

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 413**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/2455** (2006.01)

**H01M 8/22** (2006.01)

**H01M 8/18** (2006.01)

**H01M** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2016 PCT/NL2016/050207**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16159761**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2016 E 16727238 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3274078**

54 Título: **Método de funcionamiento de una celda de combustible de membrana bipolar regenerativa, y celda de combustible de membrana bipolar regenerativa para la misma**

30 Prioridad:  
**27.03.2015 NL 2014541**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.01.2020**

73 Titular/es:  
**W & F BEHEER B.V. (100.0%)  
Noordhaven 88a  
4761 DC Zevenbergen, NL**

72 Inventor/es:  
**SAAKES, MACHIEL;  
HAMELERS, HUBERTUS VICTOR MARIE y  
VAN EGMOND, WILLEM JOHANNES**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 738 413 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

Método de funcionamiento de una celda de combustible de membrana bipolar regenerativa, y celda de combustible de membrana bipolar regenerativa para la misma

5 La presente invención se refiere a un método de funcionamiento de una celda de combustible de membrana bipolar regenerativa capaz de almacenar y generar energía. Esto permite el almacenamiento de energía en un periodo de tiempo de excedente de energía y el uso de esta energía en un periodo de tiempo de escasez de energía. El almacenamiento temporal de energía es importante para ajustar el suministro y la demanda de energía, y para la neutralización de picos de la demanda de energía. Por ejemplo, esto permite el almacenamiento de energía suministrado por energía solar, energía eólica, energía hidroeléctrica, etc.

10 Los dispositivos convencionales de almacenamiento de energía incluyen baterías que no proporcionan un enfoque sostenible a largo plazo debido a las reducidas reservas de muchos elementos importantes necesarios para la producción de baterías.

15 Los métodos convencionales de generación de energía pueden implicar realizar un proceso de electrodiálisis invertida (abreviadamente en lo sucesivo RED por la expresión inglesa *Reversed Electrodialysis*) como se describe en el documento de patente WO 2007/094659 usando diferencias en las disoluciones de electrolitos. Dichas diferencias están presentes entre agua de mar y agua de río, por ejemplo. Dicho proceso de RED también se puede usar para neutralizar corrientes de aguas residuales ácidas y cáusticas, tales como en la industria de los semiconductores, y generar energía mientras se tratan estas corrientes residuales. Por ejemplo, el documento de patente US 2013/0288142 describe dicho proceso de tratamiento de corrientes residuales con un sistema de RED que comprende una membrana bipolar.

20 Se describe una batería de almacenamiento con membranas bipolares por Zholkovskij et al. en "The storage battery with bipolar membranes" en Journal of Membrane Science, Elsevier BV, NL, sección 141, N° 2, 15 de abril de 1998. Esta batería comprende tres compartimentos.

25 El documento de patente US 4 311 771 describe un proceso para la producción de energía eléctrica a partir de la neutralización de ácido y base en una celda de membrana bipolar, en la que se usan una membrana de intercambio catiónico, una membrana bipolar y una membrana de intercambio aniónico.

Los métodos y dispositivos convencionales se enfrentan al problema de cómo almacenar y generar de forma regenerativa energía para adaptar de manera eficaz el suministro de energía y la demanda de energía.

30 La presente invención tiene por objeto proporcionar un método de funcionamiento de una celda de combustible de membrana bipolar regenerativa configurada para almacenar y generar energía y capaz de almacenar energía en periodos de tiempo de excedente de energía y descargar energía en periodos de tiempo de escasez de energía de manera eficaz.

Este objetivo se logra con el método de funcionamiento de una celda de combustible de membrana bipolar regenerativa según la reivindicación 1.

35 El proporcionar una celda de combustible de membrana bipolar regenerativa permite el almacenamiento de energía eléctrica usando un sistema que comprende una membrana de intercambio catiónico, una membrana bipolar y una membrana de intercambio aniónico. Se definen compartimentos entre las membranas. El sistema también es capaz de generar energía eléctrica con la misma configuración de membrana. Esto obvia la necesidad de usar diferentes configuraciones de membrana en los diferentes estados o funcionamientos del sistema según la invención. Esto proporciona un método eficaz de almacenamiento regenerativo y generación de energía.

40 En un estado de almacenamiento de energía, se suministra una corriente externa al reactor. Más específicamente, se suministra la corriente tal que se logre un gradiente de concentración, que implica una diferencia de pH, entre los compartimentos anódico y catódico. Esto implica realizar un proceso de electrodiálisis (ED). Dicho proceso de electrodiálisis se describe, por ejemplo, en el documento de patente WO 2007/094659 e implica aplicar una tensión entre el ánodo y el cátodo tal que los iones positivos se inclinarán a moverse hacia el cátodo, mientras que los iones los iones negativos se inclinarán a moverse hacia ánodo. Debido al uso de membranas de intercambio iónico, los flujos de alimentación reales a través de un compartimento cambiarán en disoluciones de electrolito concentradas y diluidas (alternas).

45 Según la invención, en el estado de almacenamiento de energía, proporcionando una corriente externa se logra que aumente la concentración de los fluidos en contacto con la membrana bipolar. Preferiblemente, estos fluidos son un fluido ácido y un fluido básico. Esto logra una diferencia de pH entre los fluidos que están en contacto con la membrana bipolar en sus diferentes lados. En una realización actualmente preferida de la invención, disminuye la concentración de la tercera disolución, una disolución de sal.

50 Cuando la demanda de energía es superior al suministro de energía, se puede cambiar el sistema desde el estado de almacenamiento de energía hasta el estado de generación de energía tal que se pueda (re)generar energía del

5 gradiente de concentración. Esto implica realizar un proceso de electrodiálisis inversa (RED) que también se describe en el documento de patente WO 2007/094659. Debido a las diferencias de concentración entre las disoluciones de electrolito concentradas y diluidas, los iones se inclinarán a moverse de concentraciones altas a bajas. Debido a las membranas que limitan la libertad de movimiento de los iones, habrá transporte neto de cationes y aniones en direcciones opuestas tal que se mantenga la neutralidad eléctrica en el ánodo y el cátodo, tendrán lugar reacciones tal que los electrones puedan fluir desde el ánodo hasta el cátodo, creando así una corriente eléctrica.

10 Según la invención, en el estado de generación de energía, la diferencia de pH entre los fluidos que están en contacto con la membrana bipolar sobre sus lados diferentes logra una corriente eléctrica. En una realización actualmente preferida de la invención, se transportan iones a la disolución de sal para mantener la neutralidad eléctrica.

15 En el estado de (re)generación de energía, la regeneración de energía comprende preferiblemente la descomposición de agua que preferiblemente tiene lugar en la membrana bipolar. En el estado de generación de energía, en la capa límite o intermedia entre la parte aniónica y la parte catiónica de la membrana bipolar, se forma  $H_2O$  debido a  $H^+$  que llegan a esta frontera a través de la parte catiónica de la membrana bipolar y  $OH^-$  que llegan a esta frontera a través de la parte aniónica de la membrana bipolar. Sale  $H_2O$  de la membrana bipolar en preferiblemente ambas direcciones hacia los compartimentos adyacentes, preferiblemente en cantidades iguales.

20 En el cátodo, se puede realizar la descomposición del agua realizando  $4H_2O+4e^- \rightarrow 2H_2+4OH^-$ , mientras que en el ánodo, la reacción anódica puede implicar  $2H_2O \rightarrow 4e^-+O_2+4H^+$ . Estas reacciones tienen lugar en una de las posibles realizaciones según la presente invención. Se entenderá que también se podrían concebir según la invención reacciones alternativas en los compartimentos de electrodo.

25 Los electrones pasan del ánodo al cátodo por un circuito externo, generando así energía. Los fluidos entrantes se diluyen en el estado de generación de energía. Se genera energía usando las diferencias de concentración (iónica) entre los diferentes fluidos en los diferentes compartimentos del reactor.

30 En el estado de generación de energía, se produce agua en la interfase de las partes aniónicas y catiónicas de la membrana bipolar. El agua producida sale de la membrana bipolar sobre uno de sus lados. Por tanto, esta agua diluye las disoluciones que están en contacto con una de las superficies laterales de la membrana bipolar. Esto influye en la eficiencia de generación de energía. En caso de que la tendencia del flujo producido de agua sea más hacia una de las dos disoluciones que están en contacto directo con una de las superficies laterales de la membrana bipolar, se afecta incluso más negativamente la eficiencia de generación de energía.

35 Según la presente invención, la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar se minimiza preferiblemente en al menos el estado de generación de energía. Esto tiene el efecto de que el agua que se produce en la membrana bipolar se distribuye preferiblemente igualmente en los dos fluidos que están en contacto con la membrana bipolar, minimizándose así el efecto de dilución sobre la eficiencia de generación de energía.

40 Se pueden proporcionar membranas bipolares como membrana de una sola capa o de una sola película tratando una superficie lateral para que actúe de parte de intercambio aniónico y tratando la otra superficie lateral para que actúe de parte de intercambio catiónico. Por tanto, se pueden proporcionar membranas bipolares como membranas laminadas, también denominadas membranas multi-capas. Por ejemplo, la membrana bipolar laminada se puede proporcionar como una membrana de dos capas con una capa de intercambio aniónico y una capa de intercambio catiónico, o como una membrana de tres capas que tiene una capa intermedia entre las capas de intercambio aniónico y catiónico. En la práctica, cuando se usan membranas bipolares laminadas, puede ocurrir dilatación o deslaminación de la membrana bipolar laminada en caso de una actividad del agua desigual de los líquidos en contacto con la membrana bipolar. Esto limita significativamente la aplicabilidad y/o eficiencia de dicha membrana bipolar y cualquier proceso de generación de energía que use dicha membrana bipolar laminada.

50 Como un efecto adicional de minimizar la diferencia en la actividad del agua de los fluidos en ambos lados de la membrana bipolar durante la generación de energía, se reduce significativamente el riesgo de dilatación o deslaminación de la membrana bipolar laminada. Se muestra que una diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar laminada contribuye significativamente a los problemas de dilatación y deslaminación que se han experimentado en métodos y/o sistemas convencionales.

Según la invención, el proporcionar fluidos en ambos lados de la membrana bipolar con concentraciones de iones, según la invención que implican una diferencia de pH entre los fluidos en ambos lados de la membrana bipolar, tal que se minimice la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar, previene la denominada dilatación y deslaminación de la membrana bipolar laminada.

55 Por tanto, el método según la presente invención permite el uso de una membrana bipolar para el almacenamiento regenerativo y la regeneración de energía en un sistema que tiene la misma configuración de membrana en tanto el estado de almacenamiento de energía como el estado de generación de energía, logrando así un método regenerativo eficaz de almacenamiento y generación de energía que usa una membrana bipolar de una sola capa o

multi-capa. En realidad, la generación de energía se puede realizar eficientemente debido al mantenimiento a un mínimo de la diferencia en la actividad del agua de los fluidos en ambos lados de la membrana bipolar. Además, el mantener a un mínimo la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar proporciona una solución a los problemas de dilatación y deslaminación que ocurren con membranas bipolares laminadas y vuelven ineficaces los métodos y sistemas convencionales.

Como una ventaja adicional, el método según la presente invención proporciona un almacenamiento y regeneración de energía que es más seguro y más rentable en comparación con los enfoques convencionales.

Además, el método según la invención se puede aplicar en las denominadas aplicaciones autónomas, en otras palabras, en aplicaciones independientes de la red, permitiéndose así también el eficaz almacenamiento de energía en, por ejemplo, áreas remotas.

La presente invención se puede aplicar ventajosamente, especialmente en relación con el almacenamiento y la (re)generación de energía eléctrica que se origina de fuentes de energía renovables, como energía solar, energía eólica, etc. Es posible el almacenamiento de dicha energía con el aumento de la densidad de energía en comparación con un método y/o sistema que usa un gradiente de sal en un proceso de RED. La presente invención permite mayores densidades de energía, por ejemplo de un factor 10-30 superior, en comparación con los gradientes de salinidad que se basan en disoluciones diluidas y concentradas de sal. Por ejemplo, usando disoluciones diluidas y concentradas de sal, la densidad de energía es aproximadamente 0,5-1 kWh/m<sup>3</sup>.

Especialmente el uso de una membrana bipolar que permite la combinación de protones e iones hidróxido con agua dentro de esta membrana proporciona un medio eficaz que permite el aumento de la densidad de energía. Por ejemplo, si el método según la invención durante la aplicación de una corriente externa genera una cantidad de 22,2 Wh, se almacena en el volumen de 1 litro de disolución de ácido 1 molar y 1 litro de disolución de base 1 molar. Esto corresponde a 22,2 kWh/2m<sup>3</sup>, o 11,1 kWh/m<sup>3</sup>. Para que una casa media pueda lidiar con el régimen de día-noche de suministro de energía y demanda de energía, normalmente se requeriría una capacidad de almacenamiento de energía en el intervalo de 10-20 kWh. En este ejemplo, esta capacidad de almacenamiento se puede lograr con un volumen de 1 a 2 m<sup>3</sup>. Se entenderá que en caso de concentraciones más altas para los fluidos que se usan, se puede disminuir incluso más el volumen requerido.

Preferiblemente, el sistema funciona en un intervalo de temperatura de -20 a +100 °C, más preferiblemente en un intervalo de temperatura de -10 a +80 °C. Los electrodos tienen preferiblemente una conductividad eléctrica y actividad catalítica suficientemente altas hacia la oxidación de agua y la reducción de agua. Los posibles materiales incluyen grafito, carbono, titanio recubierto con un óxido metálico (mixto) como, por ejemplo Pt<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>, Ru<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>, RuO<sub>x</sub>, Ta<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>, y Ti recubierto con un metal noble como Pt.

En una realización actualmente preferida según la presente invención, en uso, el reactor se prevé de tres fluidos, comprendiendo el primer fluido una disolución de sal, comprendiendo el segundo fluido una disolución de ácido y comprendiendo el tercer fluido una disolución de base.

La provisión de los tres fluidos proporciona un sistema eficaz para almacenar y generar energía. Las disoluciones de ácido y de base se proporcionan en lados opuestos de la membrana bipolar, definiendo así una diferencia de pH de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar. El fluido de sal se proporciona en otro compartimento y no está en contacto directo con la membrana bipolar.

En el estado de generación de energía, la unidad de celda en el reactor según la presente invención comprende preferiblemente tres cámaras que se definen con una membrana de intercambio catiónico, una membrana de intercambio aniónico y una membrana bipolar. Estas membranas definen la unidad de celda con los tres compartimentos, que permite así proporcionar tres fluidos diferentes a la unidad. En el estado de generación de energía, se proporcionan los fluidos tal que exista una diferencia de pH entre los fluidos en ambos lados de la membrana bipolar y que estén en contacto directo con la membrana bipolar, mientras se mantiene a un mínimo la diferencia en la actividad del agua de los fluidos en contacto con la membrana bipolar. Preferiblemente, en el estado de generación de energía, se forma agua en la capa intermedia entre las capas catiónica y aniónica de la membrana bipolar.

Preferiblemente, la disolución de sal comprende uno o más de los siguientes iones: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> y Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

Además, preferiblemente, la disolución de base comprende uno o más de los siguientes iones: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> y OH<sup>-</sup>.

Preferiblemente, la disolución de ácido comprende uno o más de los siguientes iones: H<sup>+</sup>, y F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

En una realización actualmente preferida según la invención, el método se aplica usando una disolución de ácido que comprende HCl, la disolución de base comprende LiOH y/o NaOH y/o KOH, y la disolución de sal comprende LiCl y/o NaCl y/o KCl.

En una realización preferida alternativa según la invención, el método se aplica usando una disolución de ácido que comprende  $\text{HNO}_3$ , la disolución de base comprende  $\text{LiOH}$  y/o  $\text{NaOH}$  y/o  $\text{KOH}$ , y la disolución de sal comprende  $\text{LiNO}_3$  y/o  $\text{NaNO}_3$  y/o  $\text{KNO}_3$ .

5 En una realización actualmente preferida según la invención, el método se aplica usando una disolución de sal  $\text{NaCl}$ , disolución de base  $\text{NaOH}$  y disolución de ácido  $\text{HCl}$ . Se muestra que una concentración de 0,5 mol/l para estos tres fluidos produjo un método eficaz de almacenamiento regenerativo y regeneración de energía. Para la disolución en los compartimentos de electrodo se hace uso de un fluido que comprende 0,5 mol/l de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Se entenderá que según la presente invención también se podrían concebir otras disoluciones para los electrodos.

10 En una realización actualmente preferida según la invención, se usa la combinación de  $\text{NaCl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  para la electrodiálisis/almacenamiento de energía y la combinación de  $\text{HCl}$  y  $\text{NaOH}$  para RED/generación de energía. Esto proporciona un funcionamiento eficaz para almacenar y generar energía. En el método según la invención se pueden usar eficazmente especialmente  $\text{NaCl}$  con  $\text{NaOH}$  y  $\text{HCl}$ , y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para los compartimentos de electrodo.

15 Según la invención, la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar se mantiene dentro del intervalo de -0,015 a +0,015. En una realización, la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar se mantiene preferiblemente en el intervalo de -0,012 a +0,012, y lo más preferiblemente en el intervalo de -0,01 a +0,01.

20 El mantener la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar dentro de estos intervalos mejora la eficiencia global del método y previene la dilatación y/o deslaminación de la membrana bipolar (laminada) y limita el transporte desigual del agua generada dentro de la membrana bipolar a ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar.

En una realización actualmente preferida según la presente invención, el método comprende además la etapa de proporcionar un fluido electrolítico adicional y/o un compuesto orgánico a uno o más de los fluidos, tal que se mantenga la actividad del agua de dicho fluido.

25 El proporcionar un fluido electrolítico adicional que proporciona un electrolito de soporte y/o un compuesto orgánico permite mantener la actividad del agua sustancialmente igual en ambos lados de la membrana bipolar, mientras se pueda usar la diferencia de pH entre los líquidos en contacto con la membrana bipolar para generar energía eléctrica. Dicho electrolito de soporte puede comprender electrolito, por ejemplo  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  que tiene una concentración en el intervalo de 0,1 a 3 mol/l. Preferiblemente, todas las disoluciones se proporcionan con dicho fluido electrolítico de soporte para mantener una actividad del agua sustancialmente igual en ambos lados de la membrana bipolar. Esto proporciona un método eficaz de almacenamiento y generación de energía eléctrica, manteniendo el reactor su configuración durante los diferentes estados del método.

30 Según la presente invención, el método comprende además la etapa de controlar la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar dentro del intervalo de -0,015 a +0,015.

35 Cuando se almacena y/o genera energía eléctrica, la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar puede empezar a cambiar debido a, por ejemplo, el cambio de concentraciones. Controlando la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar dentro de límites, preferiblemente manteniendo esta diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar a un mínimo, se pueden prevenir problemas con la dilatación y/o la deslaminación de la membrana bipolar (laminada), y mejora la eficiencia global del método.

40 En una realización actualmente preferida según la presente invención, la diferencia en la actividad del agua entre ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar se puede controlar controlando al menos uno de los fluidos en contacto con la membrana bipolar en relación con la velocidad de la bomba que implica un controlador de bomba.

45 Controlando la velocidad de la bomba, se puede controlar eficazmente la velocidad de flujo del (de los) fluido(s) individual(es), que permite así la manipulación de la diferencia en la actividad del agua de los fluidos en contacto con la membrana bipolar. Como una alternativa a esto, o en combinación con esto, se pueden controlar la cantidad de fluido electrolítico de soporte que se suministra a uno o más de los fluidos.

50 El controlar la diferencia en la diferencia de actividad del agua entre ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar durante el funcionamiento mejora la eficiencia global del método y previene que el sistema alcance condiciones de funcionamiento que podrían dar como resultado la dilatación y/o la deslaminación de la membrana bipolar (laminada).

La invención se refiere además a una celda de combustible de membrana bipolar regenerativa para almacenar y generar energía que se configura para realizar el método como se ha descrito anteriormente, comprendiendo la celda:

55 - un reactor con un compartimento anódico que tiene un ánodo y un compartimento catódico que tiene un cátodo; y

- varias unidades de celda que separan los compartimentos anódico y catódico, en donde la unidad de celda comprende una membrana de intercambio aniónico, una membrana de intercambio catiónico y una membrana bipolar, en donde las membranas definen los compartimentos.

La celda proporciona los mismos efectos y ventajas que los que se describen para el método.

5 Más específicamente, la celda permite el almacenamiento de energía en un estado de almacenamiento de energía como energía química en periodos de tiempo de un excedente de energía, y proporcionar energía eléctrica en un estado de generación de energía convirtiendo estos componentes en periodos de tiempo de escasez de energía. Como la celda está configurada para mantener a un mínimo la diferencia en la actividad del agua entre ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar, esto proporciona un sistema eficaz para almacenar energía que se puede regenerar.

10 En una realización actualmente preferida según la presente invención, la unidad de celda comprende una forma hexagonal.

15 Proporcionando una celda de flujo cruzado hexagonal para la unidad de celda de tres cámaras, se proporciona una configuración de celda eficaz. La forma hexagonal para la unidad de celda proporciona particularmente caídas de presión mínimas en la entrada y/o salida de la unidad de celda. Esto convierte la configuración en relativamente eficaz en comparación con los sistemas convencionales.

20 En una realización actualmente preferida, la celda de combustible comprende un controlador de bomba que se configura para controlar una velocidad de la bomba basándose en la diferencia en la actividad del agua de los fluidos en contacto con la membrana bipolar. Manipulando la velocidad de la bomba, se puede mantener como nivel mínimo la diferencia en la actividad del agua de los fluidos en contacto con la membrana bipolar, mejorándose así la eficiencia global del método, y previniéndose la dilatación y/o deslaminación de la membrana bipolar (laminada). Además de esto, o como una alternativa a esto, se puede controlar la velocidad de la bomba de fluidos electrolíticos de soporte.

25 Se aclaran las ventajas, características y detalles adicionales de la invención basándose en sus realizaciones preferidas, en donde se hace referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- La Figura 1 muestra una configuración de un reactor capaz de realizar el método según la presente invención;
- la Figura 2 muestra una configuración alternativa;
- las Figuras 3A-E muestran la diferencia en la actividad del agua frente a la molalidad de algunas disoluciones;
- las Figuras 4-7 muestran algunos resultados experimentales;
- la Figura 8 muestra una forma hexagonal para la unidad de celda según la presente invención;
- la Figura 9 muestra la respuesta de tensión de la pila a una densidad de corriente de descarga de 20 A/m<sup>2</sup>; y
- la Figura 10 muestra la tensión de la pila a diferentes condiciones.

40 La celda de combustible de membrana bipolar regenerativa 2 (Figura 1) comprende primer electrodo 4 y segundo electrodo 6 en el primer compartimento de electrodo 8 y el segundo compartimento de electrodo 10, respectivamente. Se entenderá que según la invención también se podría concebir otro número y/o configuraciones de electrodo. Entre los electrodos 4, 6 se proporcionan varias membranas que separan los compartimentos de electrodo 8, 10. En la realización ilustrada, se proporcionan dos unidades de celda 12. Entre la segunda unidad de celda 12 y el primer electrodo 4 se proporciona la membrana de intercambio catiónico 20.

45 Cada unidad de celda 12 comprende una membrana de intercambio aniónico 22 y una membrana de intercambio catiónico 24 que se separan por la membrana bipolar 26. La unidad de celda 12 define tres compartimentos 28, 30, 32. En uso, el primer compartimento 28 se provee de una disolución de sal, tal como 0,5 mol/l de NaCl. En uso, el segundo cámara 30 se provee de una disolución de ácido, tal como 0,5 mol/l de disolución de ácido HCl. En uso, el tercer compartimento 32 se provee de una disolución de base, tal como 0,5 mol/l de NaOH.

50 Los electrodos 4, 6 están conectados por el circuito 34. En la realización ilustrada, el sistema 2 se muestra en el estado de generación de energía eléctrica en donde un circuito 34 comprende la carga 36. Además, el circuito 34 comprende el conmutador 38 para apagar y encender la generación de energía eléctrica del sistema 2. Los electrodos 4, 6 están hechos de malla de titanio, por ejemplo con un recubrimiento de óxido metálico mixto como Pt<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>, Ru<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>, Ta<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>.

Los experimentos se realizaron con un sistema según el sistema 2 con diez unidades de celda 12 que se colocan en

serie entre los electrodos 4, 6, teniendo la membrana de intercambio catiónico 20 (adicional) y una de las membranas de intercambio catiónico 16 de la unidad de celda 12 como membranas terminales. La disolución para el compartimento de electrodos 8, 10 que se usó en los experimentos fue 0,5 mol/l de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La disolución de sal para la unidad de celda de las tres cámaras 12 fue 0,5 mol/l de NaCl, la disolución de base fue 0,5 mol/l de NaOH, y la disolución de ácido fue 0,5 mol/l de HCl. Los resultados con esta configuración se describirán después.

En la realización ilustrada, el sistema 2 comprende bombas 40, 42, 44 separadas para los tres fluidos específicos. Se entenderá que también se pueden proporcionar bombas separadas para cada compartimento individual para potenciar las posibilidades de control. En la realización ilustrada, los fluidos se almacenan en recipientes 46, 48, 50, 52, 54, 56. Se entenderá que según la invención se puede proporcionar otra configuración y/o número de recipientes. Por motivos ilustrativos solo, no se ilustran en las figuras los recipientes para los fluidos que abandonan el sistema 2.

El sistema 58 (Figura 2) comprende los electrodos 4, 6 y la unidad de celda 12 para ilustrar el principio de generación de energía eléctrica. En la realización ilustrada, las reacciones de electrodos en los electrodos 4, 6 incluyen en el electrodo 4 la reacción  $4\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^-\rightarrow 2\text{H}_2+4\text{OH}^-$  y en el segundo electrodo 6  $2\text{H}_2\text{O}\rightarrow 4\text{e}^- +\text{O}_2+4\text{H}^+$ . El electrodo 4 actúa de cátodo y el electrodo 6 actúa de ánodo, en el estado de generación de energía ilustrado del sistema 58. En la generación de energía eléctrica ilustrada, se diluyen las disoluciones concentradas de NaOH y HCl mientras que el fluido de NaCl se concentra en este estado.

Opcionalmente, se proporciona fluido electrolítico de soporte del recipiente 60 (Figura 1) por las bombas 62, 64, 66 separadas a los otros tres fluidos. Se entenderá que según la presente invención también se podrían concebir otras configuraciones para el fluido electrolítico con uno o más recipientes 60 adicionales y/o un número diferente de bombas 62, 64, 66.

Para las disoluciones de NaOH y HCl, la diferencia de la actividad del agua se ilustra en la Figura 3A frente a la molalidad. Para molalidades hasta dos actividades del agua, para ambas disoluciones son aproximadamente iguales (véase también la Figura 3B). Para molalidades más altas, la diferencia de actividad del agua empieza a aumentar significativamente. En caso de que se realice el método según la presente invención a molalidades más altas, se tienen que elegir cuidadosamente las actividades del agua. Por ejemplo, la actividad del agua de NaOH con una molalidad de 6 es aproximadamente igual a la actividad del agua de HCl con una molalidad de aproximadamente 4,5. A estos niveles, se puede mantener a un mínimo la diferencia en la actividad del agua de tanto la disolución de HCl como la disolución de NaOH en contacto con la membrana bipolar. Esto ilustra un posible enfoque para manipular la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar 26. Como alternativa, o además de esto, se pueden usar fluidos electrolíticos de soporte para reducir la diferencia en la actividad del agua de fluidos en contacto con la membrana bipolar.

Se muestra para las disoluciones la actividad del agua (Figura 3C) frente a la molalidad de ácido sulfúrico ( $\square$ ), LiOH ( $\diamond$ ), NaOH ( $\Delta$ ) y KOH ( $\circ$ ) con los mejores ajustes. Dependiendo de la molalidad de un fluido, se pueden mostrar actividades del agua correspondientes de otros fluidos dependiendo de la molalidad. Se entenderá que otras disoluciones también muestran actividades del agua similares en relación con la molalidad, que permite así la manipulación de la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar 26.

La Figura 3D muestra la diferencia de actividad del agua frente a la molalidad para HCl frente a LiOH ( $\diamond$ ), HCl frente a NaOH ( $\square$ ) y HCl frente a KOH ( $\Delta$ ) con sus mejores ajustes. También se muestra un intervalo para las diferencias de actividad del agua de 0,01. La molalidad más alta posible para el intervalo ilustrado de actividad del agua se logra con un sistema con KCl que conduce a HCl y KOH. La Figura 3E muestra la diferencia de actividad del agua frente a la molalidad para HNO<sub>3</sub> frente a LiOH ( $\diamond$ ), NaOH ( $\square$ ) y KOH ( $\Delta$ ), junto con sus mejores ajustes y un intervalo de actividad del agua de 0,01. Se muestra que el sistema con NaNO<sub>3</sub> que conduce a NaOH y HNO<sub>3</sub> tiene la diferencia más pequeña en la actividad del agua de ambos fluidos, que comprende disoluciones de NaOH y HNO<sub>3</sub> con igual molalidad, en contacto con la membrana bipolar 26, y es capaz de funcionar a la molalidad más alta, mejorándose así la eficiencia global del método, y previniéndose la dilatación y/o deslaminación de la membrana bipolar (laminada) 26.

Los resultados muestran varias combinaciones que se pueden usar en un método y/o sistema según la presente invención, tales como KNO<sub>3</sub> y preferiblemente NaNO<sub>3</sub>. Se entenderá que también se podrían usar otras disoluciones según la presente invención.

El experimento anteriormente mencionado se realiza con un sistema de diez unidades de celda, en donde se usa un área eficaz de 100 cm<sup>2</sup> para cada membrana. Los resultados se muestran en las Figuras 4-7. La máxima potencia que se obtuvo fue aproximadamente 0,65 vatios. El área eficaz de electrodo fue aproximadamente 100 cm<sup>2</sup>. El área de membrana total instalada fue aproximadamente 3.000 cm<sup>2</sup>. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente. La Figura 4 muestra la potencia frente a la corriente de descarga. La Figura 5 muestra la densidad de potencia (vatio/m<sup>2</sup>) frente a la densidad de corriente de descarga (A/m<sup>2</sup>), en donde se usó el área de membrana total instalada para calcular la densidad de potencia y se usa el área de electrodo para calcular la densidad de corriente. En el experimento, las reacciones de los electrodos comprendieron una reacción de oxidación del agua a gas oxígeno y una reacción de oxidación del agua a gas hidrógeno. Esto produjo pérdidas de tensión relativamente altas en los

electrodos en relación con el número limitado de unidades de membrana que se ponen en serie entre los electrodos. Aumentando el número de unidades de celdas 12 entre los electrodos 4, 6, se pueden minimizar estas pérdidas.

5 La Figura 6 ilustra la tensión de la pila frente a la corriente de descarga, que muestra una pendiente de la curva de aproximadamente 12,9 ohmios. Se reduce la tensión de la pila con las pérdidas que ocurren en los electrodos donde tienen lugar las reacciones de oxidación del agua y de reducción del agua. Se puede disminuir la pendiente de la curva aumentando el número de membranas entre los electrodos, puesto que esto reduce la influencia de las pérdidas de tensión relativas en los electrodos. Se calculó la distribución de resistencias a partir de las resistencias de las membranas (Ralex) de las membranas de intercambio aniónico y catiónico y la membrana bipolar de Fumatech. La Figura 7 ilustra la distribución de resistencias de la pila de diez unidades de membrana con una membrana de intercambio catiónico (CEM), membrana bipolar (BPM) y membrana de intercambio aniónico (AEM) por unidad de celda 12, y las disoluciones y electrodos 4, 6.

El experimento ilustra la aplicabilidad del método de almacenamiento y (re)generación de energía eléctrica según la presente invención.

15 En una realización alternativa, la pila 68 de unidades de celda 12 (Figura 8) está provista de forma hexagonal 70. La pila 68 tiene entrada 72 y salida 74 para la disolución de sal, entrada 76 y salida 78 para la disolución de ácido, y entrada 80 y salida 82 para la disolución de base. La forma hexagonal 70 define una región activa 84 para la pila 68. La forma hexagonal 70 reduce las pérdidas de presión en las entradas y salidas de la pila 68.

20 Se han realizado experimentos adicionales con una configuración experimental según el sistema 2 con diez unidades de celda 12 que se colocan entre los electrodos 4, 6. En este experimento, los electrodos tienen un área de electrodo de aproximadamente 100 cm<sup>2</sup>. El área de membrana total instalada para 10 celdas que tienen tres tipos de membrana diferentes, es decir, AEM, CEM y BPM, es aproximadamente 0,3 m<sup>2</sup>. Durante el experimento, la máxima duración de la descarga a aproximadamente 20 A/m<sup>2</sup> fue aproximadamente 4 horas. Las disoluciones aplicadas implicaron NaOH 1 M y HCl 1 M. No se experimentó dilatación de BPM en el (los) experimento(s) durante la descarga cuando se generó energía del sistema 2.

25 La respuesta de tensión de la pila a una densidad de corriente de descarga de 20 A/m<sup>2</sup> (Figura 9) muestra una curva de descarga suave. Después de una rápida disminución en la tensión al principio, se estabiliza lentamente la tensión. En el experimento se observó que el pH de NaCl cambió de neutro a 11,5, que podría provocar mayor cotransporte iónico de hidroxilos en comparación con el cotransporte iónico de protones.

30 Se realizó un experimento adicional para probar el rendimiento del sistema 2 durante seis horas. Se empezó con disoluciones de HCl 1 M, NaOH 1 M y NaCl 0,5 M recién preparadas. La prueba comprendió diferentes fases, empezando con una descarga de 4 horas a 20 A/m<sup>2</sup>, seguido por una carga equivalente de 1 hora de 100 A/m<sup>2</sup>, luego 10 minutos de condiciones de tensión de circuito abierto (abreviadamente en lo sucesivo OCV por la expresión inglesa *Open Circuit Voltage*), y finalmente una descarga de 1 hora a 20 A/m<sup>2</sup>.

35 La tensión de la pila monitorizada en el experimento (Figura 12) muestra una descarga eficaz del sistema durante 4 horas. Entonces, el sistema se puede cargar, alcanzando pH=13 para la base y pH=3 para el ácido. La OCV regresa a la tensión inicial. A continuación, se logra una descarga final de 1 hora en el experimento. Además, en el experimento se observó que el pH de la disolución de NaCl disminuyó casi inmediatamente hasta pH=2 y se mantuvo en este nivel durante todo el resto del experimento. Esto puede indicar que el cotransporte iónico de protones fue mayor que el cotransporte iónico de hidroxilos. Se puede calcular que en la primera descarga se recogieron aproximadamente 28800 C, que indica una eficiencia coulombica,  $\eta$ , de aproximadamente 30 %, en comparación con el máximo (teórico) de 96485 C que están posiblemente presentes en HCl 1 M y NaOH 1 M. En la segunda carga y descarga, se puede calcular que la eficiencia coulombica es aproximadamente 25 %, debido a los 28800 C aplicados en la carga y los 7140 C recogidos durante la descarga.

45 Los experimentos muestran la aplicabilidad de la invención. Se entenderá que se podrían lograr resultados similares con diferentes configuraciones experimentales. Por ejemplo, se puede variar el número de celdas.

La presente invención no se limita ni mucho menos a sus realizaciones preferidas anteriormente descritas. Los derechos buscados se definen por las siguientes reivindicaciones, dentro de cuyo alcance se pueden prever muchas modificaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Método de funcionamiento de una celda de combustible de membrana bipolar regenerativa (2), que comprende las etapas de:

- proporcionar una celda de combustible de membrana bipolar regenerativa (2) comprendiendo:
- 5 - un reactor con un compartimento anódico (10) que tiene un ánodo (6) y un compartimento catódico (8) que tiene un cátodo (4); y
- varias unidades de celdas (12) que separan los compartimentos anódico (10) y catódico (8), en donde la unidad de celda (12) comprende una membrana de intercambio aniónico (22), una membrana de intercambio catiónico (24) y una membrana bipolar (26), definiendo las membranas (22, 24, 26) los
- 10 compartimentos (28, 30, 32);
- proporcionar varios fluidos a la celda (12), con al menos un fluido en ambos lados de la membrana bipolar (26) con concentraciones de iones tales que se minimice la diferencia en la actividad del agua de los fluidos en ambos lados de la membrana bipolar (26), en donde la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar (26) se mantiene dentro del intervalo de -0,015 a
- 15 +0,015;
- almacenar energía en un estado de almacenamiento de energía proporcionando una corriente externa al reactor tal que se logre una diferencia de pH entre fluidos en contacto con la membrana bipolar (26);
- cambiar entre el estado de almacenamiento de energía y un estado de generación de energía; y
- 20 - regenerar energía en el estado de generación de energía a partir de la diferencia de pH entre fluidos en contacto con la membrana bipolar (26).

2. Método según la reivindicación 1, en donde se minimiza la diferencia en la actividad del agua de los fluidos en ambos lados de la membrana bipolar (26) en el estado de generación de energía.

3. Método según la reivindicación 1 o 2, en donde el almacenamiento de energía comprende la descomposición de agua, en donde la descomposición de agua se realiza preferiblemente en la membrana bipolar (26).

25 4. Método según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde en uso el reactor se provee de tres fluidos, en donde un primer fluido comprende una disolución de sal, un segundo fluido comprende una disolución de ácido y un tercer fluido comprende una disolución de base.

5. Método según la reivindicación 4, en donde la disolución de sal comprende uno o más de los siguientes iones:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , y  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ .

30 6. Método según la reivindicación 4 o 5, en donde la disolución de base comprende uno o más de los siguientes iones:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ .

7. Método según la reivindicación 4, 5 o 6, en donde la disolución de ácido comprende uno o más de los siguientes iones:  $\text{H}^+$ , y  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , y/o en donde la disolución de ácido comprende HCl, la disolución de base comprende LiOH y/o NaOH y/o KOH, y la disolución de sal comprende LiCl y/o NaCl y/o KCl.

35 8. Método según una o más de las reivindicaciones 4-7, en donde la disolución de ácido comprende  $\text{HNO}_3$ , la disolución de base comprende LiOH y/o NaOH y/o KOH, y la disolución de sal comprende  $\text{LiNO}_3$  y/o  $\text{NaNO}_3$  y/o  $\text{KNO}_3$ .

40 9. Método según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar se mantiene en el intervalo de - 0,012 a +0,012, y lo más preferiblemente en el intervalo de -0,01 a +0,01.

10. Método según una o más de las reivindicaciones precedentes, que comprende además la etapa de suministrar un fluido electrolítico adicional y/o un compuesto orgánico, tal que se mantenga la actividad del agua de dicho fluido.

11. Método según una o más de las reivindicaciones precedentes, que comprende además la etapa de controlar la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar (26).

45 12. Método según la reivindicación 11, en donde controlar la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar comprende controlar la velocidad de la bomba para uno o más de los fluidos con un controlador de bomba.

13. Celda de combustible de membrana bipolar regenerativa (2, 68) para almacenar y generar energía que está configurada para realizar el método según una o más de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo la celda

(92, 68):

- un reactor con un compartimento anódico (10) que tiene un ánodo (6) y un compartimento catódico (8) que tiene un cátodo (4); y
  - varias unidades de celda (12) que separan los compartimentos anódico (10) y catódico (8), en donde la unidad de celda (12) comprende una membrana de intercambio aniónico (22), una membrana de intercambio catiónico (24) y una membrana bipolar (26), definiendo las membranas (22, 24, 26) los compartimentos (28, 30, 32).
- 5
14. Celda según la reivindicación 13, en donde la unidad de celda (12) comprende una forma de celda hexagonal (70).
- 10
15. Celda según la reivindicación 13 o 14, que comprende además un controlador de bomba configurado para controlar la velocidad de la bomba basándose en la diferencia en la actividad del agua de ambos fluidos en contacto con la membrana bipolar (26).

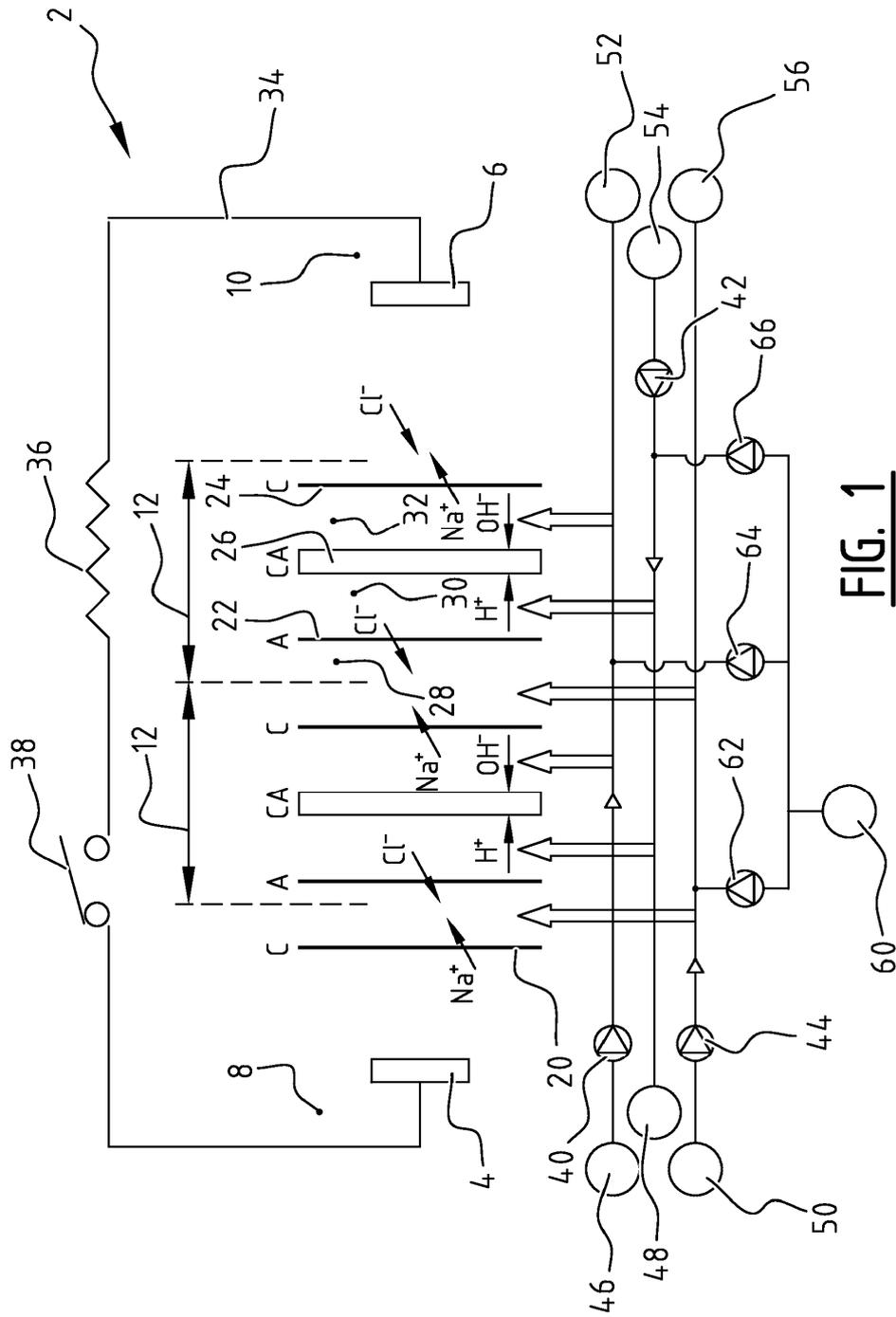
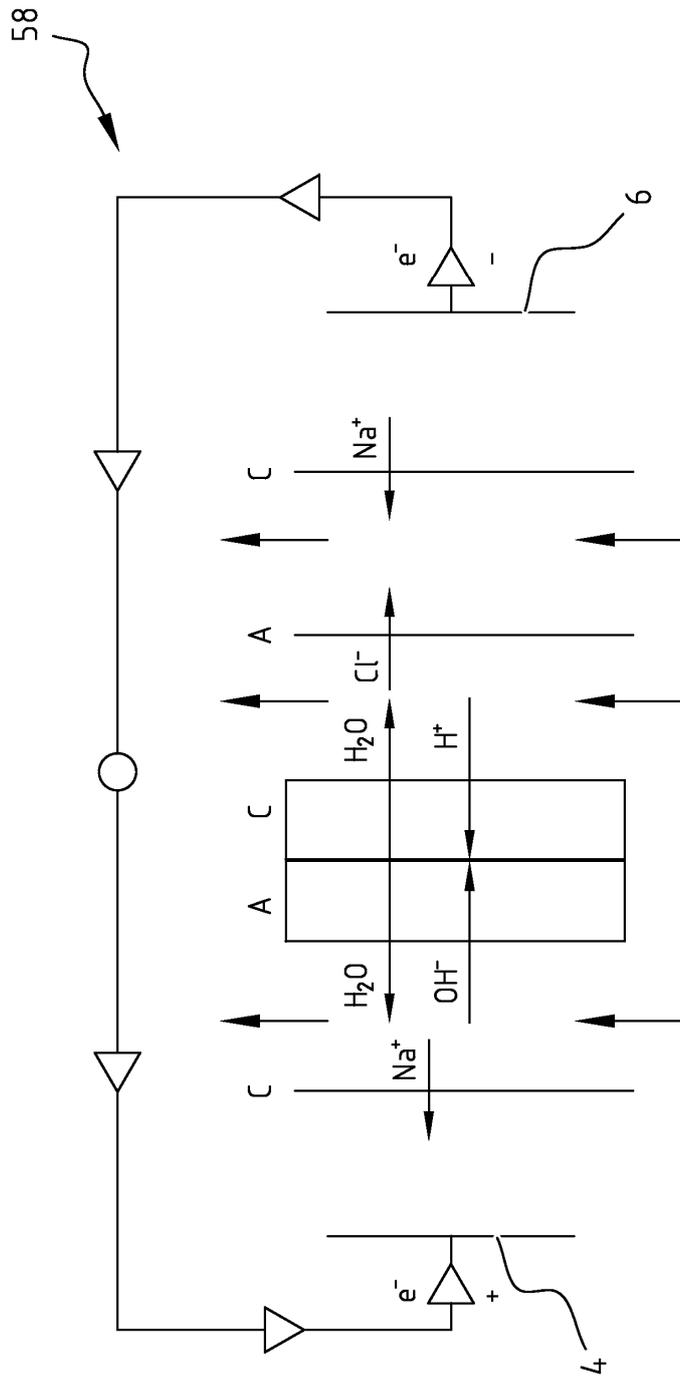


FIG. 1



**FIG. 2**

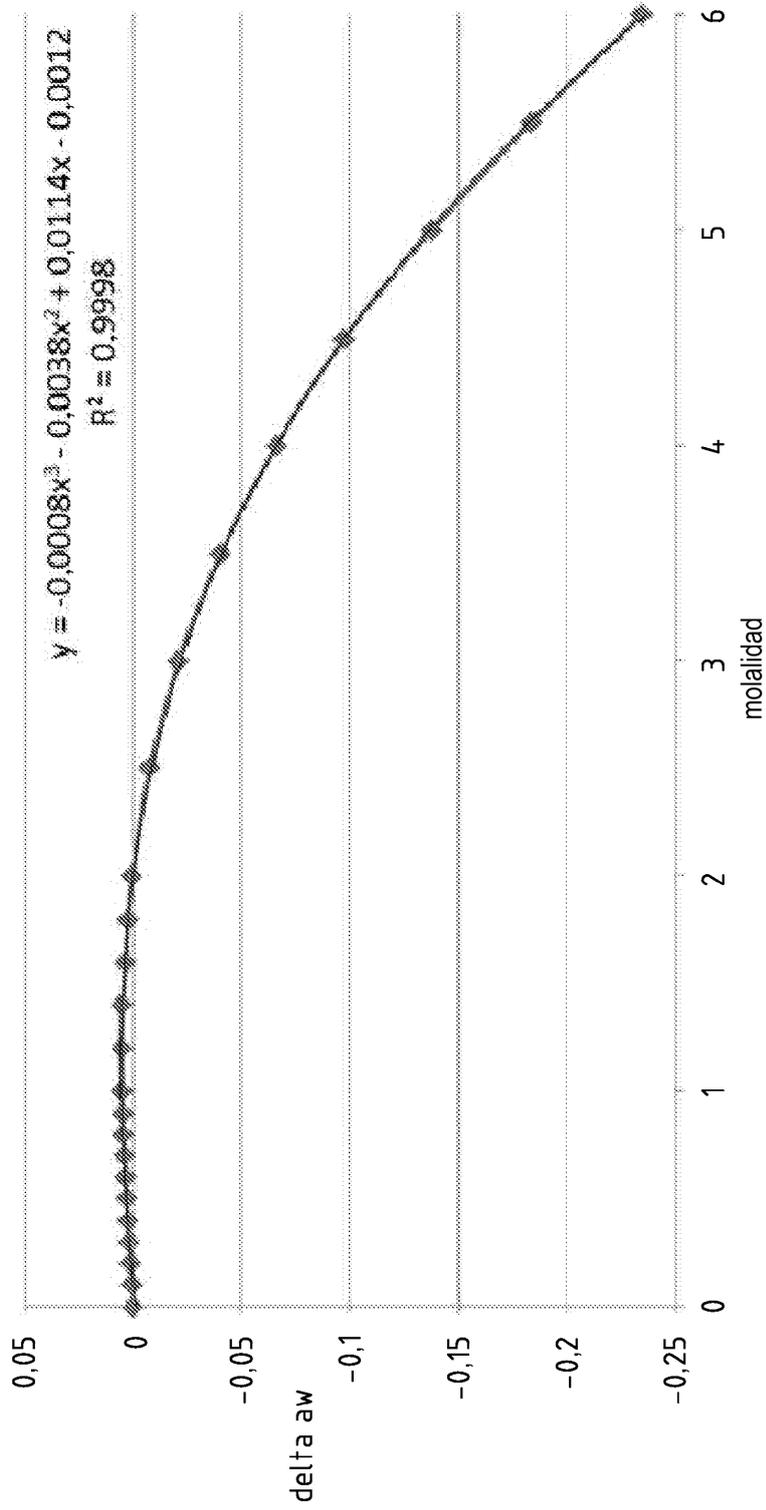
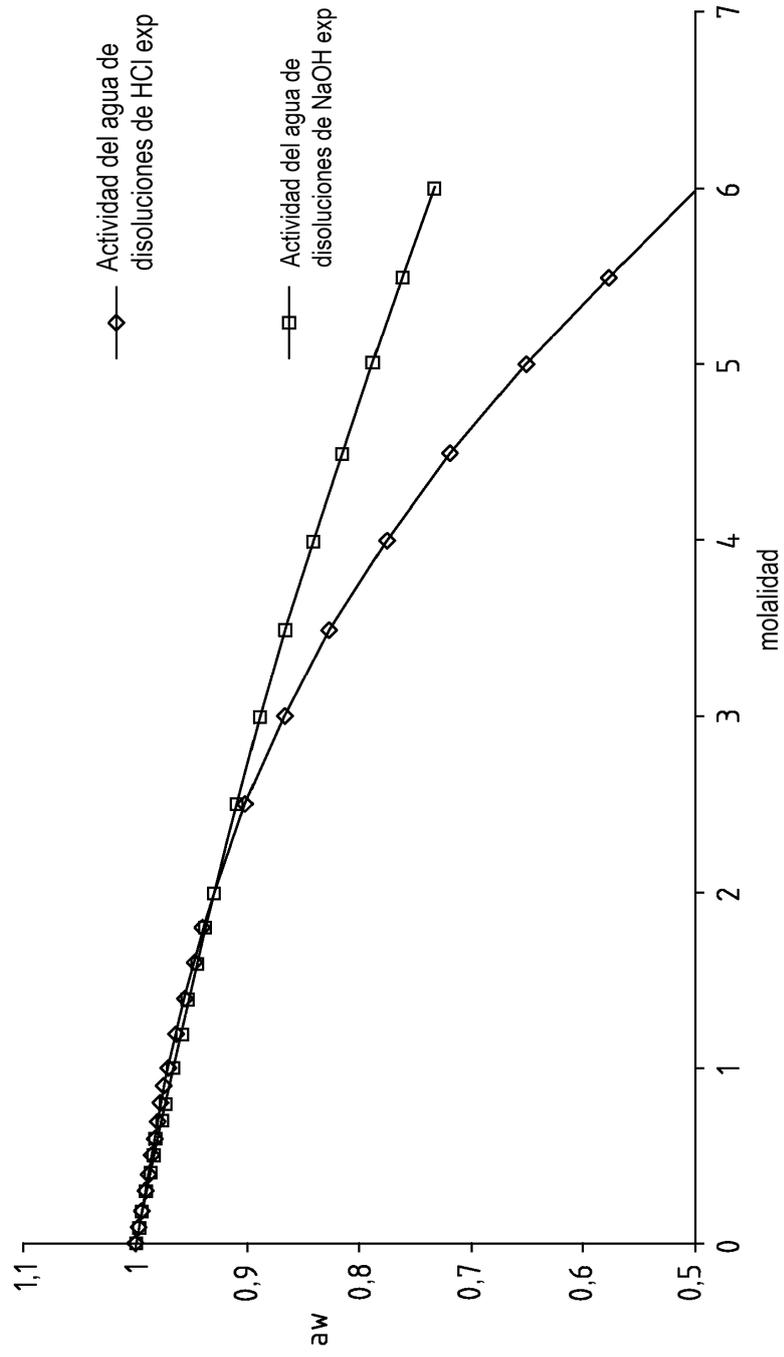
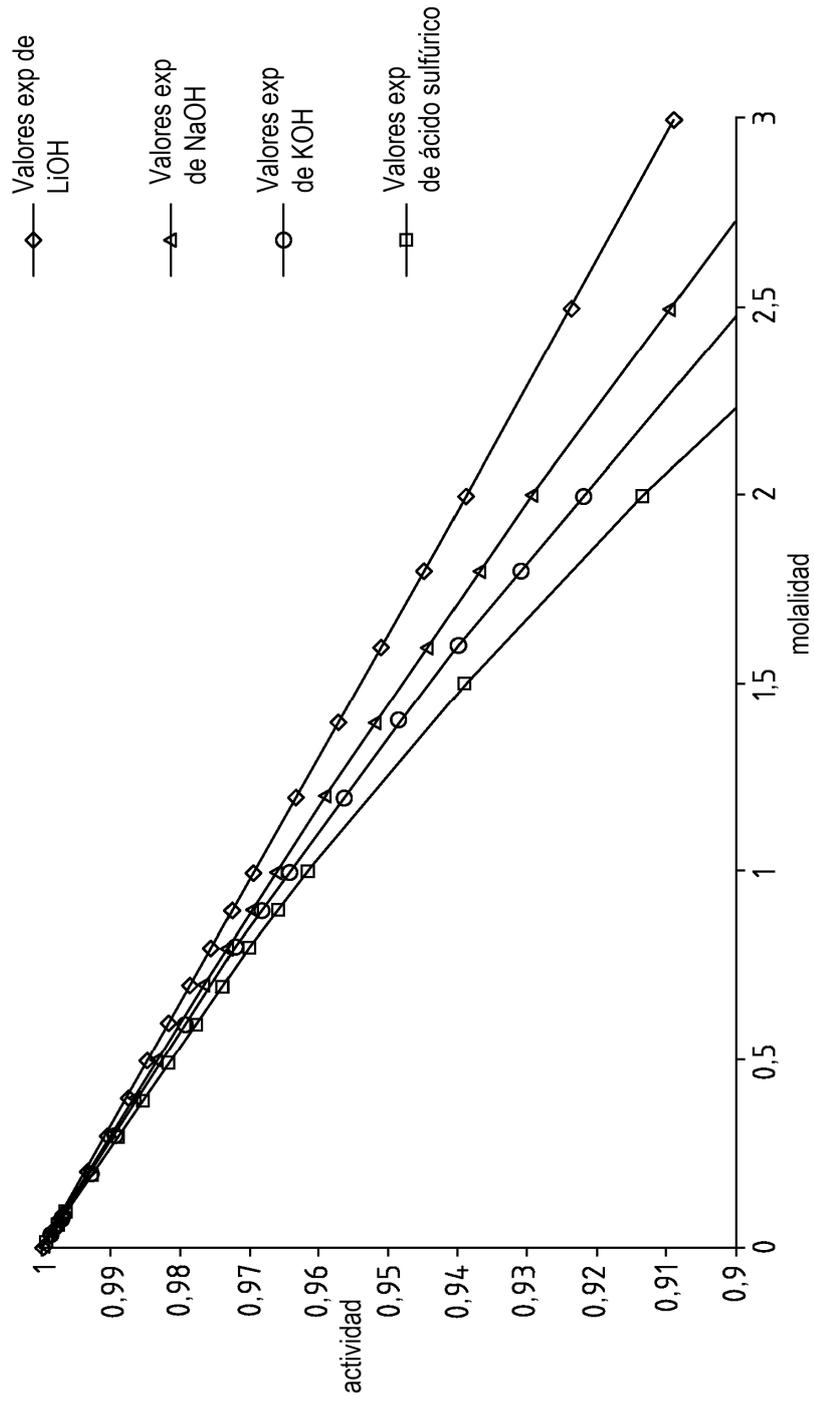


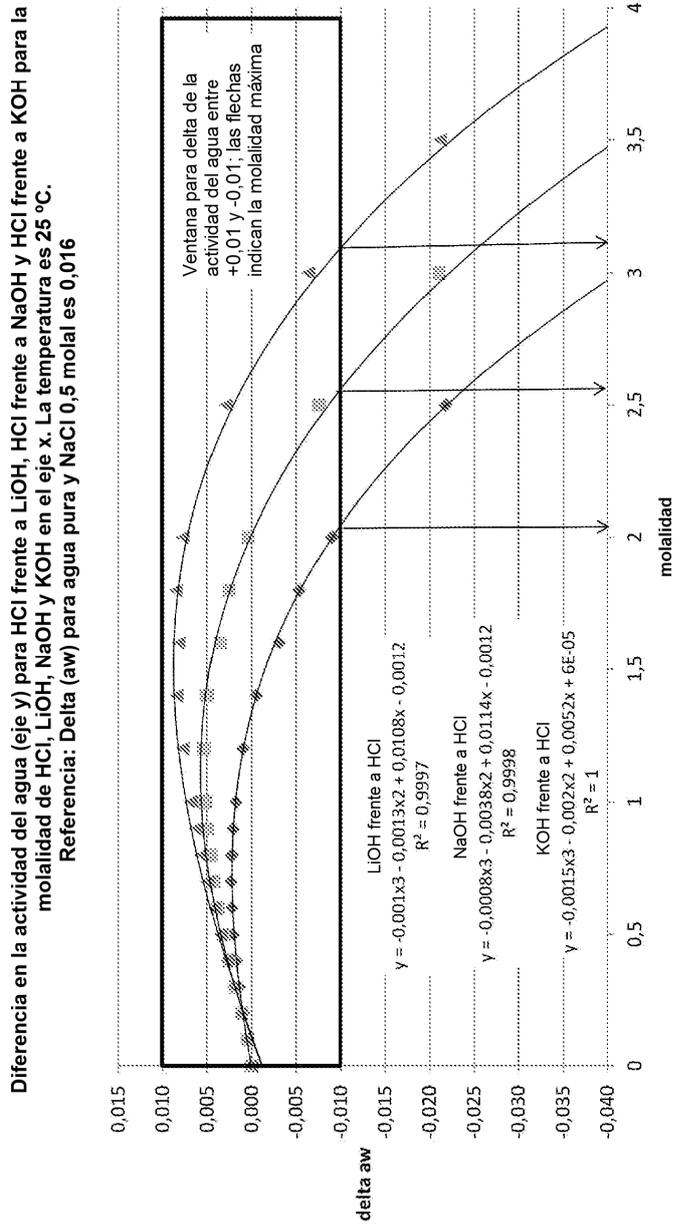
FIG. 3A



**FIG. 3B**

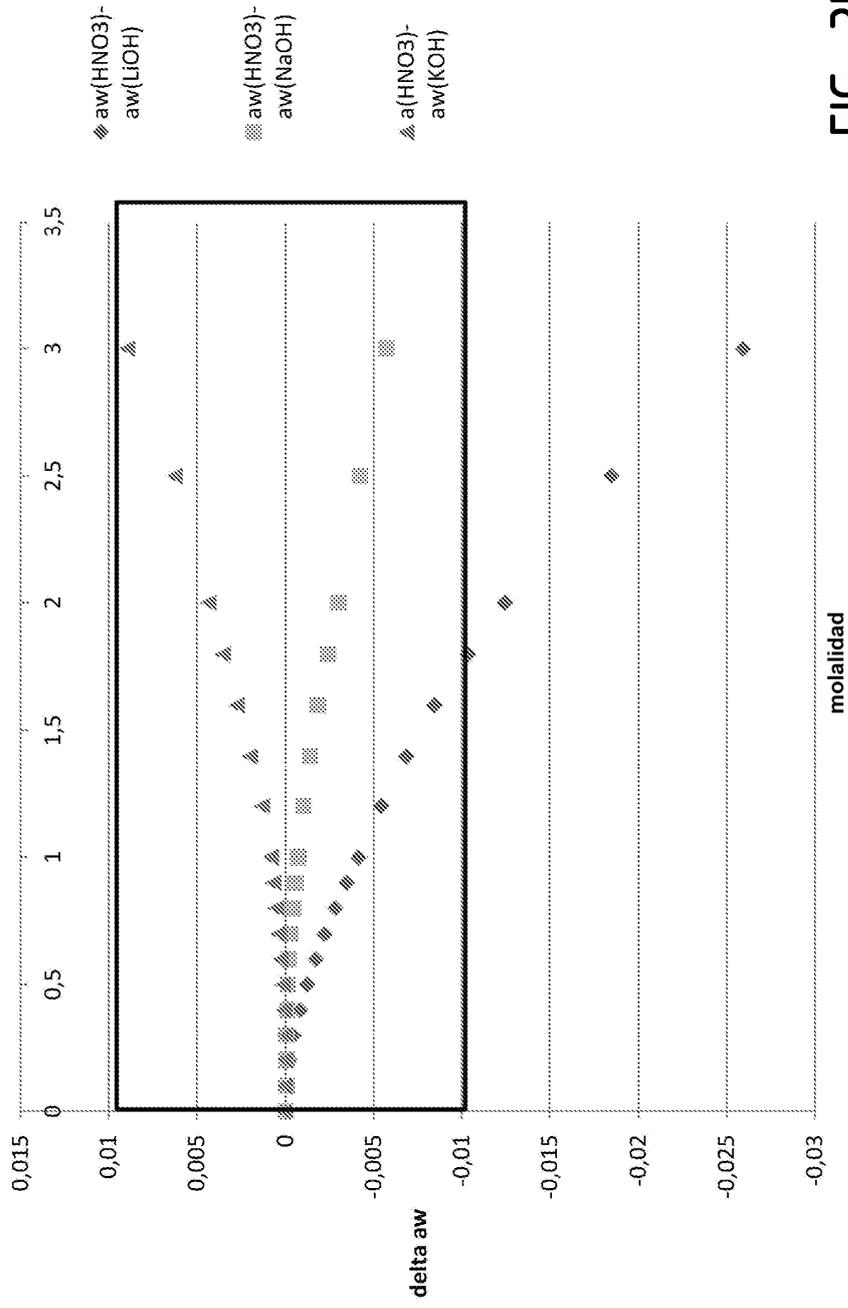


**FIG. 3C**

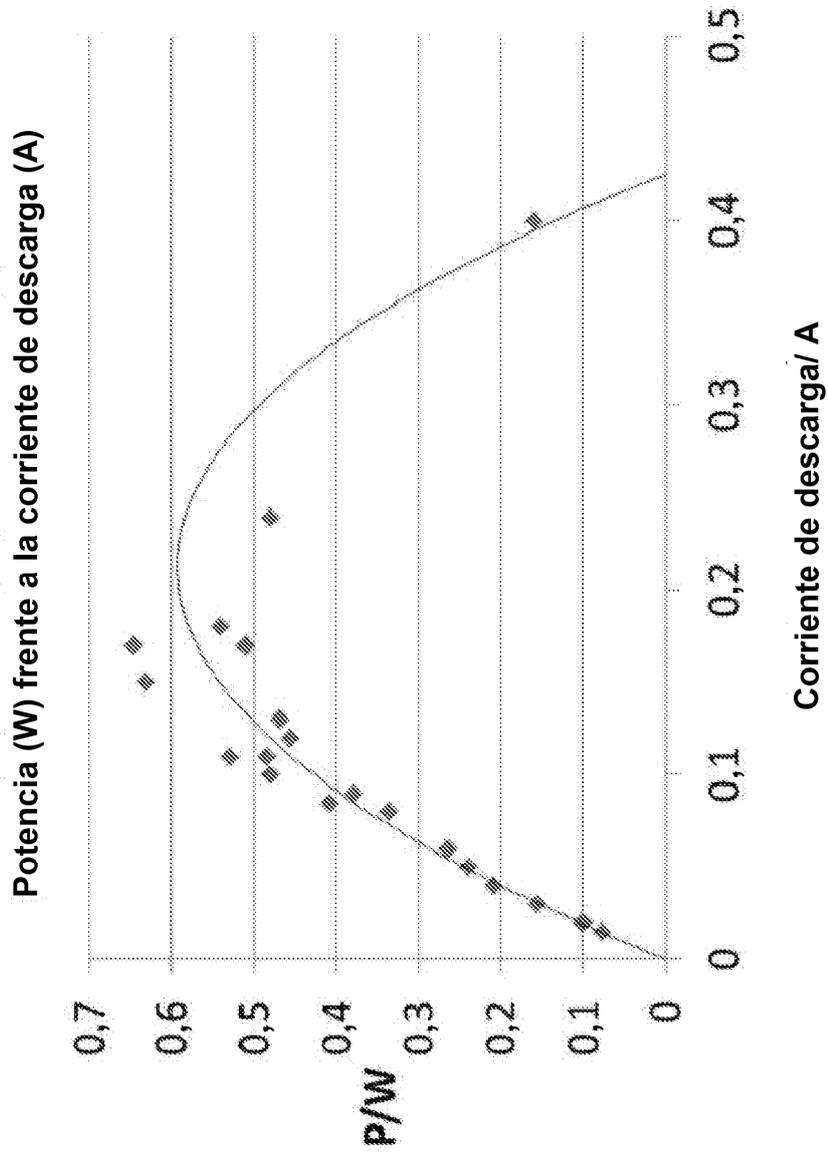


**FIG. 3D**

Diferencia en la actividad del agua (eje y) para HNO3 frente a LiOH, NaOH y KOH a 25 °C.

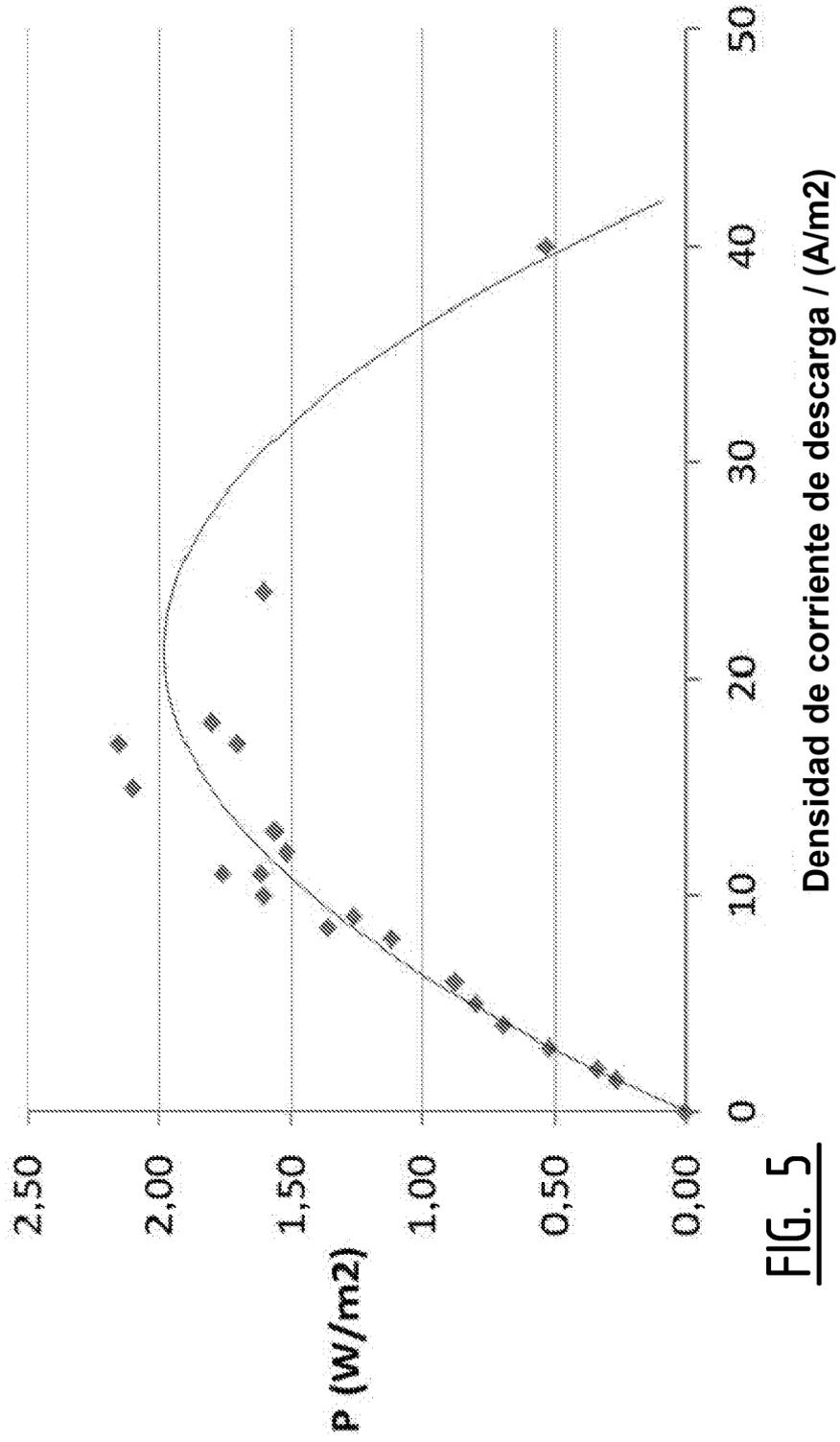


**FIG. 3E**



**FIG. 4**

Densidad de potencia ( $W/m^2$ ) frente a la densidad de corriente de descarga ( $A/m^2$ )



**FIG. 5**

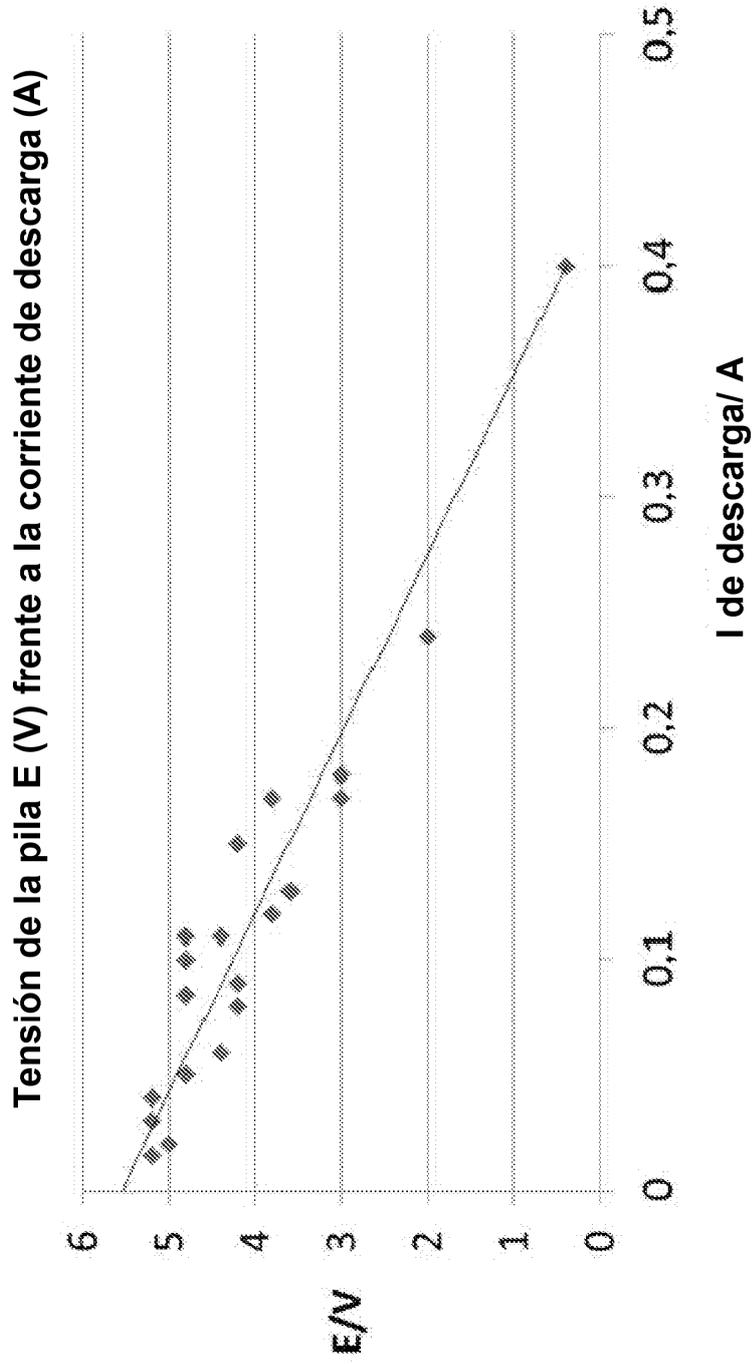
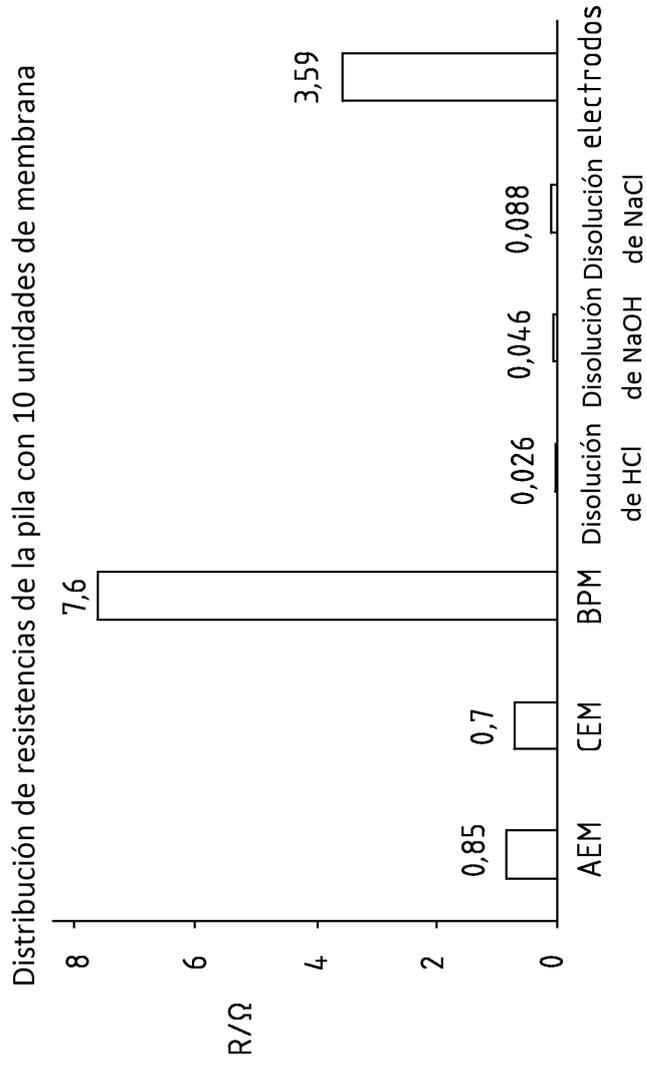


FIG. 6



**FIG. 7**

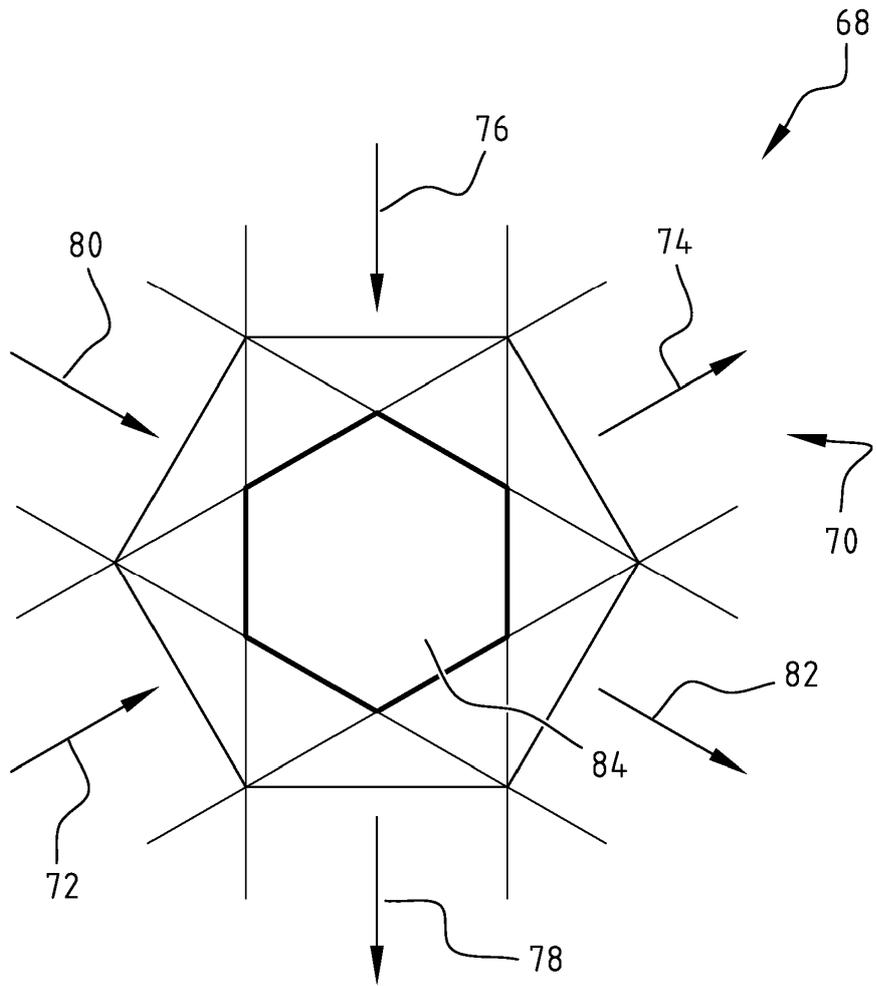


FIG. 8

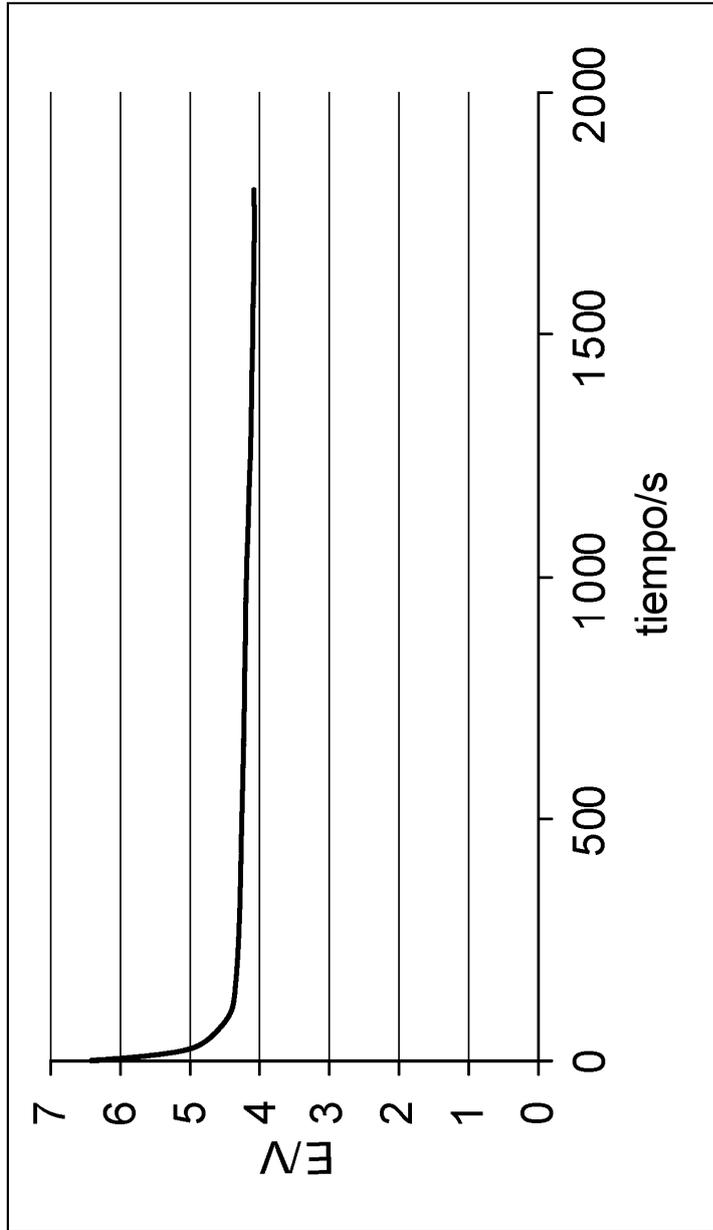


FIG. 9

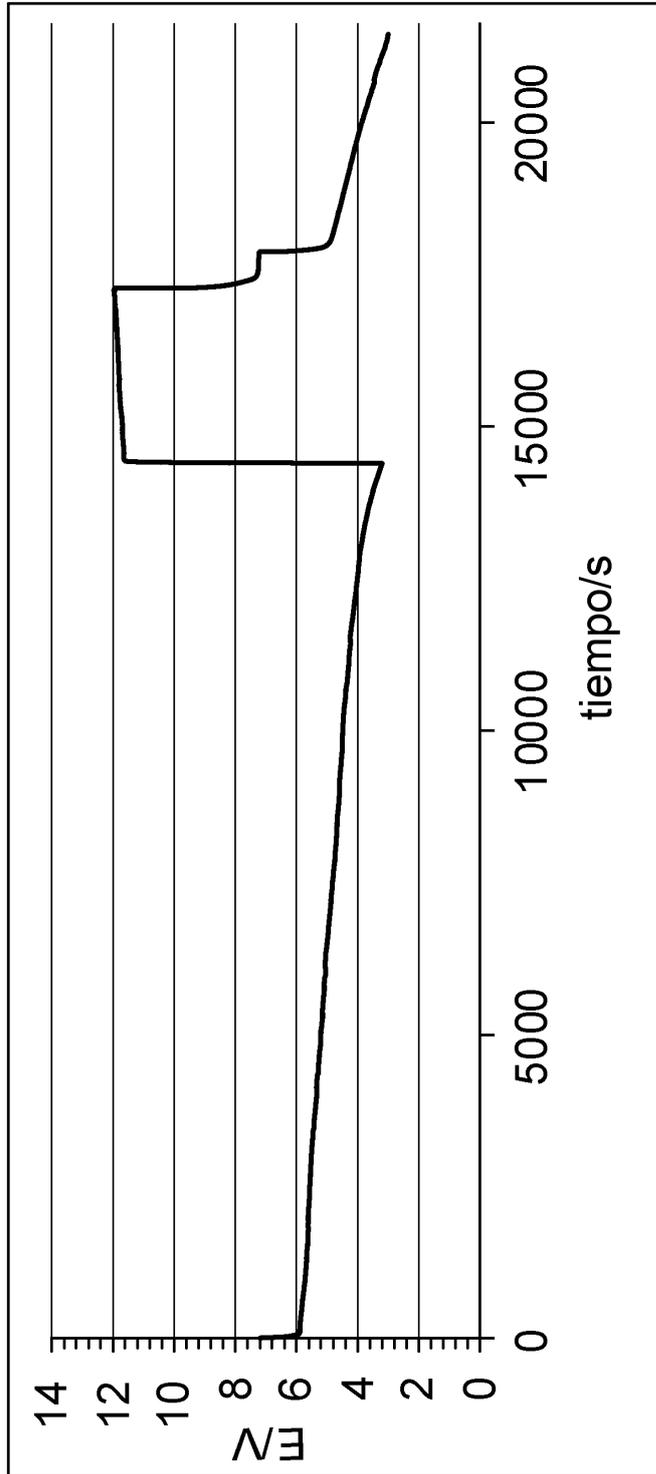


FIG. 10