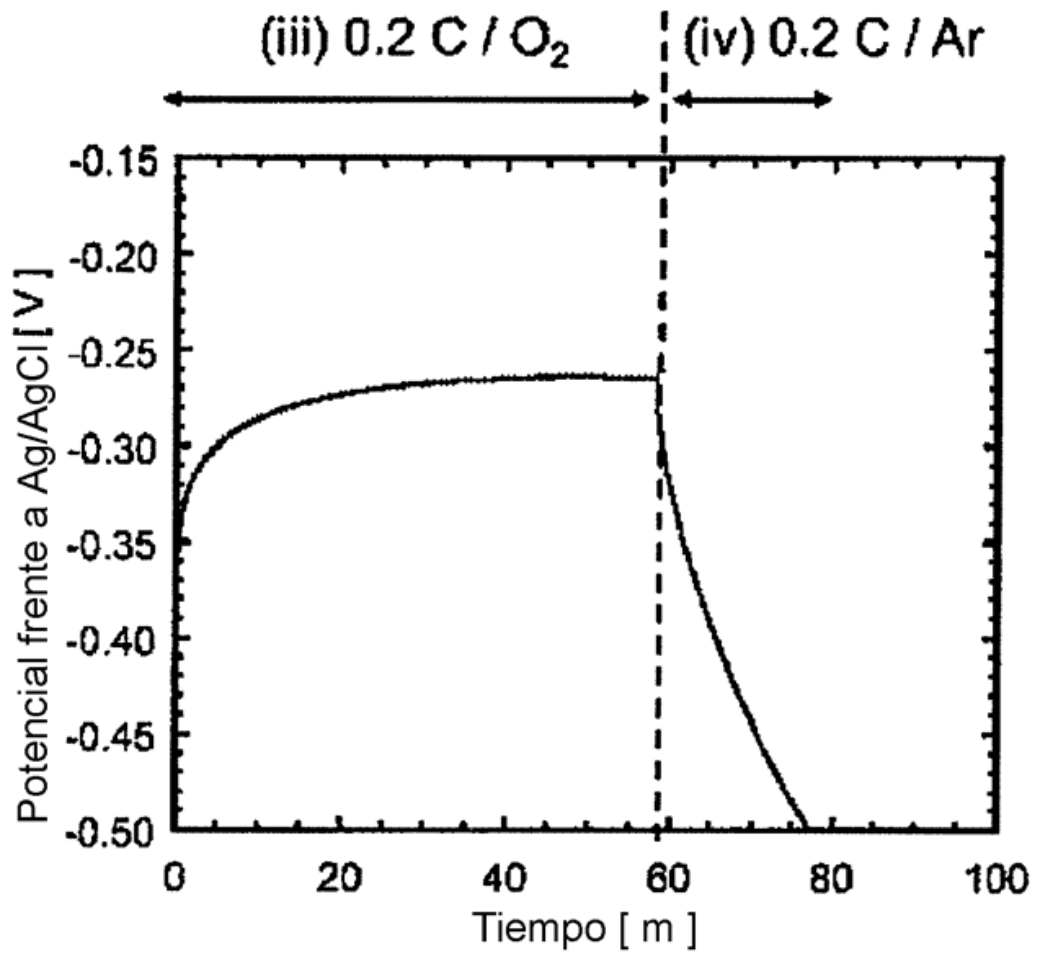


Fig. 16

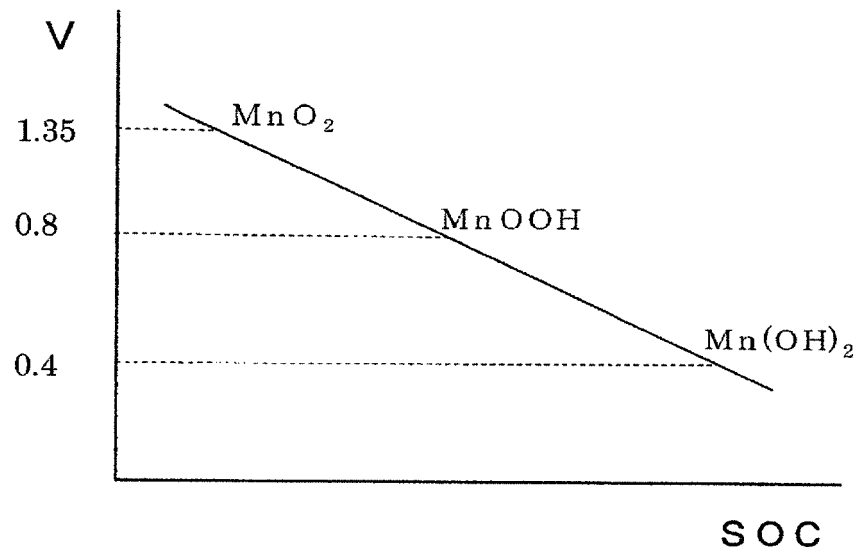


Fig. 17

