

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 820**

51 Int. Cl.:

H01M 8/08 (2006.01)

H01M 8/20 (2006.01)

H01M 8/2465 (2006.01)

H01M (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2015 PCT/FI2015/050166**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15136158**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2015 E 15711556 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 3117476**

54 Título: **Batería de flujo redox totalmente de cobre acuoso**

30 Prioridad:

13.03.2014 US 201461952156 P

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

07.11.2018

73 Titular/es:

AALTO UNIVERSITY FOUNDATION SR (100.0%)

P.O. Box 11000

00076 Aalto, FI

72 Inventor/es:

LLOYD, DAVID y

SANZ, LAURA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 688 820 T3

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

DESCRIPCIÓN

Batería de flujo redox totalmente de cobre acuoso

Campo

5 La presente divulgación se refiere al almacenamiento de energía con baterías de flujo redox, más específicamente a baterías acuosas totalmente de cobre.

Antecedentes

10 La creciente demanda de electricidad esperada durante las próximas décadas ha incrementado el interés en el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de energía a partir de fuentes de energía renovables, como la eólica y la solar. Sin embargo, el éxito de estas nuevas fuentes de energía renovables debe combinarse con la introducción de dispositivos de almacenamiento de energía competitivos para la nivelación de la carga y el corte de picos, de modo que estas fuentes renovables puedan vincularse a la red. De esta manera, se puede superar el problema del comportamiento impredecible e intermitente de la producción de energía de las fuentes de energía renovables. Para el almacenamiento de energía eléctrica, se ha demostrado que los dispositivos electroquímicos, como las baterías y los supercondensadores, proporcionan mayores eficiencias en comparación con otros sistemas de almacenamiento de energía actualmente utilizados.

15 Reducción-oxidación, es decir Las baterías de flujo redox (RFB) almacenan energía eléctrica en una forma química y posteriormente suministran la energía almacenada en forma eléctrica a través de una reacción redox inversa espontánea. Una batería de flujo redox es un dispositivo de almacenamiento electroquímico en el que un electrolito que contiene una o más especies electroactivas disueltas fluye a través de una celda de reactor donde la energía química se convierte en energía eléctrica. Alternativamente, el electrolito descargado puede fluir a través de una celda de reactor de manera que la energía eléctrica se convierte en energía química. Los electrolitos usados en las baterías de flujo generalmente están compuestos de sales metálicas disueltas en un solvente que se almacenan en grandes tanques externos y se bombean a través de cada lado de la celda de acuerdo con la corriente de carga/descarga aplicada. Los electrolitos almacenados externamente pueden fluir a través del sistema de la batería por bombeo, alimentación por gravedad o por cualquier otro método para mover el fluido a través del sistema. La reacción en una batería de flujo es reversible, y el electrolito puede recargarse sin reemplazar el material electroactivo. Por lo tanto, la capacidad de energía de una batería de flujo redox está relacionada con el volumen total de electrolito, como el tamaño del tanque de almacenamiento. El tiempo de descarga de una batería de flujo redox a plena potencia también depende del volumen de electrolito y, a menudo, varía de varios minutos a varios días.

20 Dentro de la amplia variedad de dispositivos electroquímicos para el almacenamiento de energía, las baterías de flujo redox son una de las mejores opciones para el almacenamiento masivo debido a su mayor capacidad en comparación con otras tecnologías de baterías. Los RFB generalmente emplean dos parejas redox solubles a altas concentraciones en medios acuosos u orgánicos que se almacenan en dos tanques externos y se bombean a un reactor electroquímico, donde una de las especies de la pareja redox se transforma en la otra, almacenando o entregando electrones dependiendo de si el dispositivo se está cargando o descargando. El reactor electroquímico puede estar compuesto por una pila de celdas de dos electrodos. Los dos electrodos se componen típicamente de placas bipolares de grafito y filtros de carbono. Estos electrodos están separados por una membrana de intercambio iónico, como Nafion, para evitar la mezcla de los electrolitos de celda media positiva y negativa.

25 Muchos tipos de RFB se han explorado ampliamente desde la primera aparición de la celda de flujo Fe-Cr en 1973, incluidos los sistemas híbridos y las celdas de combustible redox químicamente regenerativas. Sin embargo, solo las celdas de hierro-cromo, totalmente de vanadio (VRB), zinc-bromo y polisulfuro de sodio (PSB) se han aproximado a la comercialización a gran escala. En este punto, la reducción del coste de los diferentes materiales empleados en los electrodos, las membranas y el electrolito es obligatoria para promover la introducción de los RFB en el mercado mundial.

30 Las baterías redox totalmente de cobre se han informado previamente basadas en acetonitrilo en los artículos de B. Kratochvil y K. R. Betty, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 851-854 y P. Peljo, D. Lloyd, N. Doan, M. Majaneva, K. Konturi, *PCCP*, 16 (2014) 2831-2835, líquidos iónicos en el artículo de WW Porterfield, J.T. Yoke, *Inorganic Compounds with Unusual Properties*, ACS Publications, Washington, DC, pág. 104, 1976 y disolventes eutécticos profundos en el artículo de D. Lloyd, T. Vainikka y K. Konturi, *Electrochim. Acta*, 100 (2013) 18-23. Sin embargo, las corrientes soportadas por estos sistemas siguen siendo bastante bajas.

35 El artículo de L. Sanz, J. Palma, E. García, M. Anderson, *J. Power Sources* 224 (2013) 278-284 divulga un estudio del grado de reversibilidad electroquímica de la pareja redox Cu(I)/Cu(II) en medio de cloruro a una concentración de 1M de cobre. Solo se discute la reacción positiva de la celda media. Se encontró que los valores de las separaciones de potencial pico de esta pareja eran comparables a los mostrados por las parejas redox de vanadio, que muestran un

comportamiento cuasirreversible. Además, se observó un notable desplazamiento del potencial formal de la pareja redox Cu(I)/Cu(II) hacia valores mucho más positivos, alcanzando el potencial experimental mostrado por la pareja redox Fe(III)/Fe(II). que también se ha empleado ampliamente en celdas de flujo, por ejemplo en una configuración híbrida de hierro total y más recientemente en el RFB de Fe-V.

5 El problema de las bajas corrientes encontradas en los sistemas conocidos de totalmente de cobre debe resolverse antes de que el sistema totalmente de cobre esté listo para la aplicación a escala industrial. Además, la contaminación cruzada sobre las membranas celulares que surge del uso de elementos diferentes para las dos reacciones de electrodos es una preocupación ya que degrada la estabilidad y acorta el ciclo de vida de los actuales RFB.

10 Todavía hay una necesidad de un diseño de batería de flujo redox a escala industrial asequible que sea capaz de proporcionar eficiencia energética técnicamente útil mientras se utilizan materiales celulares rentables. Además, la operación de la batería debe ser segura desde el punto de vista ambiental y ocupacional, y fácilmente escalable.

Resumen

El objeto de la presente divulgación es proporcionar un RFB de bajo coste alternativo.

15 Un objeto adicional de la presente divulgación es proporcionar un RFB que comprende parejas de redox cuyos materiales son abundantes, no tóxicos y altamente solubles en agua.

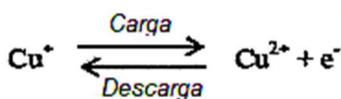
Idealmente, el objetivo sería proporcionar un potencial redox cerca de los límites anódico y catódico de la ventana de potencial operativo del electrolito de soporte, que debería ser altamente conductivo y fácil de reciclar.

Un objetivo adicional de la presente divulgación es proporcionar un RFB capaz de ofrecer eficiencias adecuadas para el diseño y la utilización a escala industrial.

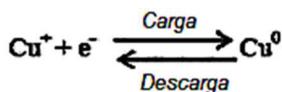
20 En la presente divulgación, los procesos redox de especies de cobre se aplican en un diseño de batería de flujo redox acuoso totalmente de cobre, donde los tres estados de oxidación de cobre están presentes en una configuración de flujo redox híbrido. El empleo del mismo elemento en ambas celdas medias reduce el problema de la contaminación cruzada a través de la membrana, lo que permite el uso de separadores microporosos simples y baratos.

25 El primer aspecto de la presente divulgación proporciona una batería acuosa de flujo redox totalmente de cobre como se representa en la reivindicación 1.

En el RFB totalmente de cobre acuoso de la presente divulgación, la química del sistema Cu⁰-Cu(I)-Cu(II) se emplea para almacenar y suministrar electricidad dentro de la batería, de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2:



Reacción de celda media positiva: Ecuación 1



Reacción de celda media negativa: Ecuación 2

30 El electrolito nuevo se transforma en estado oxidado en la celda media positiva y se electrodeposita como cobre en la superficie del electrodo negativo durante la carga. Por lo tanto, durante la descarga, los iones cúpricos formados en el electrolito de celda media positiva se transforman de nuevo en iones cuprosos, mientras que la eliminación de cobre se produce en el lado negativo.

35 La diferencia de potencial entre estas dos reacciones cinéticamente fáciles en la descripción del presente diseño es de aproximadamente 0.6 a aproximadamente 0.7 V, lo que está en conformidad con los resultados publicados anteriormente.

40 El potencial celular del sistema acuoso totalmente de cobre de la presente divulgación es bajo en comparación con las químicas de RFB usadas típicamente, tales como los sistemas bien conocidos de totalmente de vanadio o Zn-Br. Sin embargo, la presente divulgación muestra que se requiere la excelente cinética y la simplicidad, es decir, no se requiere catalizador o membrana de intercambio iónico, del sistema totalmente de cobre de la presente divulgación, junto con las altas concentraciones de especies electroactivas que se logran en medios acuosos, este sistema es igualmente atractivo en términos de densidad de energía, eficiencia energética y coste por unidad de energía (Wh) almacenado. La densidad de potencia del sistema totalmente de cobre de la presente divulgación es adecuada para

- una aplicación a escala industrial desde un punto de vista económico. Se espera que la simplicidad y el bajo coste de los materiales empleados compensen al menos parte del coste de una pila más grande. Por ejemplo, el uso combinado de membranas de Nafion y vanadio en una RFB típica de todo el vanadio es antieconómico, reduciendo así el atractivo de utilizar estos sistemas a escala industrial. Se pueden usar separadores simples, que normalmente cuestan de 20 a 100 veces menos que las membranas de intercambio iónico. Los separadores más simples como las membranas microporosas son más adecuados para procesos de producción en masa, ya que se pueden aplicar directamente durante el ensamblaje de la celda sin necesidad de pretratamiento y están disponibles en formatos de rollo que pueden medir más de un metro de ancho y 1000 metros de largo. Debido a su aplicación principal como componentes en baterías de plomo-ácido, su vida útil en aplicaciones de almacenamiento de energía también está bien documentada.
- 5 En el sistema de la presente divulgación, debido al potencial de celda relativamente pequeño, los procesos redox de las ecuaciones 1 y 2 son ambos favorecidos sobre los procesos de evolución de cloro e hidrógeno, por lo tanto, no es probable la evolución del gas. Esta es una simplificación importante y elimina la necesidad de mecanismos de equilibrio de electrolitos y seguridad permite ciclos más profundos en todo el rango de estado de carga (SOC).
- 10 Fundamentalmente, en comparación con el elemento utilizado predominantemente, el vanadio, el cobre es abundante, menos tóxico y se puede obtener fácilmente con una pureza extremadamente alta. Debido al uso de tres estados de oxidación, la preparación de electrolitos también es trivial. En el estado descargado, los electrolitos en ambas celdas medias pueden ser idénticos y estos pueden prepararse simplemente haciendo reaccionar un electrolito que contiene cualquier relación de Cu(II) a Cu(I) con Cu^0 .
- 15 Además, no se requieren catalizadores ya que la cinética de las reacciones es impresionante en los materiales de carbono. Esto no solo reduce el coste del sistema, sino que también simplifica la producción al eliminar etapas de aplicación de catalizador adicionales. Finalmente, esto también hace que el rendimiento a largo plazo de la celda sea más fácil de predecir, ya que se evita el problema de la intoxicación del catalizador u otros procesos que pueden causar una falla a largo plazo de un catalizador.
- 20 Finalmente, se elimina el intercambiador de calor del sistema de vanadio ya que no se encuentran complicaciones con la estabilidad de los electrolitos en un amplio rango de temperatura, tal como de 5 a 70°C.
- 25 Los electrolitos se pueden reciclar fácilmente en procesos industriales generalizados como la electroextracción, Hydrocopper® o el grabado con cobre. En estos procesos, se utilizan soluciones de cobre con una química similar y el electrolito residual se puede enviar directamente a las mismas instalaciones de tratamiento para recuperar el cobre. Por lo tanto, la inversión inicial en el electrolito se puede recuperar fácilmente al final de la vida útil de la batería. En comparación con otras químicas más exóticas, como el RFB de bromo de zinc, no existen procesos industriales adecuados para tratar directamente los electrolitos residuales y bajo la directiva de baterías de la UE, el fabricante estará obligado a desarrollar sus propios sistemas de gestión de electrolitos residuales.
- 30
- Breve descripción de las figuras
- La Figura 1A representa un ejemplo de una configuración de RFB de acuerdo con la presente divulgación.
- 35 La Figura 1B representa otro ejemplo de una configuración de RFB de acuerdo con la presente divulgación.
- La Figura 1C representa otro ejemplo más de una configuración de RFB apilada de acuerdo con la presente divulgación.
- Las Figuras 2A y B muestran mediciones voltamétricas cíclicas para la deposición y eliminación de cobre (A) y la reacción de Cu(I)/Cu(II) en una solución de Cu(I) de 3M (B), respectivamente.
- 40 Las Figuras 3A y B representan la magnitud de los sobrepotenciales en un intervalo de densidades de corriente de 2 a 60 mA/cm² a temperaturas de 40°C y 60°C, respectivamente.
- Las Figuras 4A y B muestran las eficiencias energéticas generales a 40°C y 60°C.
- La Figura 5 representa la eficiencia de corriente (CE), la eficiencia de voltaje (VE) y la eficiencia energética (EE) del RFB totalmente de cobre a 40°C.
- 45 La Figura 6 muestra una comparación de los ciclos de carga/descarga del RFB de cobre en [Cu]=3M; [CaCl₂]=4M; [HCl]=4M; T=40°C; i=20 mA/cm²; FR=35 ml/min.
- La Figura 7 muestra la eficiencia de corriente (CE), la eficiencia del voltaje (VE) y la eficiencia energética (EE) de los ciclos de carga y descarga del RFB totalmente de cobre a una concentración de 3M de especies de cobre.

La Figura 8 representa una configuración de celda adicional de acuerdo con la presente divulgación.

La Figura 9 representa una construcción esquemática detallada de una celda de acuerdo con la presente invención.

Las Figuras 10A y B muestran la dependencia de la eficacia de la corriente y la densidad de la reacción de deposición y eliminación en un platino y electrodos de carbono vítreo, respectivamente.

5 La Figura 11A muestra la correlación entre la eficiencia de la corriente y el tiempo de descanso entre la carga y la descarga.

La Figura 11B muestra la correlación entre la eficiencia de la corriente y la densidad de corriente para una RFB totalmente de cobre completa a 60°C.

La Figura 12A muestra la curva de polarización para el diseño de RFB que se muestra en la Figura 9.

10 La Figura 12B muestra la eficiencia de corriente (cruces), la eficiencia del voltaje (diamantes) y la eficiencia energética (cuadrados) para el diseño de RFB que se muestra en la Figura 9.

La Figura 13A muestra la eficiencia de corriente (diamantes) y el rango de SOC accesible (cruces) durante 43 ciclos del RFB mostrado en la Figura 8.

15 La Figura 13B muestra los valores de OCP después de cargar (círculos) y descargar (cuadrados) durante 43 ciclos del RFB mostrado en la Figura 8.

Descripción detallada

Por el término celda se entiende la unidad mínima que realiza la conversión de energía electroquímica. Normalmente, una celda se divide para formar dos celdas medias mediante un separador.

20 Un dispositivo que integra varias celdas, acopladas eléctricamente en serie o en paralelo, para obtener una corriente o voltaje más alto o ambos, se conoce como batería. El término batería puede referirse a una única celda electroquímica o a una pluralidad de celdas eléctricamente acopladas, es decir, celdas apiladas. Estas celdas pueden apilarse juntas en un sistema de batería de flujo para lograr la potencia de salida deseada. Los términos celda y batería se pueden usar indistintamente en este documento.

25 Por el término totalmente de cobre se entiende una celda que emplea las dos reacciones de celda que se muestran en las ecuaciones 1 y 2. Es decir, una celda donde las reacciones de los electrodos en las celdas medias negativas y positivas son, respectivamente:

1. La reacción redox en el electrodo negativo es la reducción de Cu^{I} para formar Cu^{0} (cobre metálico) durante la carga y la oxidación de Cu^{0} para formar Cu^{I} durante la descarga

30 2. La reacción redox en el electrodo positivo es la oxidación de Cu^{I} para formar Cu^{II} durante la carga y la oxidación de Cu^{II} para formar Cu^{I} durante la descarga.

Por el término separador se entiende cualquier material que minimice la mezcla de los dos electrolitos de celda media, mientras permite aún una transferencia suficiente de especies iónicas entre las dos celdas medias para permitir que la corriente eléctrica pase a través de la celda.

35 Por el término electrolito de soporte se entiende cualquier especie química que pueda disolverse en el disolvente utilizado en la batería para formar especies iónicas que mejorarán el transporte iónico de la corriente entre los dos electrodos en la celda, sin experimentar reacciones redox en ninguno de los electrodos durante el funcionamiento normal. El electrolito de soporte también puede funcionar como una fuente de ligandos para mejorar la solubilidad del cobre, aumentar el potencial de la celda o mejorar la cinética de las reacciones redox.

40 La presente divulgación proporciona una batería acuosa de flujo redox totalmente de cobre. Esta batería comprende las siguientes partes:

(i) Al menos un primer compartimento de celda media que incluye la primera solución de electrolito acuosa que comprende un compuesto de cobre y un primer electrolito de soporte y un primer electrodo negativo,

(ii) al menos un segundo compartimento de celda media que incluye la segunda solución de electrolito acuosa que comprende un compuesto de cobre y el segundo electrolito de soporte y un segundo electrodo positivo,

(iii) el primer tanque de almacenamiento externo para el primer electrolito que reside fuera del primer compartimento de celda media,

(iv) el segundo tanque de almacenamiento externo para el segundo electrolito que reside fuera del segundo compartimento de celda media,

5 (v) medios para hacer circular los electrolitos hacia y desde las celdas medias,

(vi) un separador entre la primera y la segunda celda media, que separa las soluciones de celda media entre sí.

Estas celdas medias están configuradas para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción para cargar y descargar esta batería.

10 En una realización a modo de ejemplo en la batería de la presente invención, el primer electrolito y el segundo electrolito son inicialmente iguales, es decir, las soluciones de electrolito están en las soluciones idénticas al 0% de estado de carga iniciales. Esto simplifica la preparación de las soluciones de tanque al requerir la preparación de una sola solución de electrolito, que a su vez es fácil de preparar ya que cualquier mezcla de compuestos de Cu(I) o Cu(II) puede disolverse en una solución de electrolito de soporte y luego se hace reaccionar con cobre metálico para formar espontáneamente una solución que solo contenía Cu(I) y, opcionalmente, trazas de Cu(II). Esta reacción es esencialmente la misma que tiene lugar en la batería durante la descarga.

15 En una realización de ejemplo de la batería de la presente invención, el primer electrolito y el segundo electrolito comprenden, en el estado de carga inicial del 0%, esencialmente del ion Cu^+ en la solución de electrolito, opcionalmente solo iones Cu^{2+} insignificantes. están presentes. Por cantidad traza o concentración insignificante se entiende preferiblemente una concentración de menos de 0.01 M de iones Cu^{2+} .

20 En una realización de ejemplo en la batería de la presente invención, el compuesto de cobre del primer electrolito y/o el segundo electrolito comprende sal de cobre, preferiblemente sal de haluro de cobre, más preferiblemente sal de cloruro de cobre.

25 En una realización a modo de ejemplo en la batería de la presente invención, el primer electrolito y el segundo electrolito se pueden preparar añadiéndole Cu metálico. Especialmente, debido a la contaminación del precursor de Cu^+ usado, la solución de electrolito puede contener trazas de Cu^{2+} u oxígeno residual debido a que el proceso de preparación puede causar oxidación, es ventajoso añadir algo de Cu metálico para provocar la reacción de comproporción espontánea de Cu^{2+} a Cu^+ . Preferiblemente, el Cu metálico está en forma de un polvo fino, tal como polvo de cobre disponible comercialmente. Más preferiblemente, el polvo de cobre tiene un tamaño de grano inferior a 425 μm , y una pureza superior al 99.5% sobre una base de metales traza que puede proporcionarse, por ejemplo, Sigma-Aldrich.

30 En una realización de ejemplo, el primer electrolito y el segundo electrolito de la batería de la presente invención comprenden además ligandos de haluro, que forma el electrolito de soporte. En la batería, el primer electrolito de soporte y/o el segundo electrolito de soporte comprenden sales de haluro distintas de las sales de haluro de cobre. Estas sales, especialmente las sales de cloruro, son los agentes complejantes más apropiados para el cobre y los complejos se pueden solubilizar a concentraciones muy altas en medios acuosos. Preferiblemente, se usan sales de cloruro, más preferiblemente cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de litio, cloruro de amonio, cloruro de magnesio, cloruro de hidrógeno y cloruro de calcio, más preferiblemente cloruro de hidrógeno y cloruro de calcio, para formar el electrolito de soporte rico en haluros. El electrolito usado es de bajo coste, el electrolito más preferido de cloruro de hidrógeno o cloruro de calcio es simple de preparar y fácil de reciclar. Más preferiblemente, el electrolito de soporte comprende cloruro de hidrógeno para estabilizar el pH.

35 La concentración de haluro de las soluciones electrolíticas es preferiblemente de 4 a 20 M, más preferiblemente de 8 a 15 M, tal como de 8 a 10 M. Esta concentración se obtiene adecuadamente disolviendo cloruro cuproso (CuCl) y un electrolito de soporte adecuado en agua. Debido al alto contenido de haluros, especialmente el contenido de cloruro, el ion de cobre monovalente (Cu^+) se estabiliza y el cobre puede someterse eficazmente a las dos reacciones redox, con una separación en los potenciales redox de aproximadamente 0.65 V.

40 El contenido de cobre de la solución de electrolito SOC fresco o 0% es preferiblemente de 1 a 4 M, más preferiblemente de 2 a 3 M. La alta cantidad de cobre debido al uso de precursores de alta solubilidad de cobre ayuda a compensar el potencial de celda relativamente bajo, preferiblemente alrededor de 0.6 V.

La relación Cu:Cl es preferiblemente de al menos 1:3 para asegurar que se logre el mayor potencial de celdas posible.

50 El pH del electrolito es preferiblemente no superior a 2, más preferiblemente no superior a 1.5, para evitar la formación de especies de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ insolubles.

Para utilizar estas reacciones, una celda, o colección de celdas como se representa a continuación, necesita construirse a partir de materiales y separadores de electrodos inertes adecuados.

5 En una realización de ejemplo, el primer electrodo y el segundo electrodo en la batería de la presente invención están hechos de materiales inertes. La función de los electrodos inertes es proporcionar una superficie donde puedan tener lugar las reacciones y conducir electrones transferidos en estas reacciones al sitio de reacción siguiente o a un circuito externo.

En otra realización de ejemplo, donde dos celdas están dispuestas en una pila, el segundo electrodo de la primera celda y el primer electrodo de la segunda celda son caras opuestas de una sola placa bipolar de material inerte, y por lo tanto la corriente eléctrica pasa entre las dos celdas directamente a través de la placa bipolar.

10 Preferiblemente, el primer electrodo y el segundo electrodo se seleccionan del grupo que consiste en platino; titanio; acero inoxidable; compuestos de carbono-polímero, tales como compuestos de negro de humo de carbono, compuestos expandidos de polímero de grafito, por ejemplo, sigracet de SGL Carbon; y carbono simple, o cualquier combinación de los mismos. Más preferiblemente, los electrodos están hechos de carbono, tal como carbono vítreo, pasta de carbono de carbono vítreo, grafito o láminas de grafito expandido. El uso de electrodos metálicos suele ser limitado en aplicaciones comerciales debido a problemas de corrosión a largo plazo, especialmente con materiales como el acero inoxidable. Este problema se vuelve particularmente pronunciado cuando se va a construir una pila con electrodos bipolares.

15

En una realización de ejemplo, el material de dicho separador se selecciona del grupo que consiste en separadores microporosos, preferiblemente compuesto de sílice-PVC (cloruro de polivinilo) o compuesto de sílice PE (polietileno). Alternativamente, pueden usarse materiales conductores de aniones o catión selectivos tales como membranas de intercambio iónico, preferiblemente Nafion; cerámicas conductoras de iones, preferiblemente cerámicas conductoras de iones de litio. Los materiales más preferidos son materiales microporosos o nanoporosos debido a su atractiva relación entre el rendimiento y el coste.

20

La función del separador es evitar la mezcla de los electrolitos en las dos celdas medias y la descarga espontánea de la celda debido a la reacción de Cu^{2+} con el Cu. Los materiales separadores se eligen muy preferiblemente entre materiales microporosos desarrollados para aplicaciones de baterías de plomo-ácido y bien conocidos, tales como compuestos comerciales de polímero y sílice tales como Amersil o Daramic.

25

La temperatura operativa de la batería de la presente divulgación puede elevarse para mejorar el rendimiento de la batería. Preferiblemente, la temperatura de dicho primer y segundo electrolito es al menos 50°C para evitar la pasivación del depósito de cobre durante la descarga. Más preferiblemente, la temperatura es al menos 55°C , más preferiblemente al menos 60°C , durante el funcionamiento de la batería. A temperaturas más altas, se obtiene una solubilidad mejorada y una mejor conductividad y transporte masivo. El requisito de temperatura elevada es muy adecuado con la aplicación objetivo, ya que típicamente se requiere un esfuerzo de ingeniería y un coste significativos para evitar el sobrecalentamiento en, por ejemplo, VRFB. En el caso de las baterías totalmente de cobre de la presente divulgación, un aumento en la temperatura de operación es altamente beneficioso, y por el contrario, se desea. No hay necesidad de, por ejemplo, intercambiadores de calor para eliminar el exceso de calor generado.

30

35

En una realización, la batería según la presente descripción se representa en la Figura 1A. Esta batería utiliza dos electrolitos, que se almacenan en tanques 1 y 2 externos separados, respectivamente. Los electrolitos se transfieren a la celda utilizando dos bombas 3 y 4, respectivamente. La circulación de las soluciones electrolíticas es necesaria para mantener una concentración suficiente de reactivos en las dos cámaras de celda media, es decir, una celda media positiva 5 y negativa 6 que están divididas por un separador 7 para evitar que los electrolitos se mezclen y se produzca una descarga espontánea. Los reactivos en las dos celdas medias se reducen u oxidan en los electrodos positivos 9 y negativos 8 inertes durante la carga. Durante la descarga ocurre lo contrario, con oxidación y reducción de los reactivos que ocurren en los electrodos negativo y positivo. Los electrodos negativo y positivo están conectados a un sistema eléctrico externo por terminales negativos 10 y positivos 11. En el caso de la batería acuosa totalmente de cobre según la presente divulgación, la reacción redox de la ecuación 1 se produce en el electrodo negativo. Durante la carga Cu^+ en solución se reduce para formar Cu metálico, esto forma un depósito 12 sólido en el electrodo 8 negativo inerte. Durante la descarga, el depósito metálico de Cu se oxida para formar iones de Cu^+ disueltos. En la batería totalmente de cobre tiene lugar la reacción de electrodo positivo de la ecuación 2. Durante la carga, Cu^+ se convierte en Cu^{2+} , durante la descarga Cu^{2+} se convierte nuevamente en Cu^+ .

40

45

50

En principio, los electrolitos en ambas celdas medias y tanques de almacenamiento son soluciones idénticas de Cu^+ puro cuando la batería está completamente descargada.

En otra realización de la presente divulgación, la pluralidad de celdas, es decir, se utiliza una pila de baterías de flujo de acuerdo con la Figura 1B. Este concepto operativo es similar a la configuración de celda individual de la Figura 1A. Los mismos tanques 1 y 2 y las bombas 3 y 4 están presentes. La pila todavía está conectada al terminal negativo 10

55

y positivo 11 de un sistema eléctrico externo mediante un electrodo negativo 8 y positivo 9 ubicado en los extremos de la pila. Sin embargo, la pila ahora consiste en dos celdas conectadas en serie, por un electrodo 13 central común que opera en una configuración bipolar. En el lado izquierdo de este electrodo bipolar 13 tiene lugar la reacción de acuerdo con la ecuación 2, en el lado derecho tiene lugar la reacción de acuerdo con la ecuación 1 y se forma un depósito de cobre 14. La corriente total que pasa a través de cada electrodo es constante en toda la pila. En esta configuración, el voltaje de la pila, medido en los terminales negativo 10 y positivo 11 es el de la celda básica de la Figura 1A multiplicado por el número de celdas. Para la configuración específica de la Figura 1B el voltaje de la celda del concepto básico que se muestra en la Figura 1B se duplica.

En una realización adicional más de la presente divulgación de acuerdo con la Figura 1C se representa una tercera configuración posible, es decir, la configuración apilada. En esta configuración, los electrolitos en los tanques 1 y 2 de almacenamiento vuelven a circular por medio de las bombas 3 y 4. Sin embargo, las reacciones electroquímicas tienen lugar en una matriz de electrodos monopolares. Cada electrodo 8 y 9 negativo o electrodo positivo 10 y 11 está conectado respectivamente a una barra colectora negativa o positiva común (no mostrada). Las barras colectoras negativas y positivas están conectadas a su vez a los terminales negativo y positivo de un sistema eléctrico externo. Se muestran un total de tres celdas en la Figura 1C, la diferencia de voltaje entre cada electrodo positivo y negativo en la matriz es constante y la misma que en el concepto de celda única en la Figura 1A. La corriente es proporcional al número de celdas y, por lo tanto, tres veces mayor en comparación con la Figura 1A. Las corrientes en los dos electrodos 8 y 11 exteriores serán las mismas que las de la Figura 1A, mientras que los dos electrodos centrales experimentarán corrientes que son dos veces más altas.

En una realización de ejemplo, la presente divulgación proporciona una batería que comprende una pluralidad de celdas apiladas cuyo número es de 2 a 1000. Preferiblemente, el número de celdas es al menos 20 para obtener un voltaje de aproximadamente 12 V; y preferiblemente es 200 o menos, cuyo conjunto ha sido probado y encontrado funcional.

La eficiencia del voltaje se mejora al usar una configuración apilada en la batería de flujo. Se obtiene una resistencia específica de área (ASR) de menos de $1.6 \Omega \text{ cm}^2$, que es significativamente menor que los valores informados durante el trabajo de desarrollo inicial en los VRFB. Se pueden obtener valores aún más bajos optimizando los electrodos y aumentando las áreas superficiales de los mismos.

La batería de la presente divulgación es capaz de proporcionar una excelente eficiencia de corriente para ambos procesos de electrodos, incluso en condiciones extremas de alta densidad de corriente y acidez. La eficacia de la corriente de ida y vuelta de al menos el 90%, preferiblemente al menos el 95%, tal como el 98%, se puede obtener cuando el ciclo de la batería tiene una densidad de corriente de 150 mA cm^2 .

La eficiencia energética de la batería de la presente divulgación es al menos 70%, preferiblemente al menos 72%.

La densidad de energía de al menos 20 Wh/l lograda con el diseño de la presente divulgación es comparable a las baterías de flujo redox de vanadio tradicionales.

En una realización de ejemplo, se obtiene una eficiencia energética de ida y vuelta del 72% para la batería totalmente de cobre acuosa de la presente divulgación a una densidad de corriente de 40 mA cm^2 , que es similar a los valores informados para baterías de flujo redox de zinc-bromo.

En un aspecto, la presente divulgación proporciona el uso de la batería acuosa de flujo redox totalmente de cobre como se representa anteriormente para almacenar energía eléctrica en forma química y dispensar energía almacenada en forma eléctrica. En particular, el almacenamiento de energía es muy adecuado para la operación de almacenamiento a escala industrial. Especialmente, cuando se aplica una configuración de celda apilada, la capacidad de almacenamiento de energía satisface la necesidad de una aplicación industrial.

En lo sucesivo, la presente divulgación se describe con más detalle y específicamente con referencia a los ejemplos, que no están destinados a limitar la presente divulgación.

45 Ejemplos 1-4

Preparación de electrolitos

El electrolito de Cu(I) utilizado para llenar ambos tanques de almacenamiento externo se preparó a partir de sal de cloruro de Cu(I) (pureza >99%, Acros Organics). La concentración de cobre se varió de 1M a 3M en las diferentes pruebas de ciclos. Para aumentar la concentración de cloruro, se utilizaron cloruro de calcio (>95% de pureza, Scharlau) y HCl (37% de Panreac) como electrolito de soporte mixto en ambas celdas medias. Las respectivas concentraciones de ácido y sal fueron las mismas en todas las soluciones; 2M de ácido y 4M de sal en los electrolitos a 1M y 3M de concentración de cobre respectivamente. Los iones cuprosos se oxidan fácilmente con oxígeno, por lo

que las soluciones se agitaron con un calentamiento suave en contacto con virutas de cobre (Fluka, >99.0%) hasta que se volvieron completamente incoloros, con el fin de reducir todos los iones cúpricos que podrían formarse durante la preparación de electrolitos. Sin embargo, no se requieren procedimientos adicionales en la preparación de los electrolitos.

5 Montaje celular

La celda de flujo única de acuerdo con la Figura 1A se construyó usando un reactor de flujo de tipo intercalación (Micro Flow Cell, Electrocell) con electrodos de grafito de 10 cm² de área activa en ambas celdas medias. Se colocó un electrodo de pseudo referencia de cable de platino en la celda media positiva para registrar los sobrepotenciales de cada electrodo por separado. Las láminas de acero inoxidable y titanio también se probaron como electrodos en la celda media negativa, para evaluar su rendimiento como sustratos para la electrodeposición de cobre. Se emplearon separadores compuestos nanoporosos de PVC-Sílice (Amersil S10). El grosor del separador era de 0.6 mm y el volumen de porosidad de alrededor del 70%, con un tamaño de poro de 0.08 micras.

Bombas y almacenamiento

El índice de fluidez se controló mediante bombas peristálticas (Masterflex L/S Easy Load) y el tubo se hizo de PVC (Nalgene, diámetro interno de 3.6 mm), que es particularmente adecuado para su uso con HCl concentrado.

Los tanques de almacenamiento externo de electrolito de vidrio herméticamente sellados se termoestabilizaron usando un baño de agua. Los termómetros se insertaron dentro de los tanques para monitorear la temperatura en los electrolitos en volumen. Además, se colocaron agitadores magnéticos en los tanques para mantener una mezcla homogénea de la especie. Los electrolitos se purgaron suavemente con argón antes de inyectarlos en los tanques. La difusión de oxígeno a través del tubo de PVC no pudo evitarse por completo durante los experimentos.

Pruebas de ciclos

Se realizaron varios experimentos de ciclado de carga y descarga a corriente constante después de que el sistema se había cargado inicialmente de 0 a 50% de estado de carga (SOC). La temperatura y los índices de fluidez se variaron para determinar los sobrepotenciales tanto de los procesos de carga como de descarga en un amplio rango de densidades de corriente. El potencial fue limitado hasta 0.9V en carga y hasta 0.3V en descarga.

Los experimentos de carga y descarga a corriente constante también se llevaron a cabo para estudiar la estabilidad y la degradación del proceso en más de 20 ciclos. El índice de fluidez fue lo suficientemente alto como para asegurar una buena convección de las especies dentro de los compartimentos de las celdas (35 ml/min) mientras que el volumen de los electrolitos era de 25 ml en cada tanque. La densidad de corriente fue de 20 mA/cm² y la duración de los ciclos de carga fue de 1 h, por lo que el SOC se varió en un 10% en cada ciclo de un 50 a un 60%.

Ejemplo 1

Los estudios voltamétricos iniciales se midieron usando el mismo electrolito (3M CuCl, 4M de HCl/CaCl₂) y la temperatura (60°C) empleados durante las mediciones RFB y se realizaron secuencialmente con el mismo electrolito y electrodo. El electrodo de referencia era un cable de cobre. Para simplificar la interpretación y hacer que los resultados sean lo más accesibles posible, el electrodo solo se rotaba entre cada medición para refrescar la solución en frente del electrodo y, por lo demás, era estacionaria.

Las Figs. 2A y 2B muestran los procesos Cu(I)/Cu⁰ y Cu(II)/Cu(I) respectivamente en un electrodo de trabajo de GC (carbono vítreo de 5 mm, Pine Research Instrumentation AFE3T050GC). Las figuras muestran mediciones voltamperométricas cíclicas para la deposición y eliminación de cobre (A) y la reacción de Cu(I)/Cu(II) en una solución de Cu de 3M (B), respectivamente. La velocidad de exploración se varió entre 0.2 y 0.02 V/s. En aras de la claridad, solo se muestra cada segundo escaneo en la Figura 2A. Las flechas indican la dirección de aumento de la velocidad de exploración.

Reacción de celda media negativa

Alrededor de 100 mV de sobrepotencial parece ser necesario para la nucleación de la deposición de cobre en el electrodo de carbono vítreo (GC). Una vez que se produce la nucleación, no hay diferencia evidente entre las distintas velocidades de exploración utilizadas. Puede observarse una ligera dependencia de la velocidad de exploración durante el proceso de eliminación, con un segundo proceso aparente a velocidades de exploración más bajas (etiquetado b en la figura 2A). Este efecto indica que la eliminación de cobre en soluciones que contienen cloruro procede a través de dos etapas, un proceso inicial para formar un depósito de CuCl adsorbido en la superficie del cobre, seguido de la formación de un complejo [CuCl₂]⁻. La densidad de corriente límite que se puede lograr en el

electrodo negativo durante la descarga se relaciona probablemente con las limitaciones de transporte de cloruro libre en solución o la cinética de formación de CuCl_2^- .

- 5 Las densidades de corriente observadas durante la deposición son favorables, considerando que en un RFB real la corriente de funcionamiento prevista es de alrededor de 20 mA cm^{-2} . Cuando se integra la carga que se pasa durante la deposición y eliminación, la eficiencia de Coulomb es de $85 \pm 2\%$, esto indica pérdidas parásitas. Por el contrario, cuando el potencial se cambia a -0.15 V la eficiencia de Coulombic aumenta a $94 \pm 2\%$.

Reacción de celda media positiva

- 10 La Figura 2B muestra claramente que la reacción de acuerdo con la ecuación 1 tiene una cinética fácil. Tampoco son evidentes reacciones homogéneas complicadas. El coeficiente de difusión del complejo Cu(I) se determinó para cada una de las corrientes máximas anódicas mostradas en la Figura 2b usando la ecuación de Randles-Sevcik y se encontró que era $1.47 \pm 0.03 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

La reacción de celda media positiva se separa de la reacción de evolución del cloro en alrededor de 0.8 voltios, por lo que no tuvo lugar la evolución del cloro ni del oxígeno.

Ejemplo 2

- 15 La influencia de la temperatura y los índices de fluidez se estudiaron en un amplio rango de densidades de corriente.

- 20 Las condiciones de temperatura y índice de fluidez son dos de los parámetros principales que afectan el rendimiento de la batería durante su funcionamiento. Por lo tanto, es importante determinar los valores preliminares de estas variables en las que la batería puede cargarse y descargarse adecuadamente a una eficiencia razonable. Como prueba del concepto de la presente divulgación, se usaron electrolitos a una concentración de 1M de CuCl en 2M/ HCl/CaCl_2 en los siguientes experimentos. Se realizaron ciclos de carga y descarga cortos de 10 minutos después de una precarga inicial para alcanzar un 50% de SOC en los electrolitos, variando el índice de fluidez y las densidades de corriente a 40 y 60°C.

- 25 La magnitud de los sobrepotenciales, en carga y descarga, en un rango de densidades de corriente de 2 a 60 mA/cm^2 se muestra en las Figs. 3 (A y B). Las figuras muestran los sobrepotenciales en la descarga del All Copper RFB; Electrodo: grafito; Electrolito: 1M de $\text{CuCl}/2\text{M}$ de $\text{CaCl}_2/2\text{M}$ de HCl ; Separador: Amer-Sil S10; Índice de fluidez: (cuadrado) 14 ml/min; (círculo) 35 ml/min; (triángulo) 70 ml/min; (estrella) 140 ml/min; A) $T=40^\circ\text{C}$; B) $T=60^\circ\text{C}$.

- 30 Estos sobrepotenciales representan la diferencia entre el potencial de circuito abierto (OCP) de la celda antes de una etapa de carga/descarga y el potencial de la celda durante esa etapa de carga/descarga. También se puede observar el efecto de la temperatura y la velocidad de flujo. Estos dos parámetros afectan directamente el rendimiento de la celda, ya que los sobrepotenciales disminuyen notablemente cuando estas variables aumentan durante el funcionamiento de la batería de flujo. A una temperatura fija, la densidad de corriente que se puede aplicar en el sistema aumenta a medida que el índice de fluidez es mayor debido a una mejora en la convección dentro del reactor.

- 35 Un aumento en la temperatura también permite el uso de mayores densidades de corriente en índice de fluidez más bajos, lo que es importante para minimizar el consumo de energía de las bombas. A 60 °C, se pueden aplicar fácilmente densidades de corriente de alrededor de 20 o 30 mA/cm^2 , mientras que los sobrepotenciales no son tan importantes en índices de flujos razonables.

- 40 Las eficiencias energéticas globales mostradas en las FIGS. 4 (A y B) están cerca del 100% a bajas densidades de corriente de 2 mA/cm^2 e independientemente de la magnitud del índice de fluidez. Las figuras muestran la Influencia de la temperatura y el índice de fluidez en las Eficiencias de Energía de Totalmente de Cobre RFB; Electrodo: grafito; Electrolito: 1M de $\text{CuCl}/2\text{M}$ de $\text{CaCl}_2/2\text{M}$ de HCl ; Separador: Amer-Sil S10; Índice de fluidez: (cuadrado) 14 ml/min; (círculo) 35 ml/min; (triángulo) 70 ml/min; (estrella) 140 ml/min; A) $T=40^\circ\text{C}$; B) $T=60^\circ\text{C}$.

Sin embargo, disminuye considerablemente con un aumento de diez veces en la densidad de corriente que indica los límites operacionales de la configuración de corriente del RFB.

Ejemplo 3

- 45 El efecto de la temperatura se estudió en las pruebas de estabilidad en ciclos. La eficiencia de voltaje (VE) del sistema a una concentración de 1M de especies de cobre es de alrededor del 70% a 40°C y ligeramente superior a 60°C, donde se puede alcanzar el 80%, como se puede ver en la Tabla 1 que representa la celda potencial del RFB de cobre a diferentes temperaturas ($i=10 \text{ mA/cm}^2$, índice de fluidez de 35 ml/min).

Tabla 1

Temperatura (°C)	Ec (V)	OCV (V)	Ed (V)	VE (%)
40	0.58	0.52	0.42	72
60	0.6	0.54	0.48	80

- La eficiencia de Coulombic y, por lo tanto, la eficiencia energética se ven dramáticamente afectadas por el aumento de la temperatura. A 60°C, la eficiencia de la corriente (CE) cae al 40% en el tercer ciclo, lo que indica una pérdida de capacidad rápida del sistema debido al cruce mencionado anteriormente. Por lo tanto, los valores objetivo de eficiencia energética (EE) y CE no se alcanzan a esta temperatura. Sin embargo, a 40°C, el rendimiento de la batería es estable en más de 20 ciclos, mostrando valores CE y EE de aproximadamente 80% y 60%, respectivamente, como se puede observar en la Figura 5 representando CE, VE y EE del RFB totalmente de cobre a 40°C; Electrodo: grafito; Electrolito: 1M de CuCl/2M de CaCl₂/2M de HCl; Separador: Amer-Sil S10; Índice de fluidez: 35 ml/min.
- La temperatura de funcionamiento no solo afecta el rendimiento electroquímico de las reacciones dentro de la celda, sino también la estructura y morfología de los depósitos de cobre formados en la superficie del electrodo negativo. A 60°C, los depósitos de cobre son más compactos y homogéneos con una geometría pentagonal bien definida. El tamaño de los granos oscila entre 50-100 micras aproximadamente, en base a las mediciones SEM. A 40°C, los granos son más pequeños y su forma no es evidente ya que tienden a formar agregados. El tamaño de estos agregados es de alrededor de 100 micras, o incluso más.

Ejemplo 4

Una de las estrategias para aumentar las densidades de corriente que pueden aplicarse en este sistema es el diseño y la arquitectura de los electrodos. En estos experimentos, el electrodo de grafito negativo se reemplazó por una lámina de acero inoxidable (A 316) y una lámina de titanio (pureza >99.6%, Goodfellow) sin ningún pretratamiento. El área superficial permanece 10 cm². Los electrolitos fueron 25 ml de 3M de CuCl/4M de HCl/4M de CaCl₂ a 40°C en cada tanque. El ciclo comenzó en un SOC inicial de aproximadamente el 50% (precarga) a una corriente constante de 20 mA/cm².

El CE aumenta debido a una mejora de los procesos de electrodeposición y eliminación sobre superficies metálicas, como se puede observar en la Figura 6 que muestra una comparación de los ciclos de carga/descarga del RFB totalmente de cobre en [Cu]=3M; [CaCl₂]=4M; [HCl]=4M; T=40°C; i=20 mA/cm²; FR = 35 ml/min.

Los perfiles de carga son muy estables en todos los casos. Sin embargo, se observa un ligero sobrepotencial en carga cuando se usa acero inoxidable como electrodo negativo. Este efecto se atribuye a los procesos de corrosión parasitaria, principalmente en los contactos, y se minimiza en los electrodos de grafito y titanio.

En la Tabla 2 (la densidad de corriente era 20 mA/cm² y la temperatura era de 40°C), la eficiencia de la corriente (CE), la eficiencia del voltaje (VE) y la eficiencia energética (EE) de los tres sistemas se calculan a partir de valores promedio de potencial y duración de los ciclos de carga y descarga, y se comparan bajo las mismas condiciones experimentales de temperatura, índice de fluidez y densidad de corriente. El CE mejora claramente cuando se usan electrodos metálicos, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, el VE es bastante similar en todos los casos y, por lo tanto, el EE general se mejora con electrodos metálicos debido a los valores más altos de CE.

Tabla 2

Sistema (T=40°C)	i(mA/cm ²)	CE (%)	VE (%)	EE (%)
βM Graph-Graph	20	70	60	42
3M Graph-SS	20	88	57	47
3M Graph-Ti	20	90	58	50

Por lo tanto, el empleo de sustratos metálicos parece ser favorable para el proceso de electrodeposición de cobre, especialmente cuando se usan metales químicamente resistentes como el titanio. Sin embargo, el rendimiento del acero inoxidable ordinario es muy similar al exhibido por los electrodos de titanio. Las eficiencias de los ciclos de carga y descarga del RFB totalmente de cobre a una concentración de 3M de especies de cobre se muestran en la Figura 7. A 20 mA/cm² las eficiencias son bastante estables durante casi 50 ciclos y luego comienzan a disminuir a valores de 83% CE, 47% VE y 40% EE.

Las bajas eficiencias no solo son atribuibles a ineficiencias en la química del sistema durante el largo proceso de ciclado. Además, el diseño simple del reactor, las conexiones, la difusión de oxígeno a través de las tuberías de PVC y el cruce observable a través del separador, limitan las eficiencias que se pueden lograr a una densidad de corriente dada.

Las imágenes de microscopio y SEM del depósito de cobre formado en la superficie del electrodo de acero inoxidable después del experimento indicaron que los granos son significativamente más pequeños (10-20 micras) que los formados en la superficie de los electrodos de grafito y la capa es mucho más compacta. La estructura y la geometría de los granos están bien definidas. La morfología de los depósitos de cobre afecta directamente la actividad electroquímica y, lo que es más importante, el comportamiento a la corrosión de este metal en presencia de iones cloruro. La reducción del tamaño de grano da como resultado propiedades físicas y mecánicas mejoradas tales como la corrosión intergranular y el agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC). Por lo tanto, la mejora en CE de la celda de flujo cuando se usan sustratos metálicos también se puede atribuir a una mayor estabilidad de los depósitos de cobre debido a su estructura y tamaños de grano más pequeños.

Ejemplos 5-9

Se realizaron pruebas adicionales usando una configuración de celda de acuerdo con la Figura 8.

En estas pruebas, los electrolitos se prepararon de la siguiente manera:

0% de electrolitos de estado de carga

El suficiente CuCl anhidro (cloruro de cobre anhidro (I), 97%, Alfa Aesa) y HCl fumante (37%, Merck) para alcanzar concentraciones de 2M y 8M, respectivamente, se pesan en un matraz volumétrico y se preparan para el volumen deseado con agua destilada. Este electrolito inevitablemente contiene rastros de Cu²⁺, ya sea a través de la contaminación de la sal de CuCl original o la entrada de oxígeno durante la preparación. Es posible eliminar esta contaminación antes de cargar el electrolito en la celda mediante la adición de una pequeña cantidad de polvo de cobre (99%, British Drug House) y sacudir el matraz durante aproximadamente un minuto, en cuyo punto el electrolito debe ser incoloro. El electrolito se decanta cuidadosamente del matraz volumétrico durante el llenado de la celda electroquímica para evitar que se transfiera cualquier polvo de cobre.

50% de electrolitos de estado de carga

En ciertos experimentos, era deseable inicializar el sistema usando electrolitos que simulan condiciones al 50% de estado de carga (SOC). En el caso del electrolito negativo de celda media, esto se logró preparando una solución usando el mismo método que el descrito anteriormente, sin embargo, la concentración de CuCl se redujo a 1M. En el caso del electrolito positivo de celda media, la concentración de CuCl se redujo de manera similar a 1M y se añadió 1M adicional de CuCl₂ (Riedel de Haen, purum), dando como resultado una solución que es equimolar en Cu²⁺ y Cu⁺. Cuando se prepara electrolito de celda media positiva al 50% de SOC, la reacción con polvo de cobre no se realizó para evitar la reducción de Cu²⁺ a Cu⁺.

Evaluación de la Eficiencia de Corriente de la Reacción del Electrodo Negativo

Para estudiar de forma independiente la eficiencia de la reacción de deposición y eliminación, se llenó una celda de vidrio termostatazada y hermética con el electrolito de Cu⁺ de 0% de electrolito de estado de carga. Esta celda se utilizó para realizar tres mediciones de electrodos, el electrodo de trabajo era una punta de electrodo de disco giratorio (RDE) (área de electrodo activo de 5 mm, Pine instruments, no se utilizó rotación, material de electrodo activo de carbono vítreo o platino) y la cuasi referencia y los contraelectrodos eran cables de cobre grado A de 2 mm de diámetro. El electrolito se agitó vigorosamente para asegurar un suministro continuo de electrolito nuevo a la superficie del electrodo de trabajo. Se añadió una pequeña cantidad de virutas de cobre (>99.0%, Fluka) al fondo de esta celda para asegurar que cualquier Cu²⁺ formado, por ejemplo debido a la permeación de oxígeno, se convirtiera en Cu⁺. Típicamente, se consiguió un electrolito completamente incoloro después de quince minutos de comenzar la agitación.

La eficiencia de corriente del proceso de deposición y eliminación se evaluó depositando galvánicamente y luego eliminando cobre del electrodo de trabajo usando un potenciostato PGSTAT12 de Autolab. El potencial del electrodo se controló durante la eliminación y en el caso de que el potencial aumentara por encima de 0.45 V, se anuló el proceso

de eliminación. En el caso de una eliminación incompleta del depósito de cobre debido a la pasivación, el electrodo se restauró a la condición prístina original aplicando repetidamente un potencial constante de 0.3 V durante un minuto hasta que el potencial de circuito abierto (OCP) volviera a un valor superior de 0.3 V.

Evaluación de las pérdidas de eficiencia de corriente debido a la penetración de Cu^{2+}

- 5 Para desarrollar un RFB que sea rentable, parecería imperativo reemplazar las costosas membranas de intercambio de iones perfluorados por materiales más rentables, como los separadores microporosos, que tienen al menos un orden de magnitud menor en costes unitarios. Estos materiales no son selectivos y, por lo tanto, los iones Cu^{2+} presentes en el electrolito positivo de celda media se difundirán inevitablemente a través del separador y reaccionarán con el cobre presente en la celda media negativa, lo que conducirá a la autodescarga de la batería. Se usó un
10 separador de batería de plomo ácido comercial que se ha usado previamente en estudios de RFB, a saber, Daramic (polietileno microporoso plano de 0.5 mm).

Las celdas de permeabilidad se emplearon para estudiar la penetración. Estos se usan típicamente para estudiar procesos parasitarios similares en membranas de celdas de combustible, por ejemplo, la permeación de metanol a través de Nafion en celdas de combustible de metanol directo.

- 15 Los dos electrodos, que no se usan típicamente en los experimentos de permeabilidad de celda de combustible, transforman las celdas de permeabilidad en una RFB en miniatura extremadamente simple y confiable con un volumen de electrolito de solo 5 ml. Este sistema también tiene un control de temperatura preciso en un rango de hasta 95°C y problemas mínimos de corrosión. En estos experimentos, el área de cada electrodo de grafito (Faber-Castell TK 9071, 2 mm, compuesto de grafito) es cercana a la del separador, siendo 0.6 cm² y 0.5 cm² respectivamente. Esto es similar
20 a las condiciones en la celda más grande que se muestra en la Figura 9.

- La velocidad a la que Cu^{2+} permea a través de los separadores se evalúa llenando las celdas medias negativas y positivas con los electrólitos Cu^+ y $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ combinados, lo que simula un sistema con ambos electrolitos al 50% SOC. A continuación, esta celda se cicla en un rango de densidades de corriente de 5 a 200 mA cm⁻² con una etapa de carga inicial de 200 s seguido de descarga. Se realizaron diez mediciones en cada densidad de corriente para permitir que el sistema alcanzara las condiciones de equilibrio antes de proceder a la siguiente densidad de corriente. Los electrolitos no fueron reemplazados durante estas mediciones.
25

Construcción y operación de un RFB monocelular

Se preparó un RFB monocelular con un área de superficie del electrodo de 18 cm² a partir de materiales económicos y ampliamente disponibles utilizando los métodos simples que se describen a continuación.

- 30 El material separador microporoso se comprimió entre dos electrodos de lámina de grafito expandido (Grupo SGL, 0.6 mm SIGRACELL TF6), con juntas en forma de marco (goma de silicona, 2 mm, Hexamer OY, Finlandia) insertadas entre el separador y láminas para crear las cámaras de la celda. El electrolito se introdujo y se retiró de los extremos de estas cámaras por dos líneas de pequeñas aberturas perforadas en los electrodos en la parte superior e inferior de cada cámara celular. Estos orificios permiten que el líquido pase hacia y desde los colectores detrás del electrodo,
35 que se forman cortando dos grandes aberturas rectangulares en una lámina de goma (goma de silicona, 4 mm, Hexamer OY, Finlandia). Estas aberturas abarcan la línea superior o inferior de las aberturas, respectivamente, y se colocan directamente debajo de los conectores de entrada y salida de cada celda media.

- Este método de construcción se muestra en la Figura 9. Los depósitos eran dos recipientes de vidrio herméticos y termostatizados, cada uno lleno con 80 ml del electrolito. Los electrolitos se circularon por medio de bombas centrífugas programables de dos velocidades (Iwaki, RD-12TE24-N1 V12) que funcionan a su índice de fluidez más bajo (0.22 l/min, que es el 2% del índice de fluidez máximo).
40

Ejemplo 5

Se estudió la eficiencia de la reacción de deposición y eliminación.

- 45 La dependencia entre la eficiencia de corriente y la densidad de corriente para la deposición y eliminación de cobre en una punta de Pt RDE en una celda de tres electrodos se muestra en la Figura 10A. A densidades de corriente entre 20 a 125 mA cm⁻² la eficacia de la corriente de ida y vuelta para la reacción de deposición y eliminación, $\eta_{i,\text{cátodo}}$, cátodo, es relativamente constante con un valor de 98±3%. A densidades de corriente superiores a 125 mA cm⁻² el electrodo se pasiva durante la eliminación y la eficiencia de la corriente cae bruscamente. Esto se correlaciona fuertemente con los valores de OCP observados después del proceso de ciclado, con el electrodo que muestra una
50 diferencia de potencial despreciable versus el electrodo cuasi de referencia de alambre de cobre a densidades de corriente superiores a 125 mA cm⁻². Esto indica una eliminación incompleta del depósito de cobre. Cuando el proceso

de eliminación se reactiva a una densidad de corriente más baja, se completa con éxito y la superficie del electrodo se restablece al estado prístino original.

En base a estas observaciones, parecería que una densidad de corriente de 125 mA cm^{-2} es el valor máximo soportado por la reacción de la superficie del electrodo negativo. Esto se confirma cuando la duración de los procesos de deposición y eliminación se varía a una densidad de corriente de 125 mA cm^{-2} , con el sistema mostrando una eficiencia de corriente constante de $98 \pm 1\%$ en un rango de tiempos de deposición de hasta treinta minutos. Estas mediciones demuestran que el problema de la evolución del hidrógeno se evita ampliamente en el sistema totalmente de cobre y que las reacciones de electrodos negativos deseados tienen lugar con buena eficacia en un amplio rango de densidades de corriente de 20 a 125 mA cm^{-2} . Esto se compara particularmente favorablemente con los resultados informados previamente para los RFB basados en la deposición de zinc, donde la eficiencia de la corriente cae del 95% al 80% a densidades de corriente por debajo de 50 mA cm^{-2} .

Los resultados en el electrodo de carbono vítreo, mostrado en la Figura 10B, demuestran una eficiencia mucho peor a bajas densidades de corriente, en marcado contraste con el electrodo de platino. Esto se debe a la baja tasa de nucleación de cobre en este material que, debido a la corta duración de la etapa de deposición, da como resultado una cobertura incompleta del electrodo inerte y el crecimiento de islas de cobre localizadas. A bajas densidades de corriente hay muchos menos sitios de nucleación generados y dado que estos tienen una superficie más pequeña que la superficie del electrodo geométrico, se pasivan más fácilmente durante el proceso de eliminación. Como se muestra arriba cuando se usan tiempos de deposición más largos, los materiales de carbono pueden proporcionar una eficiencia de corriente igualmente buena que el platino.

20 Ejemplo 6

La celda de tres electrodos también se usó para realizar mediciones en las que se aplicó una densidad de corriente de carga de 100 mA cm^{-2} durante 60 segundos y el electrodo de platino se mantuvo a continuación en una densidad de corriente cero, es decir OCP, por períodos de tiempo variables antes de la eliminación del depósito de cobre. Este método simula el efecto del electrodo negativo de la batería que se está cargando y luego se deja en estado inactivo antes de la descarga. La correlación entre la eficacia de la corriente y el tiempo de descanso se muestra en la Figura 11A. La caída en la eficiencia indica que se produce un proceso de corrosión lento en el electrodo de cobre, equivalente a una corriente parásita de alrededor de 0.1 mA cm^{-2} . Este efecto relativamente insignificante también puede ser atribuible a la penetración de oxígeno en la celda, aunque la evolución del hidrógeno no puede descartarse por completo en este punto. Este resultado muestra que el depósito de cobre formado es extremadamente estable en el electrolito utilizado, en comparación con los valores informados previamente para los RFB basados en zinc o hierro.

Ejemplo 7

Se estudió el efecto de la permeabilidad de Cu^{2+} a través del separador sobre la eficiencia de corriente de la celda.

El grado en el cual la permeabilidad de Cu^{2+} a través del separador afecta la eficiencia de corriente de la celda, η_i , se probó usando el RFB en miniatura. La Figura 11B muestra que la causa dominante de la baja eficiencia de corriente a densidades de corriente por debajo de 50 mA cm^{-2} es la penetración de Cu^{2+} a través del separador, ya que η_i aumenta monótonamente hacia una asíntota del 98% a mayores densidades de corriente. A densidades de corriente de 40, 100 y 250 mA cm^{-2} η_i del RFB en miniatura fue de 85.7, 94.0 y 96.9%, respectivamente.

Ejemplo 8

La eficiencia de voltaje, η_v , de un RFB real totalmente de cobre se estudió usando el diseño optimizado de celda de la Figura 9. Una curva de polarización típica se muestra en la Figura 12A.

La relación entre el potencial y la densidad de corriente durante la carga y la descarga es altamente lineal y produce una resistencia específica de área (ASR) de 1.4 a 1.5 cm^2 . En base a los sobrepotenciales observados, se puede estimar η_v para la RFB optimizada, esto se muestra en la Figura 12B. Estos resultados se pueden combinar con las medidas de eficiencia de corriente para determinar la eficiencia energética de ida y vuelta, η_E , esto también se muestra en la Figura 12B.

En base a la alta conductividad del electrolito a 60°C , que es 957 mS cm^{-1} , se estima que la ASR debida a pérdidas óhmicas es de $0.35 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, por lo tanto, una fracción significativa de los sobrepotenciales observados debe ser atribuible a la concentración o los sobrepotenciales de activación en los electrodos o pérdidas Ohmic adicionales en el separador. No obstante, una ASR de $1.5 \text{ } \Omega\text{ cm}^2$ se compara favorablemente con el valor de 4.5 a $5.4 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ obtenido durante el trabajo de desarrollo inicial en el RFB totalmente de vanadio (VRFB).

Un pico en η_E del 72% ocurre a una densidad de corriente de alrededor de 30 a 40 mA cm^{-2} , la caída en η_E a mayores densidades de corriente es relativamente pequeña y duplica la densidad de corriente a 70 mA cm^{-2} resultados en una

disminución relativamente modesta de η_E a solo 67%. En comparación, en los ampliamente reportados RFB de zinc-bromo, la densidad de corriente operativa típica y η_E son 20 mA cm^{-2} y 75% respectivamente. Un valor de 75% para el η_E tampoco es raro para el VRFB. Por lo tanto, el pico del valor de η_E del 72% observado para la RFB totalmente de cobre parece ser razonable en esta etapa temprana de desarrollo técnico.

- 5 Cuando la batería totalmente de cobre se opera a 70 mA cm^{-2} se logra una densidad de potencia de 37 mW/cm^2 durante la descarga. Esta es la misma densidad de potencia lograda en el RFB de zinc y bromo cuando se opera en condiciones típicas de 20 mA cm^{-2} . Esto sugiere que el bajo potencial de celdas en el RFB totalmente de cobre se equilibra con pérdidas óhmicas relativamente bajas, una alta eficiencia de deposición y una cinética de reacción fácil.

Ejemplo 9

- 10 Se realizaron experimentos de ciclado con un RFB de una sola celda para demostrar que la batería totalmente de cobre se puede ciclar de manera efectiva durante períodos más largos. El RFB en miniatura se cargó con el electrolito, es decir, 2M en CuCl y al 0% SOC. Luego se dejó que el sistema ciclara a una densidad de corriente de 150 mA cm^{-2} , con supervisión del potencial de la celda para evitar la sobrecarga. Los límites de corte de potencial utilizados para la carga y descarga fueron de 0.9 y 0.3 V respectivamente. Un ciclo completo de carga y descarga en todo el rango
- 15 SOC teórico de la celda requeriría cuatro horas en estas condiciones.

- La Figura 13 A muestra que la profundidad de carga fue mayor durante los primeros dos ciclos y se correlacionó con un η_i deficiente, esto indica que el sistema no puede descargar completamente a 0% de SOC a la alta densidad de corriente aplicada. Presumiblemente, esto se debe a que la concentración de Cu^{2+} es demasiado baja para mantener el proceso de descarga a un SOC bajo. Después del segundo ciclo, el rango de SOC accesible durante el ciclado
- 20 mostró un ascenso suave hasta un máximo del 57% en el ciclo 26. Durante los últimos 13 ciclos, disminuyó relativamente rápido al 46% en el último ciclo. Después de los dos primeros ciclos iniciales η_i fue constante $98.6 \pm 2.1\%$ hasta que el ciclo se terminó manualmente después del 43er ciclo.

- La Figura 13B muestra que el potencial de circuito abierto, OCP, después de la carga cayó monótonamente de 0.73 a 0.68V. El OCP después del alta aumentó inicialmente de 0.57 a 0.59V durante los primeros dos ciclos, lo que se correlaciona bien con el valor bajo de η_i observado, antes de volver a caer lentamente a 0.57V en el trigésimo ciclo, momento en el que aumentó nuevamente a 0.58V durante los ciclos restantes aplicados. El OCP promedio observado
- 25 usando esta batería fue de 0.63V, que está cerca del potencial de celda teórico de 0.65V. Por el contrario, para los experimentos en los que el sistema se inicializó a 50% de SOC, el OCP era típicamente de 0.68V después de completarse el ciclo.

REIVINDICACIONES

1. Una batería de flujo redox acuoso totalmente de cobre, que comprende:
- 5 (i) al menos un primer compartimento de celda media que incluye una primera solución de electrolito acuosa que comprende un compuesto de cobre y un primer electrolito de soporte y un primer electrodo, y
- (ii) al menos un segundo compartimento de celda media que incluye una segunda solución de electrolito acuosa que comprende un compuesto de cobre y un segundo electrolito de soporte y un segundo electrodo, y
- 10 (iii) primer tanque de almacenamiento externo para el primer electrolito que reside fuera del al menos un primer compartimento de celda media, y
- (iv) un segundo tanque de almacenamiento externo para el segundo electrolito que reside fuera de al menos un segundo compartimento de celda media, y
- (v) un medio para hacer circular los electrolitos hacia y desde los compartimentos de celda media; y
- (vi) un separador entre los compartimentos de la primera y la segunda celda media,
- 15 en el que los compartimentos de celda medias están configurados para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción para cargar y descargar la batería y en donde la reacción en el primer electrodo es reducción de Cu^+ formar Cu^0 durante la carga y la oxidación de Cu^0 para formar Cu^+ durante la descarga, y la reacción en el segundo electrodo es la oxidación de Cu^+ para formar Cu^{2+} durante la carga y la reducción de Cu^{2+} para formar Cu^+ durante la descarga.
- 20 2. La batería de la reivindicación 1, en la que el primer electrolito y el segundo electrolito están en soluciones idénticas de estado de carga inicial de 0%.
3. La batería de la reivindicación 1 o 2, en la que el primer electrolito y el segundo electrolito comprenden en el estado inicial de carga de 0% una solución que contiene menos de 0.01 M de trazas de Cu^{2+} .
4. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el primer electrolito y el segundo electrolito se tratan con Cu metálico antes de su uso, preferiblemente con Cu en la forma de polvo fino.
- 25 5. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el compuesto de cobre del primer electrolito y/o el segundo electrolito comprenden sal de cobre, preferiblemente sal de haluro de cobre, más preferiblemente sal de cloruro de cobre.
- 30 6. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el primer electrolito de soporte o el segundo electrolito de soporte comprenden sales de haluro distintas de las sales de haluro de cobre, preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste de cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de litio, cloruro de amonio, cloruro de magnesio, cloruro de hidrógeno y cloruro de calcio, más preferiblemente cloruro de hidrógeno y cloruro de calcio, más preferiblemente cloruro de hidrógeno.
7. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el primer electrodo y el segundo electrodo están hechos de materiales inertes.
- 35 8. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el primer electrodo y el segundo electrodo son materiales inertes bipolares, seleccionados del grupo que consiste de platino, titanio, acero inoxidable, compuesto de polímero de carbono, carbono o cualquier combinación de los mismos; más preferiblemente carbono o compuestos de polímero de carbono
- 40 9. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el material de dicho separador es un material microporoso, preferiblemente sílice PVC o compuestos de poliolefina sílice; material nanoporoso; membrana de intercambio iónico, preferiblemente Nafion; cerámica conductora de iones, preferiblemente cerámica conductora de litio, más preferiblemente material microporoso o nanoporoso.
10. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que la concentración de Cu^+ del primer y del segundo electrolito en el estado inicial de carga del 0% es de 1 a 4 M.

11. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que la temperatura de dicho primer y segundo electrolito es al menos 50°C, preferiblemente por lo menos 55°C, más preferiblemente por lo menos 60°C durante el funcionamiento de la batería.

5 12. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende una pluralidad de celdas apiladas cuyo número es de 2 a 1000, preferiblemente 20 a 200.

13. Uso de la batería de flujo redox totalmente de cobre acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 para almacenar energía eléctrica en forma química y suministrar energía almacenada en forma eléctrica.

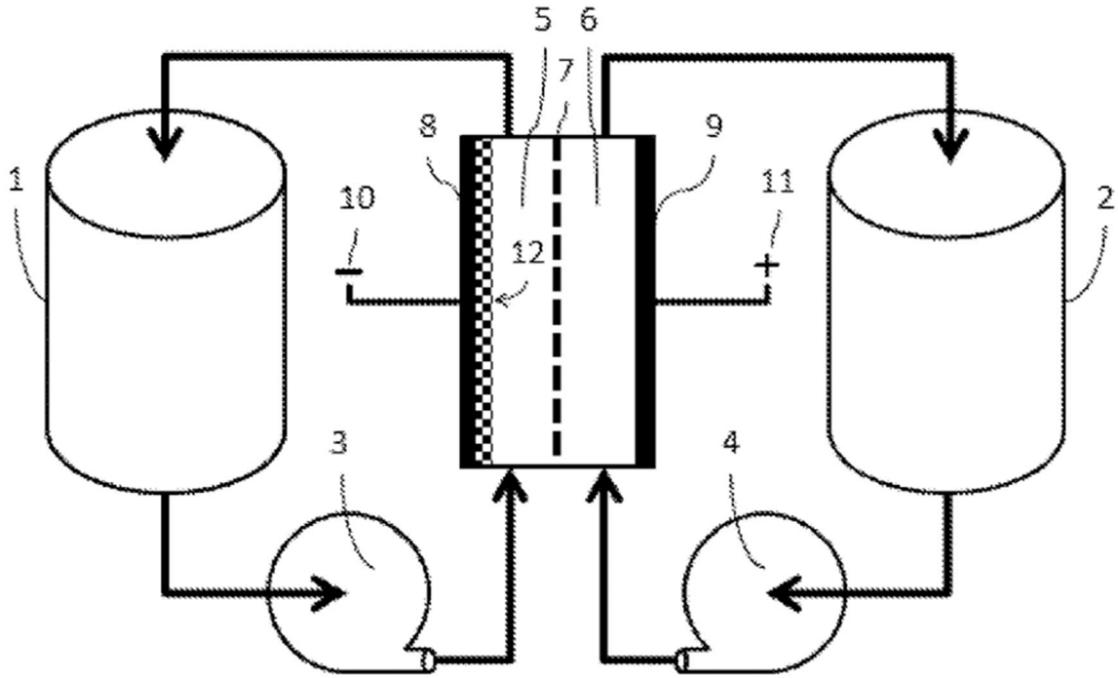


Figura 1A

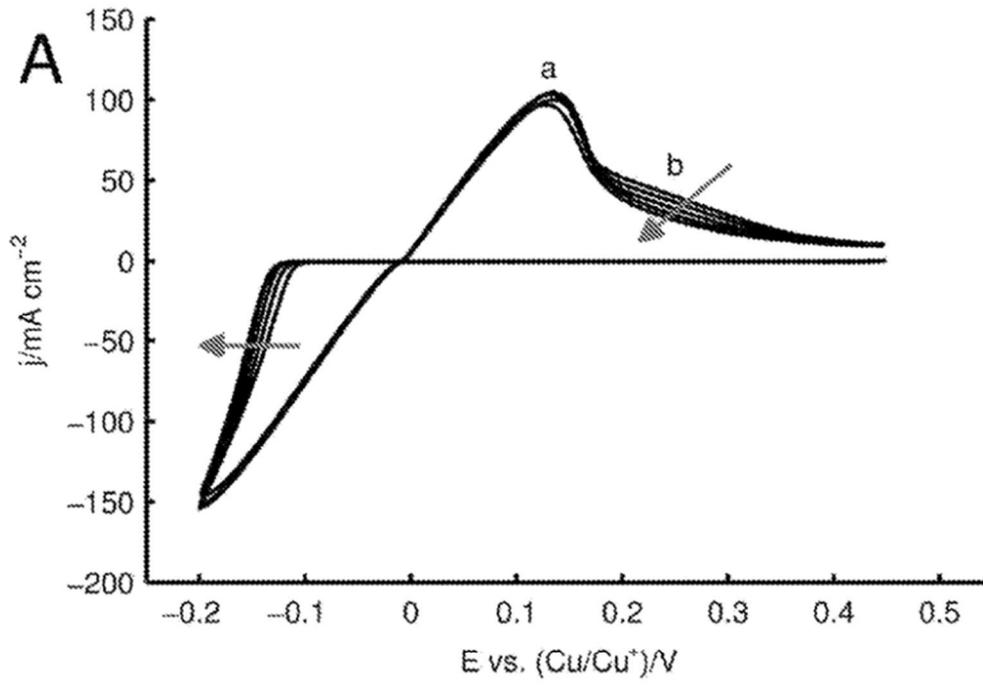


Figura 2A

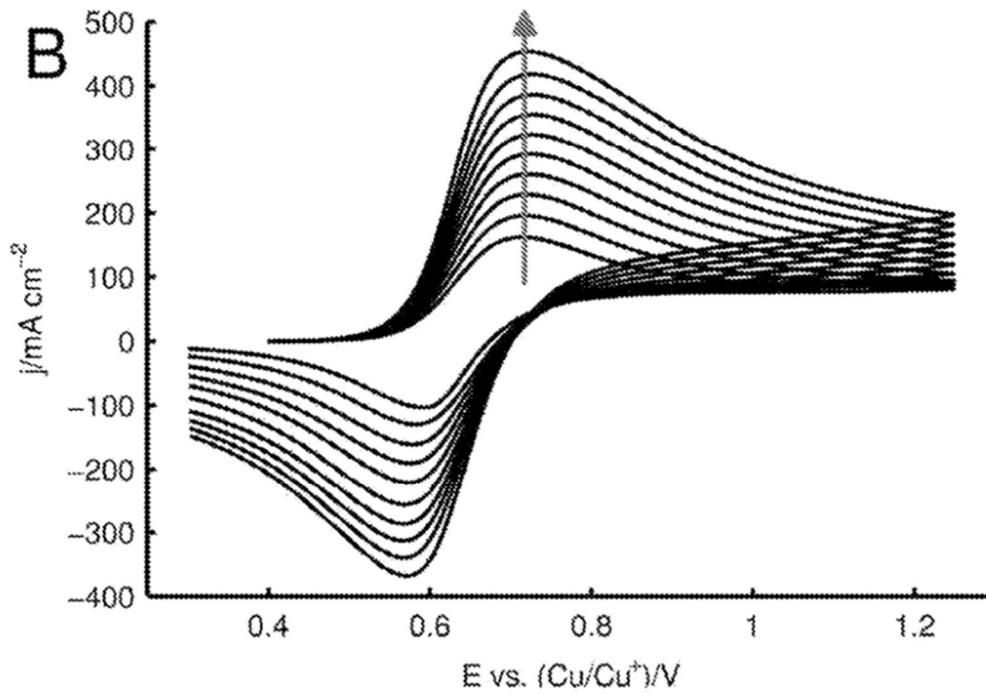


Figura 2B

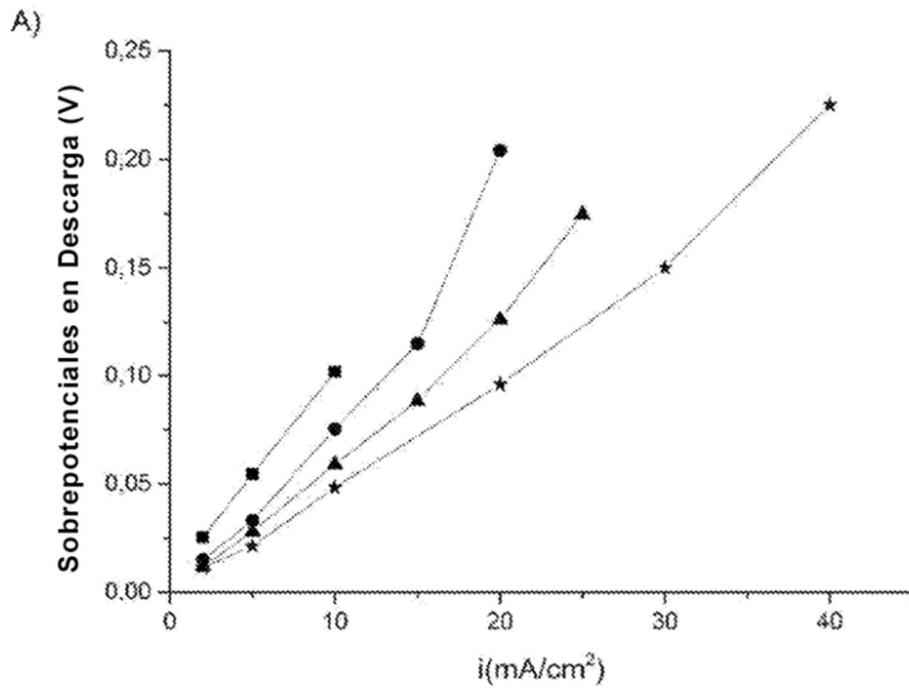


Figura 3A

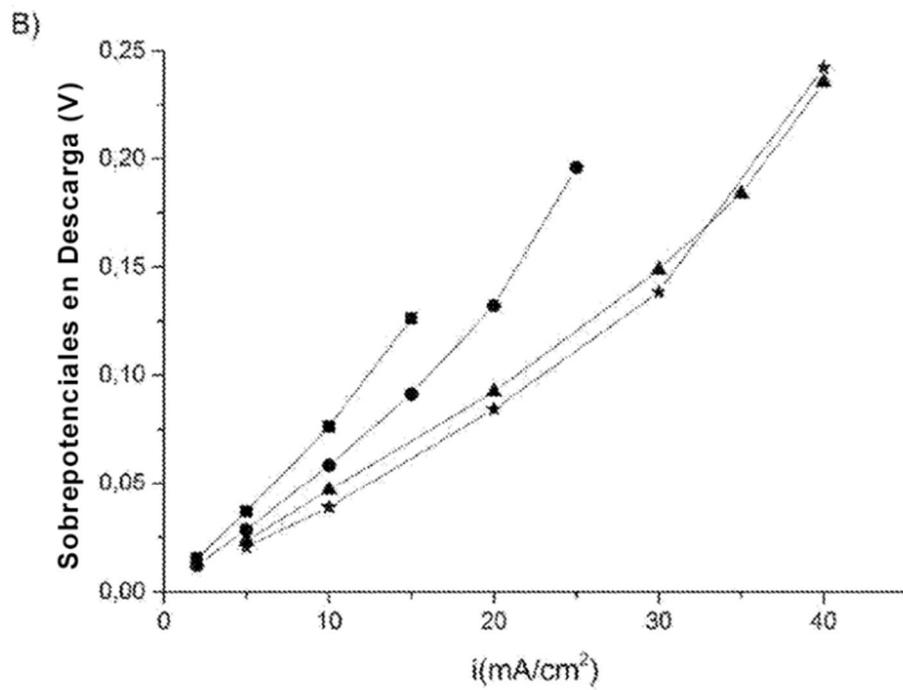


Figura 3B

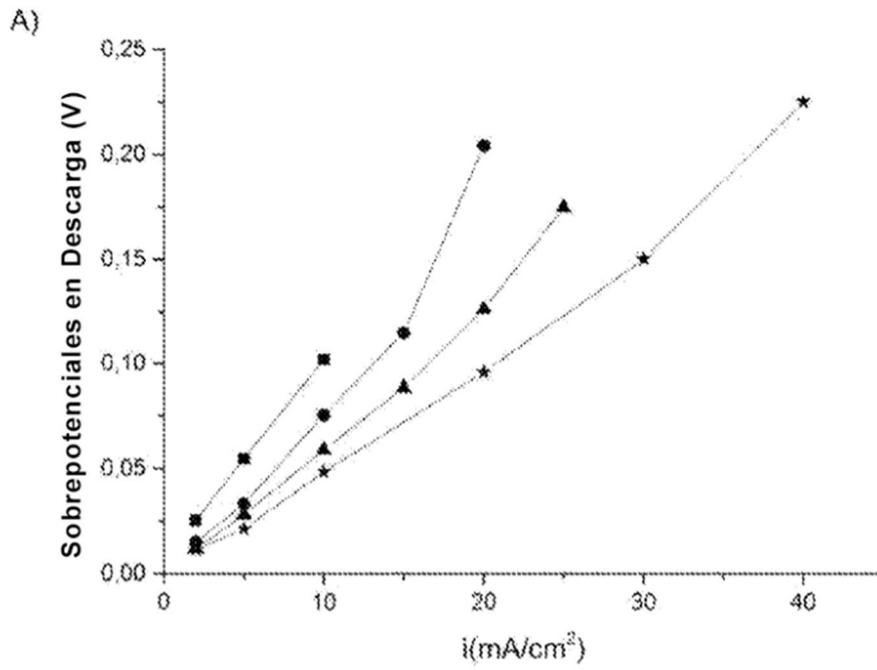


Figura 4A

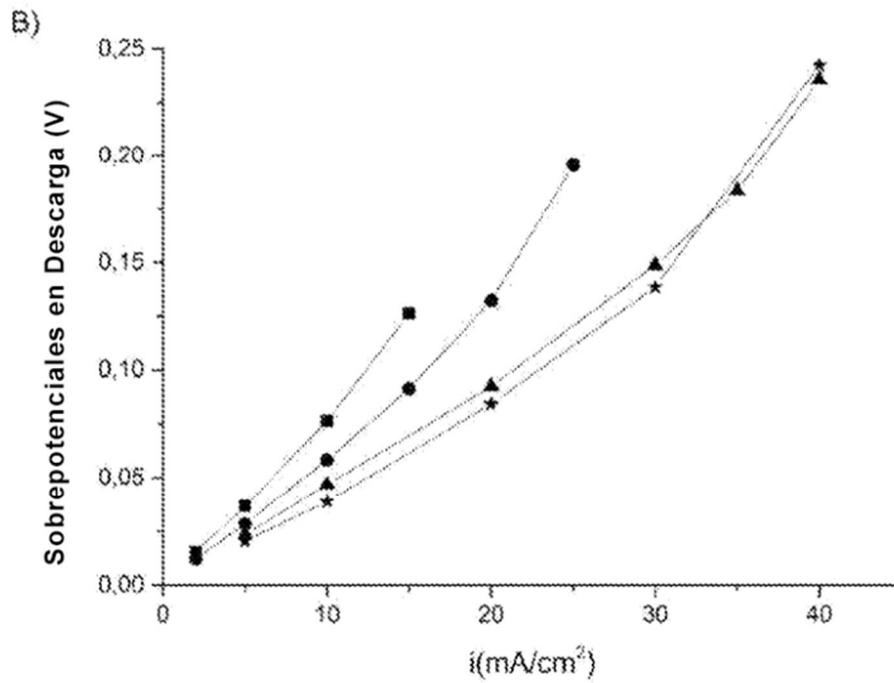


Figura 4B

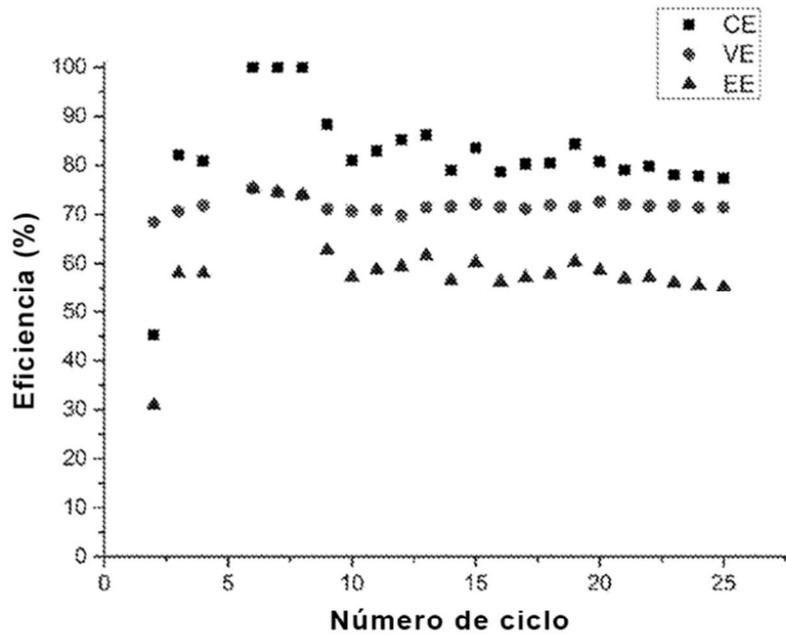


Figura 5

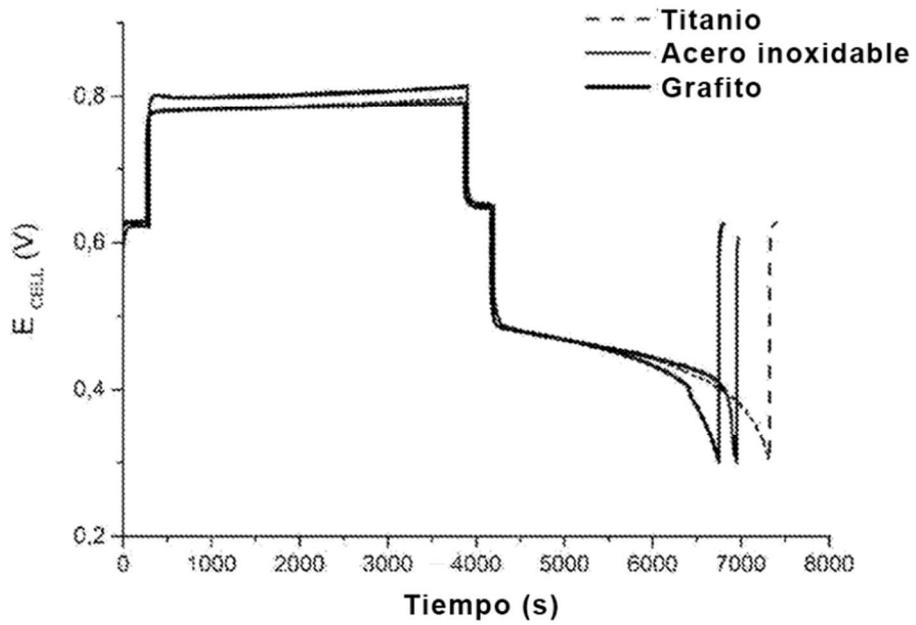


Figura 6

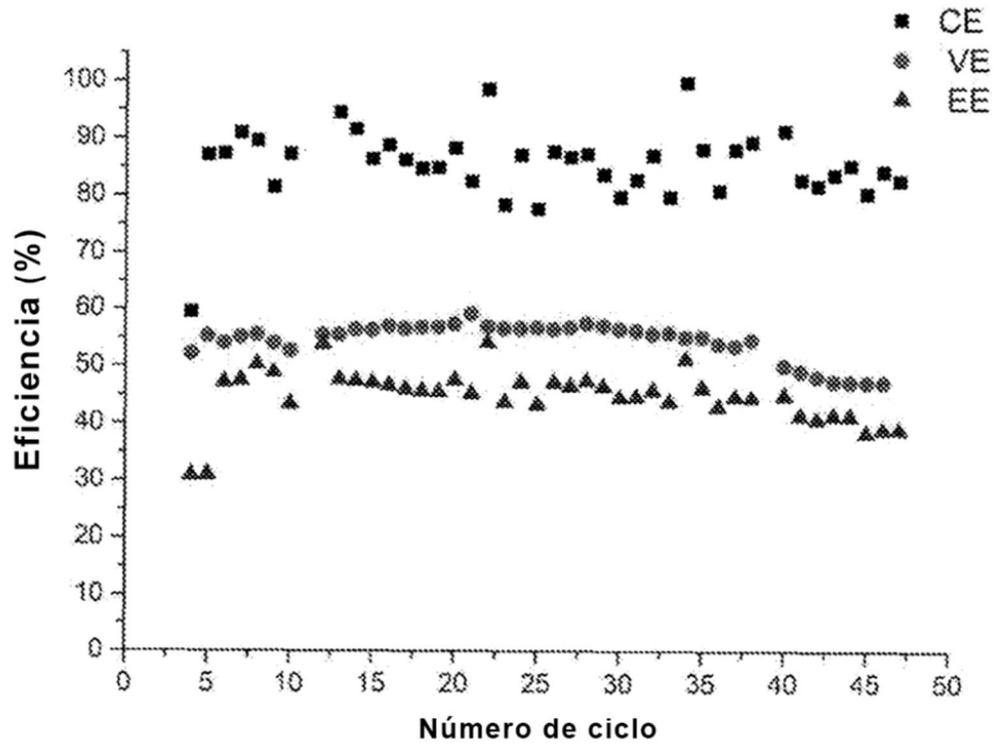


Figura 7

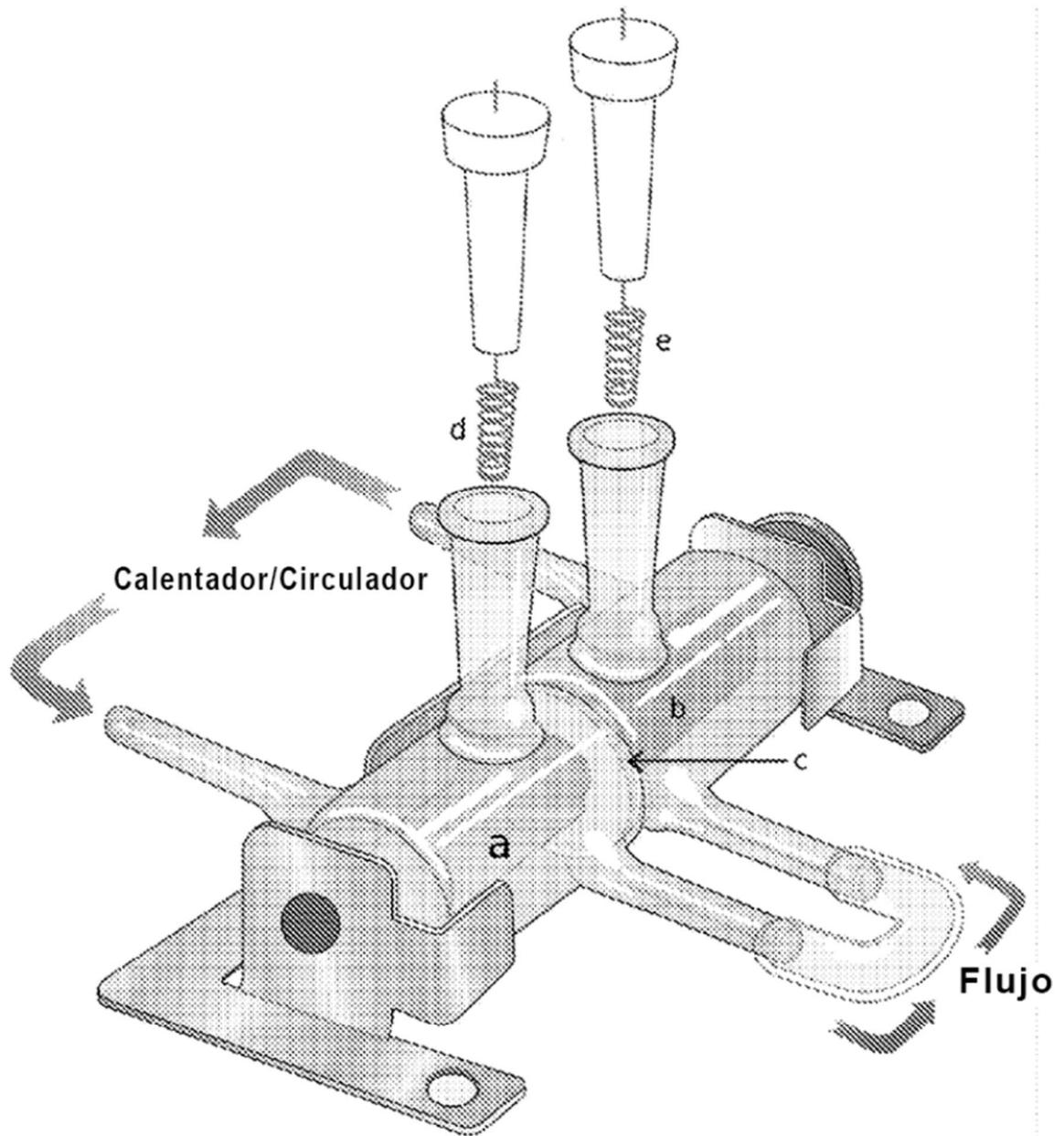


Figura 8

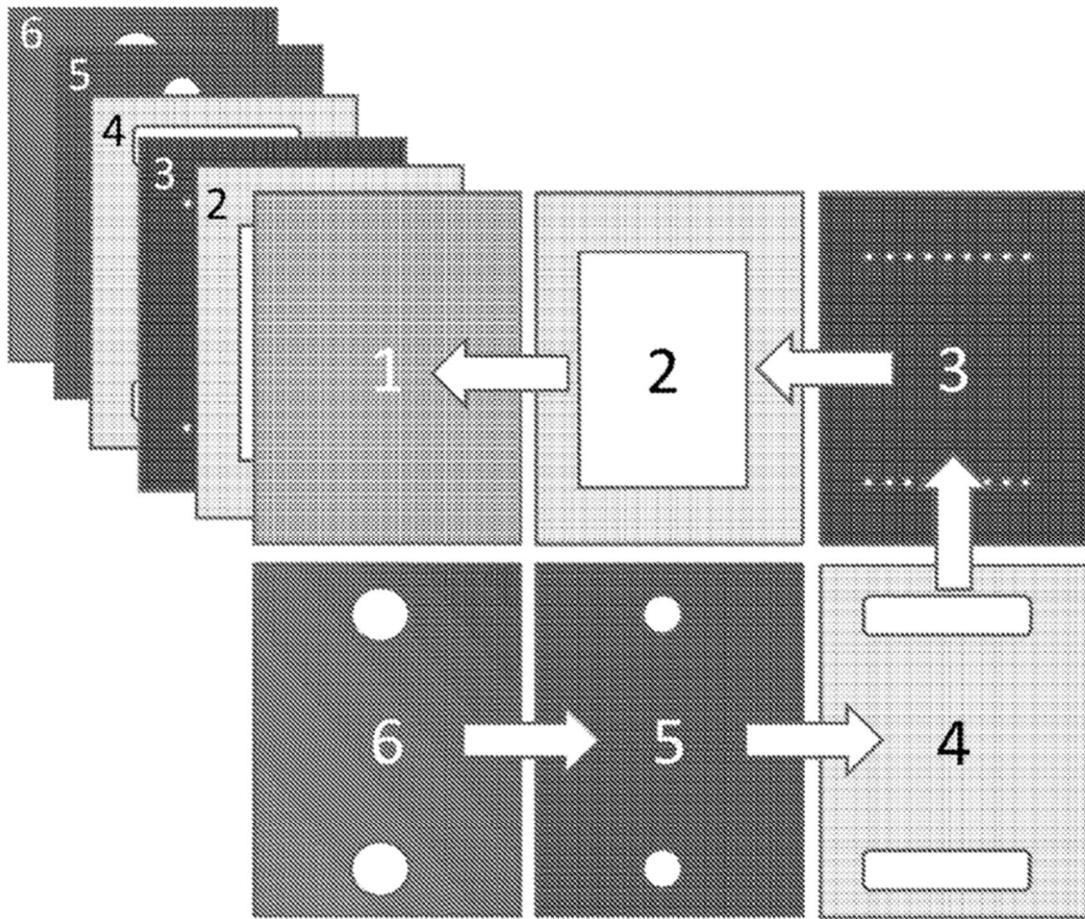


Figura 9

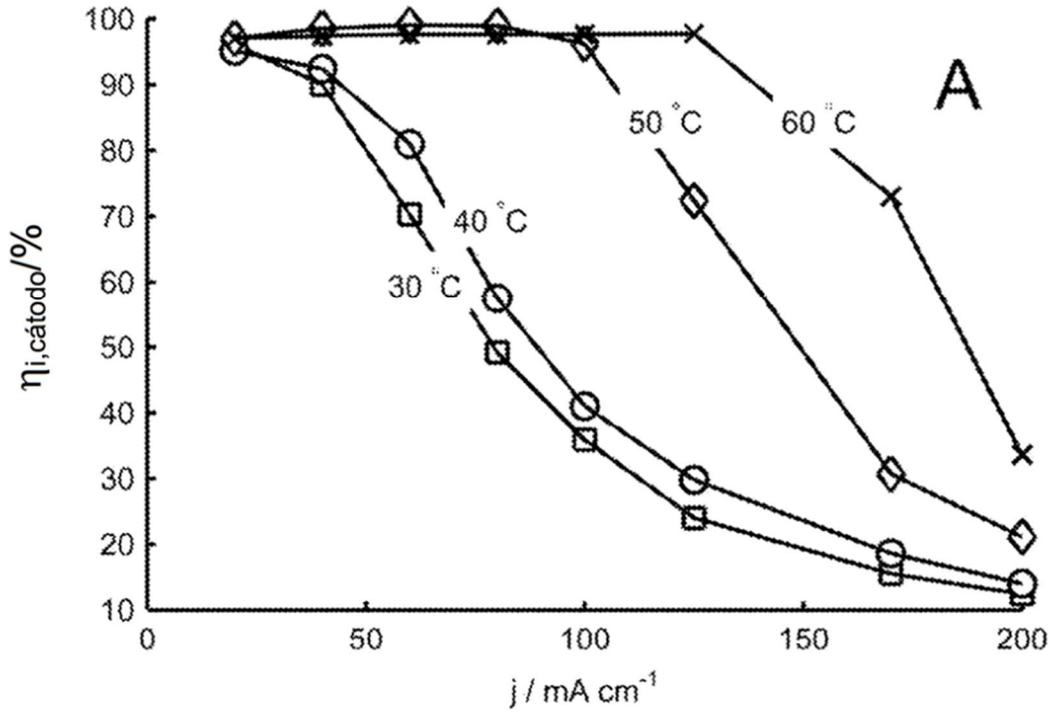


Figura 10A

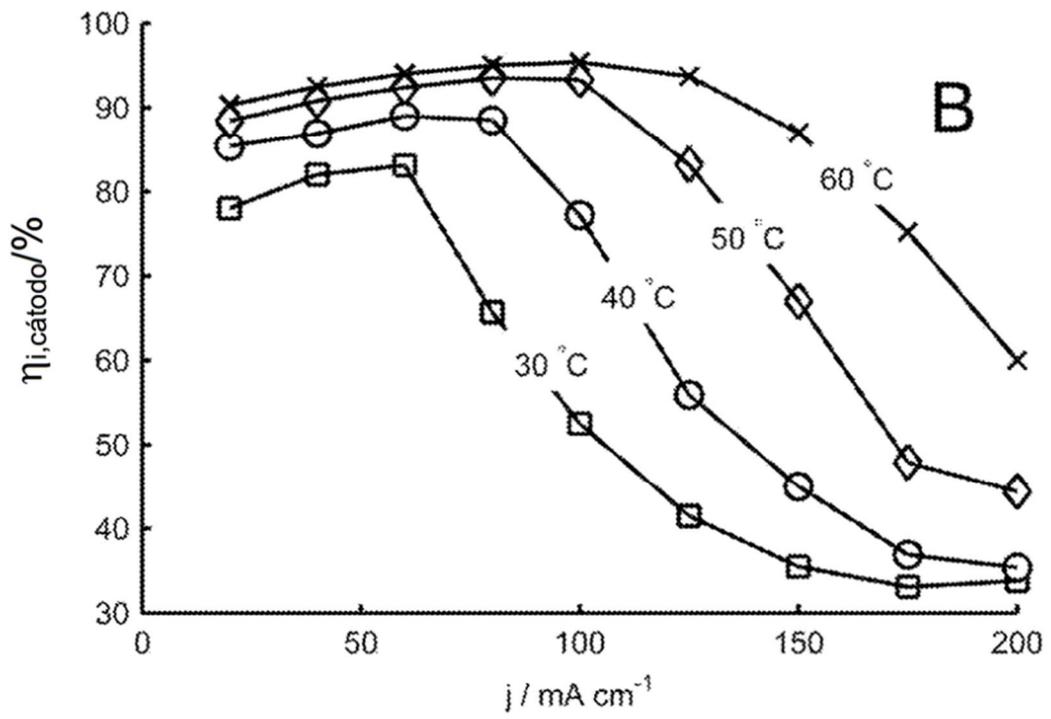


Figura 10B

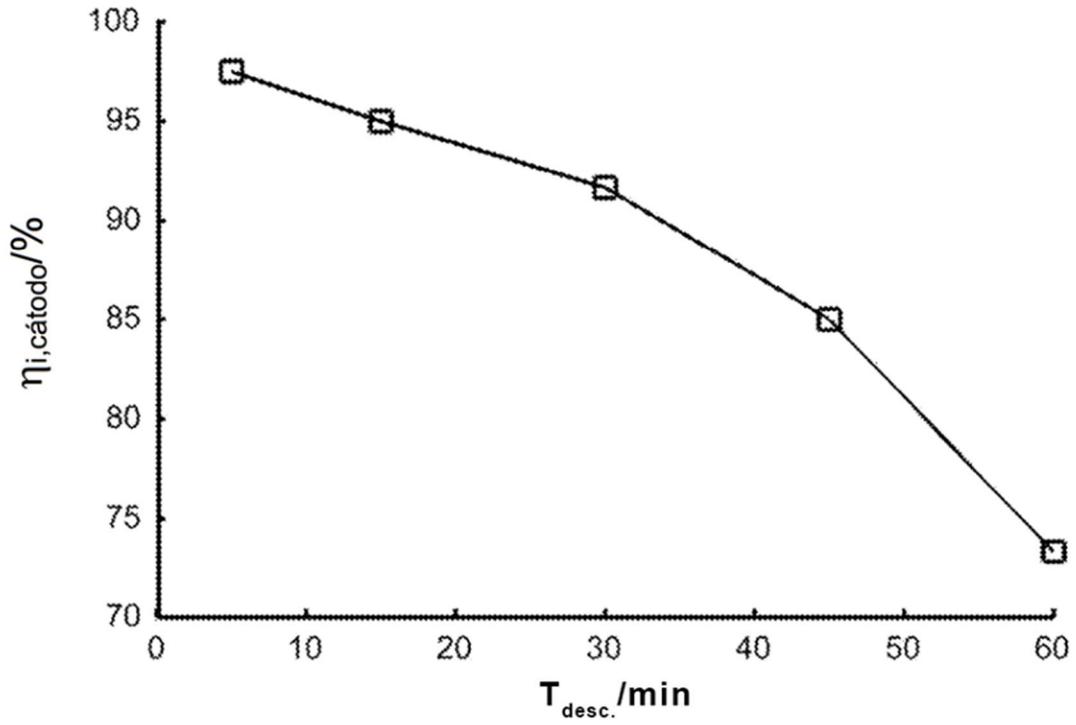


Figura 11A

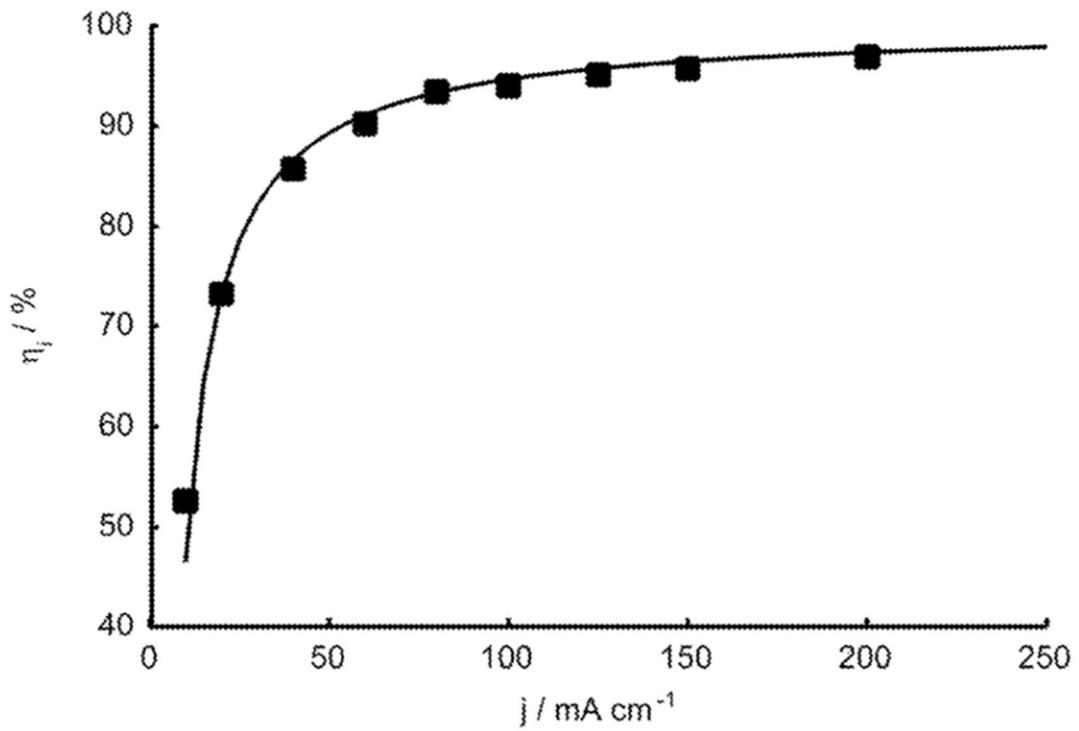


Figura 11B

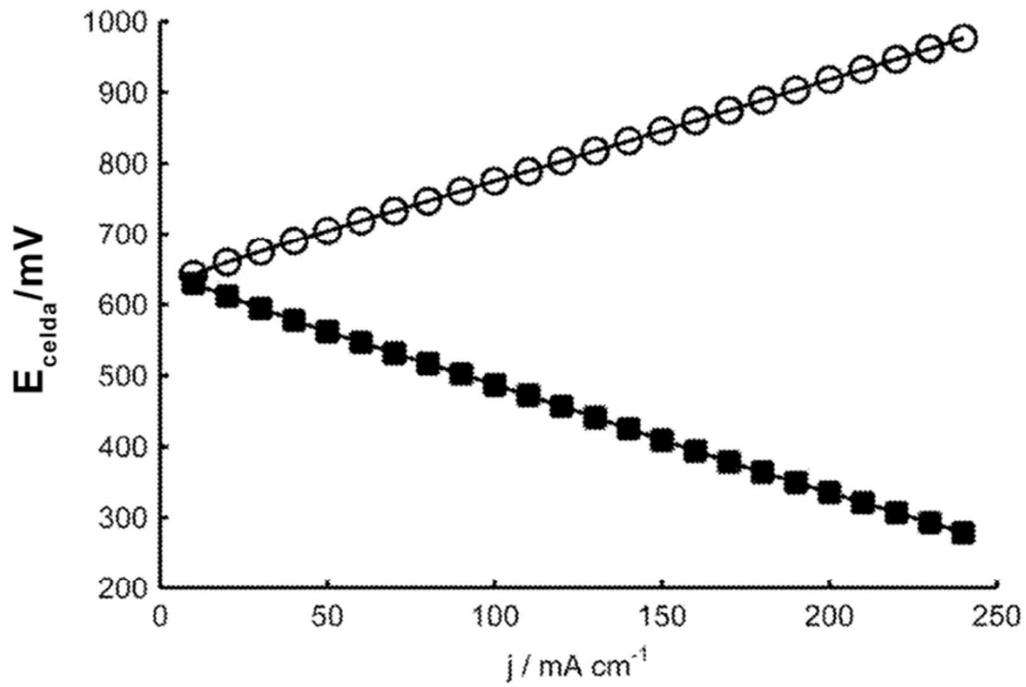


Figura 12A

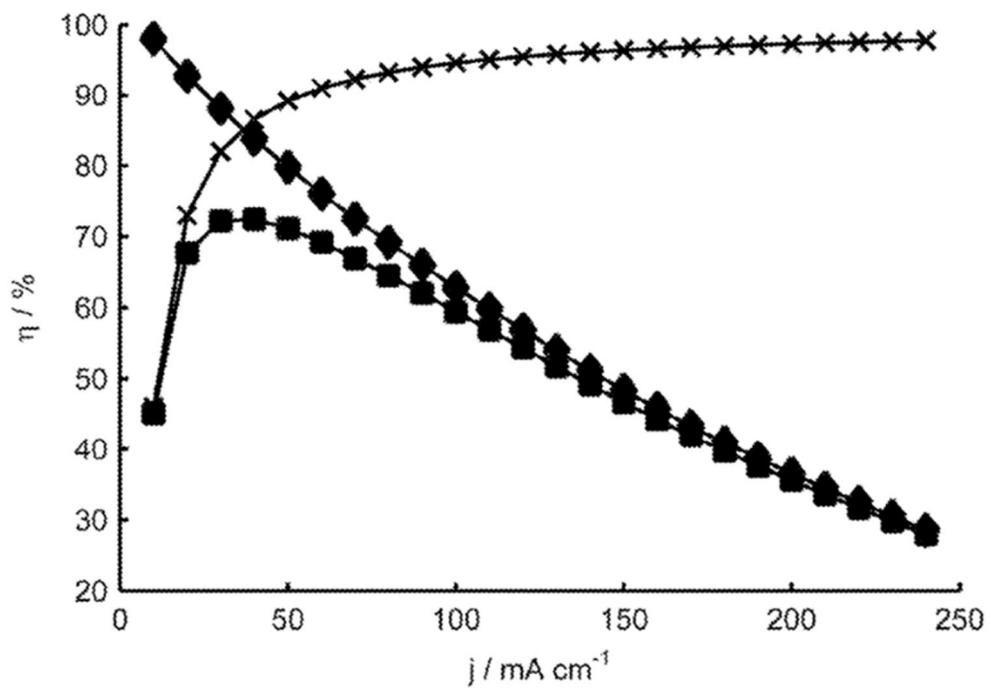


Figura 12B

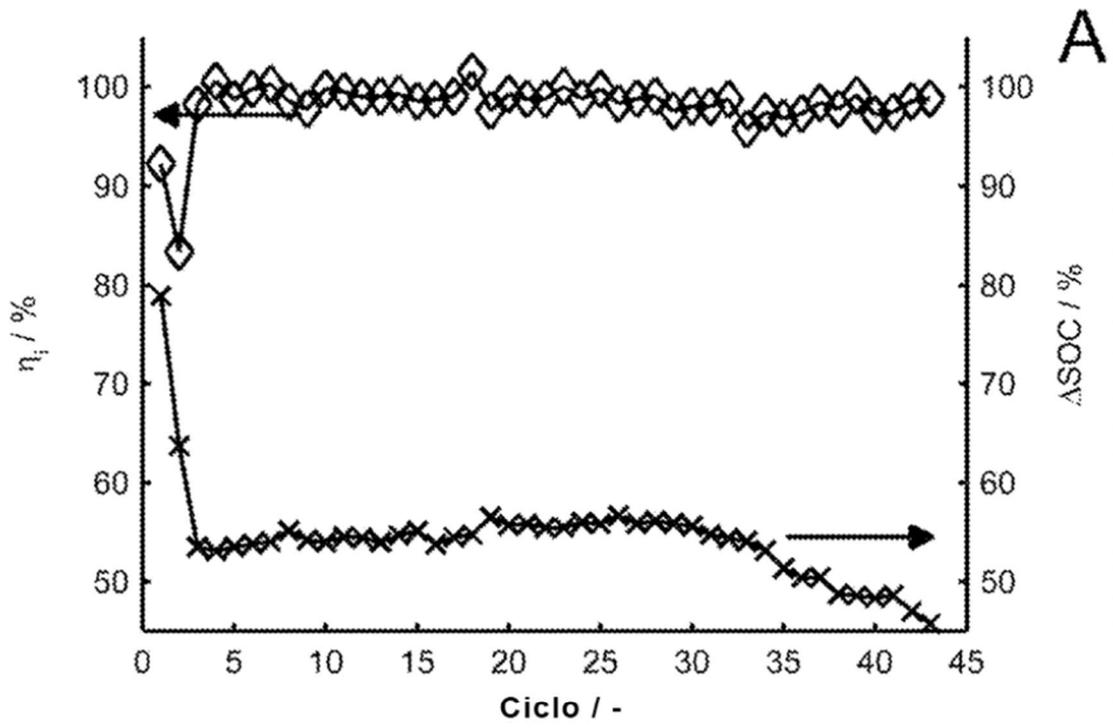


Figura 13A

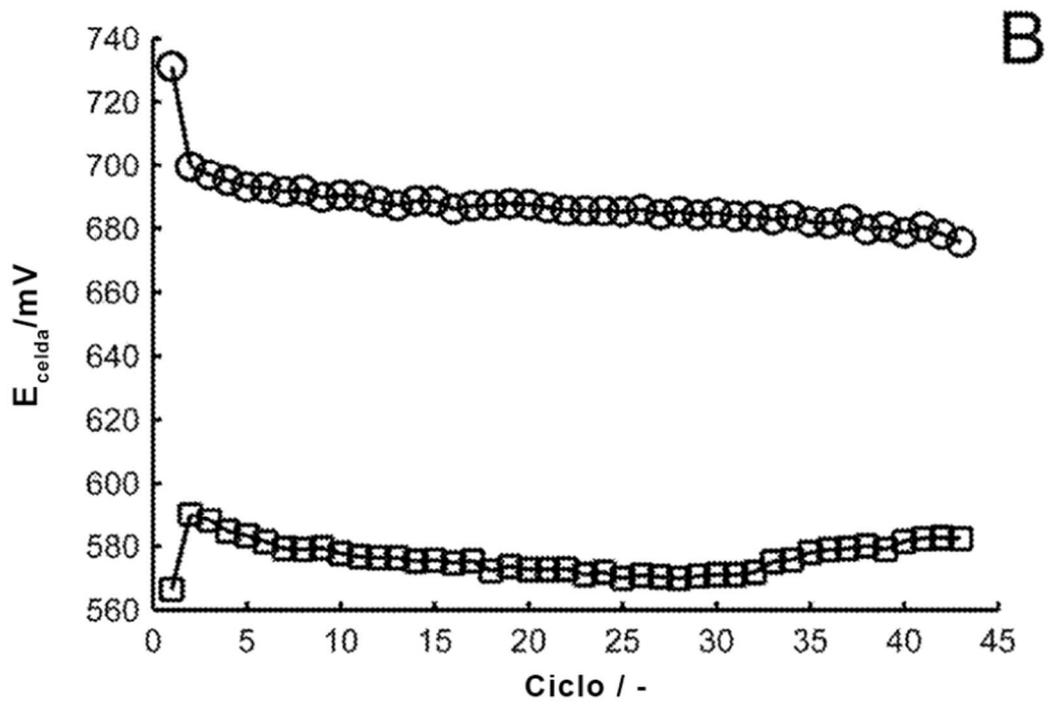


Figura 13B