

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 698**

51 Int. Cl.:

H01M 4/52	(2010.01) C25B 1/10	(2006.01)
H01M 10/30	(2006.01) C25B 9/08	(2006.01)
H01M 4/24	(2006.01)	
H01M 4/32	(2006.01)	
H01M 10/44	(2006.01)	
H01M 10/46	(2006.01)	
H01M 2/36	(2006.01)	
H01M 16/00	(2006.01)	
H01M 10/42	(2006.01)	
C25B 11/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2016 PCT/NL2016/050304**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2016 WO16178564**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2016 E 16731376 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3289626**

54 Título: **Batería híbrida y electrolizador**

30 Prioridad:

01.05.2015 NL 2014744
04.12.2015 NL 2015907

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.04.2020

73 Titular/es:

TECHNISCHE UNIVERSITEIT DELFT (100.0%)
Stevinweg 1
2628 CN Delft, NL

72 Inventor/es:

MULDER, FOKKO MARTEN y
WENINGER, BERNHARD

74 Agente/Representante:

CARBONELL CALLICÓ, Josep

ES 2 755 698 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 híbrida y electrolizador

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un aparato para proporcionar energía eléctrica y/o un portador de energía (tal como H₂). La invención también se refiere a un sistema de energía que comprende dicho aparato. Además, la invención se refiere a un método para proporcionar energía eléctrica y/o un portador de energía (tal como H₂). No obstante, la invención también se refiere al uso del aparato y/o el sistema de energía.

Antecedentes de la invención

En la técnica se conocen electrolizadores. El documento US2015069836, por ejemplo, describe un método para controlar una disposición de alimentación que tiene una instalación de energía eólica para alimentar energía eléctrica a un sistema de suministro eléctrico, que comprende las siguientes etapas: generar energía eléctrica utilizando la instalación de energía eólica del viento, alimentar una primera proporción de la energía eléctrica generada al sistema de suministro eléctrico, suministrar una segunda proporción de la energía eléctrica generada a un consumidor eléctrico para consumir la segunda proporción suministrada de la energía eléctrica generada, y en donde dependiendo de al menos un estado del sistema monitoreado y/o dependiendo del viento predominante, la segunda proporción de la energía eléctrica generada que se suministra al consumidor se reduce total o parcialmente y la primera proporción de la energía eléctrica alimentada al sistema de suministro eléctrico se incrementa correspondientemente, y a una disposición de alimentación correspondiente.

"Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds", CHEMICAL REVIEWS, vol. 110, n.º 11, 10 de noviembre de 2010 (10-11-2010), páginas 6474-6502 (TR Cook et al.) revela una batería alcalina de níquel-hierro para almacenar energía eléctrica producida a partir de fuentes solares. El documento US 4 465 570 describe un electrolizador de la técnica.

30 **Sumario de la invención**

Para acomodar cantidades cada vez mayores de electricidad renovable de la energía eólica y solar, se requiere almacenamiento de electricidad a escala de red en escalas diurnas y estacionales. La realización de soluciones asequibles para diferentes tipos de almacenamiento padece problemas de por vida, baja eficiencia energética, pérdidas de conversión y/o costes demasiado altos cuando se tiene en cuenta el tiempo operativo completo limitado durante todo el año debido a la variación en el suministro de electricidad renovable.

Por lo tanto, es un aspecto de la invención proporcionar un aparato de energía alternativa, que preferiblemente además al menos en parte evita uno o más de los inconvenientes descritos anteriormente. No obstante, también es un aspecto de la invención proporcionar un sistema de energía alternativa, que comprende dicho aparato de energía, que preferiblemente además al menos en parte evita uno o más de los inconvenientes descritos anteriormente. Además, también es un aspecto de la invención proporcionar un método alternativo para almacenar y regenerar electricidad y/o un portador de energía, que preferiblemente además al menos en parte evita uno o más de los inconvenientes descritos anteriormente.

El almacenamiento diurno de electricidad sería más eficiente energéticamente en baterías, mientras que las escalas de almacenamiento estacionales requieren la conversión a combustibles artificiales basados en elementos abundantes. Estas dos direcciones siempre se han tratado como soluciones separadas o incluso competidoras.

En este caso mostramos que la batería de Ni-Fe puede modificarse para funcionar como un electrolizador-batería integrado altamente eficiente. Descubrimos que, además de la capacidad total de la batería, se puede utilizar una cantidad de carga igual o mayor para producir hidrógeno con una eficiencia energética global de $\geq 81\%$. Los electrodos de batería cargados que consisten en NiOOH nanoestructurado y Fe reducido actúan como catalizadores eficientes de evolución de oxígeno e hidrógeno respectivamente, generando hidrógeno cuando la batería está llena. De esta manera, el tiempo de funcionamiento del dispositivo se extiende más allá del tiempo de carga de la batería y, por lo tanto, aún puede realizar un almacenamiento de energía útil en forma de producción de gas. Cuando la producción de electricidad renovable producida disminuye, la batería se carga y está disponible para descargar y suministrar electricidad. El funcionamiento a largo plazo del dispositivo, incluso con un suministro de electricidad variable, es posible, en contraste con una batería singular o un electrolizador singular que no están integrados en un dispositivo. Asimismo, el calor disipado en los potenciales excesivos de la batería se utiliza directamente en la generación de hidrógeno, especialmente cuando se aplica aislamiento térmico y gestión para reducir la pérdida de calor al medio ambiente. Téngase en cuenta a este respecto que la producción de hidrógeno y oxígeno por división electrolítica del agua requiere el suministro de calor. El aislamiento térmico y el sistema de gestión térmica pueden incluir aislamiento térmico alrededor de la batería integrada y el electrolizador, así como opcionalmente refrigeración. Dicho aislamiento térmico y gestión permiten la calefacción por las corrientes que alcanzan, por ejemplo, hasta 60 °C durante los períodos de carga y la evolución de hidrógeno y pueden limitar la temperatura para permanecer por

debajo de 60 °C. Por lo tanto, especialmente el aparato de energía puede incluir además un sistema de gestión térmica configurado para mantener la unidad funcional (véase también más abajo) a una temperatura seleccionada del intervalo de 5-95 °C, especialmente 10-75 °C, como en el intervalo de 15-70 °C, tal como máximo 60 °C.

- 5 Los resultados de los inventores demuestran una batería y un electrolizador integrados basados en los abundantes elementos Fe, Ni y un electrolito a base de agua con KOH (con opcionalmente LiOH y NaOH) que se ocupa tanto del almacenamiento de electricidad diurna como estacional. Esto puede proporcionar una solución robusta de almacenamiento de energía a escala de red en un dispositivo intrínsecamente flexible de bajo coste que tiene una aplicabilidad casi a tiempo completo: como almacenamiento de energía conmutable ilimitado durante el día, como
- 10 fuente de electricidad nocturna.

La batería de Ni-Fe fue presentada por Jungner y Edison. En el electrodo negativo Fe(OH)_2 está presente, que se reduce a Fe al cargarlo: $\text{Fe(OH)}_2 + 2 e^- \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$ (-0,877V vs SHE) mientras está en el electrodo positivo Ni(OH)_2 está presente que al cargarlo libera un protón: $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^-$ (+0,49V vs SHE). El potencial de circuito abierto de la batería es 1,37 V, que es más alto que el potencial mínimo requerido para dividir el agua del electrolito KOH 6M. Por este motivo, en condiciones normales de funcionamiento ya existe el riesgo de dividir el agua en hidrógeno y oxígeno, que conduce a la pérdida de energía y una pérdida lenta de electrolitos. En el electrodo positivo, entonces la reacción $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$ puede tener lugar (+0,40 vs. SHE), mientras que en el electrodo negativo $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ puede tener lugar (-0,83 vs. SHE). También la reacción $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2$ se sabe que conduce a la autodescarga espontánea. El Ni(OH)_2 y Fe(OH)_2 están nanoestructurados para permitir velocidades de (des)carga más rápidas. La capacidad teórica para almacenar H^+ en Ni(OH)_2 en la reacción anterior corresponde a 289 mAh/g. La capacidad teórica para almacenar OH^- en Fe(OH)_2 corresponde a 596 mAh/g.

- 25 Los electrolizadores alcalinos pueden usarse para la generación de hidrógeno y oxígeno con una eficiencia típica del 71 % (HHV (valor de calefacción más alto) del hidrógeno producido dividido por la energía eléctrica aplicada). Los principales componentes activos son un electrodo positivo a base de metal Ni y un electrodo negativo de Ni (o Fe recubierto con Ni) que está separado por un diafragma o separador que separa el hidrógeno del oxígeno mientras transmite los iones en el electrolito alcalino. Los electrodos metálicos tienen un área superficial aumentada de su estructura porosa (níquel Raney) para mayores velocidades de producción de gas. Además, se pueden incorporar metales preciosos como Pt o Pt-Ru en el electrodo negativo para disminuir los sobrepotenciales necesarios para la producción de hidrógeno de 200 mV a 50 mV a corrientes de 0,5 A/cm² de superficie del electrodo, por ejemplo, a 80 °C. El diafragma puede ser un compuesto cerámico, mientras que el electrolito vuelve a ser fuertemente alcalino, especialmente, una solución de KOH. La eficiencia del electrolizador alcalino está limitada por sobrepotenciales de generación de O_2 y H_2 , el transporte de carga y el transporte de gas y la formación de burbujas en las superficies de los electrodos.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención proporciona un aparato de energía ("aparato") que tiene especialmente una funcionalidad de almacenamiento de energía eléctrica y una funcionalidad de electrólisis, el sistema comprende una unidad funcional, comprendiendo la unidad funcional:

- una primera celda, que comprende un primer electrodo de celda y una o más primeras aberturas de celda para un primer líquido acuoso ("líquido") de celda (básico) y para un primer gas de celda, en donde el primer electrodo comprende especialmente un electrodo a base de hierro;
- 45 - una segunda celda, que comprende un segundo electrodo de celda y una o más segundas aberturas de celda para un segundo líquido acuoso ("líquido") de celda (básico) y para un segundo gas de celda, en donde el segundo electrodo comprende especialmente un electrodo a base de níquel;
- un separador, en donde la primera celda y la segunda celda comparten el separador, en donde el separador está configurado para bloquear el transporte de uno o más de O_2 y H_2 de una celda a otra mientras tiene permeabilidad para al menos uno o más de hidróxido monovalente (OH^-), sodio monovalente (Na^+), litio monovalente (Li^+) y potasio monovalente (K^+);
- una primera conexión eléctrica en conexión eléctrica con el primer electrodo de celda, y una segunda conexión eléctrica en conexión eléctrica con el segundo electrodo de celda; comprendiendo el aparato de energía además
- un sistema de control de líquido acuoso configurado para controlar la introducción de uno o más del primer líquido acuoso de celda y el segundo líquido acuoso de celda en la unidad funcional;
- un sistema de almacenamiento configurado para almacenar uno o más del primer gas de celda y el segundo gas de celda externo desde dicha unidad funcional;
- un sistema de presión configurado para controlar uno o más de (a) la presión del primer gas de celda en la unidad funcional, (b) la presión del primer gas de celda en el sistema de almacenamiento, (c) la presión del segundo gas de celda en la unidad funcional, y (d) la presión del segundo gas de celda en el sistema de almacenamiento;
- una unidad de control de carga configurada para recibir energía eléctrica desde una fuente de energía eléctrica externa y configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional durante al menos parte del tiempo de carga con una diferencia de potencial entre el primer electrodo de celda y el segundo electrodo de celda de especialmente más de 1,37 V, en donde el aparato de energía está configurado para funcionar en el
- 65 intervalo de 1,48V a 2,0 V cuando produce hidrógeno;

- una primera unidad de conector para acoplar funcionalmente a un receptor para ser alimentado eléctricamente y la conexión eléctrica, y una segunda unidad de conector para conectar funcionalmente un dispositivo que se proporcionará con uno o más del primer gas de celda y el segundo gas de celda con dicho sistema de almacenamiento; y
- 5 - un sistema de control ("controlador") configurado para controlar uno o más (y especialmente todos) del sistema de control de líquidos acuosos, el sistema de almacenamiento, el sistema de presión y la unidad de control de carga.

10 Las principales ventajas de combinar una batería y un electrolizador en un dispositivo como se reivindica actualmente son numerosas.

Por ejemplo, normalmente, los sobrepotenciales aplicados y la división del agua se consideran un factor de pérdida en el funcionamiento de una batería de Ni-Fe. En este caso se hace uso de esa energía en el proceso de electrólisis, dando como resultado una mayor eficiencia general. El calor disipado durante la carga de la batería y el agua de
15 electrolización son necesarios para generar hidrógeno y oxígeno. Este calor requerido es el resultado del aumento de la entropía al dividir el agua líquida en H₂ y O₂ gaseosos. El aumento de la entropía dS corresponde a una cantidad de calor TdS que se requiere para continuar la reacción, junto al suministro de energía libre de Gibbs dG. Entonces, en total, la energía proporcionada por el sistema es igual a dG + TdS = dH, donde dG se proporciona como energía eléctrica y TdS como calor.

20 Además, la producción de hidrógeno ocurre durante la reducción química del electrodo de hierro a metal Fe y también continúa durante un período deseado después de eso. Parece que la función de la batería funciona mejor de forma reversible y solo alcanza su capacidad máxima cuando se sobrecarga de esta manera. Sin embargo, las baterías originales de Ni-Fe no se cargan por completo, porque la eficiencia energética es baja debido a los
25 sobrepotenciales que se producen y a la formación de gases, y también el electrolito necesita rellenarse. En este caso, se hace intencionalmente (cuando hay suficiente suministro de electricidad en cada ciclo), que en realidad parece aumentar la vida útil del electrolizador-batería. El hecho de que dicha sobrecarga se permita y se realice intencionalmente hace que la electrónica de potencia también sea relativamente simple; para sistemas de baterías normales, se evita la sobrecarga a nivel de celda individual, haciendo que la gestión de la batería sea más exigente.

30 Pero también, para la funcionalidad de la batería, se requieren grandes cantidades y volúmenes de celdas de batería para alcanzar un alto volumen de almacenamiento de energía (muchos kWh o MWh o incluso más). Esto da como resultado automáticamente grandes áreas superficiales activas dentro del conjunto de electrodos, lo que beneficia la funcionalidad de la electrólisis.

35 Además, para electrolizadores, se puede usar una superficie mayor, electrodos ásperos o porosos basados en Ni para alcanzar altas densidades de corriente con sobrepotenciales no demasiado altos. En la práctica, dicha superficie porosa o rugosa será más pequeña que las posibles en una batería que contiene una mayor cantidad de Ni para el almacenamiento de electricidad. También se incluyen metales preciosos como catalizador en
40 electrolizadores alcalinos convencionales, pero no son necesarios en el electrolizador-batería.

Otra ventaja del electrolizador-batería es que puede generar hidrógeno y oxígeno a la presión que se aplica al electrolito líquido. Esto significa que, por la baja demanda de energía, se puede producir la presurización del agua y pequeños sobrepotenciales eléctricos directamente a alta presión de hidrógeno. Téngase en cuenta que dicha
45 producción electroquímica de hidrógeno es significativamente más eficiente que la compresión mecánica de gas hidrógeno.

Las densidades de corriente de los electrodos pueden estar en el intervalo de 0,001 a 10 A/cm² del área superficial geométrica de los electrodos, o más comúnmente 0,1 - 2 A/dm². Se observa además que para el electrolizador-batería, las densidades de corriente alcanzadas son altas para la carga típica de la batería, ya que los electrodos (su
50 dimensionamiento) (es tal que) se cargan completamente en ~ 10 o ~ 1 horas para una corriente de 0,2 y 2 A/dm², respectivamente. Para mayores densidades de corriente hasta 400 mA/cm² o hasta 2000 mA/cm² como se usan en electrolizadores, el dispositivo "Battolyser" puede tener electrodos positivos y negativos que tienen un grosor mayor, es decir, una capacidad de almacenamiento de hasta, por ejemplo, 800 o 4000 mAh/cm² de la superficie del
55 electrodo. Una duración de carga completa de aproximadamente 5 horas es compatible con la carga diurna de la celda con electricidad de energía solar, dejando aún más horas para producir hidrógeno. Los sobrepotenciales para la electrólisis permanecen bajos a tales densidades de corriente debido a la gran área superficial activa disponible en los electrodos de la batería. Esto da como resultado una mayor eficiencia energética (el electrolizador típico funciona a 2,0 V, el electrolizador-batería como se define aquí funciona en el intervalo de 1,48 a 2,0 V cuando produce
60 hidrógeno). Los sobrepotenciales restantes son necesarios para generar hidrógeno y oxígeno.

Asimismo, no se requieren metales nobles como Pt/Ru en el electrodo negativo basado en Fe o positivo basado en Ni (reducción de costes). No obstante, cuando se desee, se puede aplicar un metal noble.

65 Además, un dispositivo de batería y electrolizador tiene la ventaja de ser flexible para almacenar energía. Cuando la batería está llena, aún se puede almacenar más energía en el gas. En un sistema de energía solar, uno claramente

dimensionaría la batería de manera apropiada para el uso de electricidad requerido durante la noche y almacenaría el exceso de electricidad como gas, por ejemplo, para su uso posterior en invierno. Para la red eléctrica, la presencia del electrolizador-batería tiene la ventaja de que ahora hay un absorbedor de respuesta rápida y una fuente de corriente disponible. Cuando hay una producción variable de energía solar y eólica, la estabilidad de la red eléctrica requiere activos que sean flexibles en la absorción y suministro de energía cuando se genera demasiada o muy poca energía. El tiempo de conmutación para este dispositivo desde la absorción de electricidad hasta el suministro de electricidad es particularmente corto, ya que tiene una funcionalidad de batería.

No obstante, también un beneficio económico de un dispositivo de doble propósito es que el factor de tiempo de llenado para su uso puede ser muy alto: la batería puede funcionar día (carga) y noche (descarga), y cuando se carga completamente el dispositivo no está inactivo porque (todavía) genera hidrógeno y oxígeno. Para los electrolizadores que funcionan con energías renovables, esto siempre es un obstáculo en los cálculos: cuántas horas se van a usar realmente, ya que normalmente una carga primero las baterías antes de convertirlas en hidrógeno con la pérdida de eficiencia asociada y solo después se enciende el electrolizador. En la batería normal de Ni-Fe, la carga almacenada por peso de Ni(OH)_2 se limita al máximo teórico de 289 mAh/gramo, mientras que en el electrolizador-batería se puede almacenar un múltiplo de esa carga también como hidrógeno, reduciendo el coste total por unidad de energía almacenada.

Finalmente, el coste adicional para convertir una batería en un electrolizador-batería puede no ser tan alto porque los materiales del electrodo tienen que estar allí de todos modos. El sistema de presión y el separador/diafragma presentarán un coste adicional, sin embargo, pero menos que cuando se construyen baterías y electrolizadores por separado. El sistema también puede requerir un conjunto de electrónica de potencia en lugar de dos, que pueden ser usados continuamente.

Tal como se ha indicado anteriormente, el aparato de energía tiene una funcionalidad de almacenamiento de energía eléctrica y una funcionalidad de electrólisis. Por lo tanto, el aparato es una combinación de una batería y un electrolizador. Al cargar la batería, la batería se prepara para su uso y se produce más hidrógeno. Incluso cuando la batería está llena, la producción de hidrógeno puede continuar. Esto proporciona una batería cargada e hidrógeno, cuya producción puede tener lugar, por ejemplo, cuando no tiene lugar el consumo de energía o el portador de energía del aparato. El término "energía" se refiere especialmente a la energía eléctrica. El término "portador de energía" se refiere especialmente al gas hidrógeno (H_2), que puede utilizarse como combustible, por ejemplo, para propulsión directa de un motor, pero que también puede usarse indirectamente, por ejemplo, en una pila de combustible para la generación de electricidad. Por lo tanto, el aparato puede usarse especialmente como punto de carga para vehículos para electricidad y/o hidrógeno (y/o O_2) (véase también a continuación).

El aparato comprende una unidad funcional. Sin embargo, en una realización del aparato de energía, el aparato también puede comprender una pluralidad de unidades funcionales. Dos o más de las unidades funcionales pueden estar dispuestas (electrónicamente) en serie, por ejemplo, para aumentar la diferencia de voltaje. Sin embargo, dos o más de las unidades funcionales también pueden estar dispuestas paralelas, Por ejemplo, para aumentar la corriente. Además, cuando hay más de dos unidades funcionales, también se puede aplicar una combinación de disposiciones en serie y disposiciones paralelas.

Especialmente, la unidad funcional que comprende una primera celda, que comprende un primer electrodo de celda y una o más primeras aberturas de celda para un primer líquido acuoso de celda y para un primer gas de celda, en donde el primer electrodo comprende especialmente un electrodo a base de hierro y una segunda celda, que comprende un segundo electrodo de celda y una o más segundas aberturas de celda para un segundo líquido acuoso de celda y para un segundo gas de celda, en donde el segundo electrodo comprende especialmente un electrodo a base de níquel.

Cada celda comprende al menos una abertura para la introducción de los respectivos líquidos acuosos. El líquido acuoso utilizado es especialmente un líquido acuoso básico, tal como que comprende uno o más de KOH, LiOH y NaOH. Especialmente, la concentración de OH^- es al menos 3 mol/l. Especialmente, la concentración del hidróxido (especialmente uno o más de KOH, NaOH y LiOH) en agua está en el intervalo de 4,5 - 8,4 mol/l (25-47 % en peso para KOH). Por lo tanto, estas aberturas, respectivamente, pueden configurarse como entradas de electrolito reciclado con agua agregada para mantener la concentración elegida de KOH, LiOH y/o NaOH.

El primer líquido acuoso de celda y el segundo líquido acuoso de celda dentro de las celdas son especialmente alcalinos, tal como al menos 0,1 mmol/l de OH, especialmente al menos 3 mol/l de OH, incluso más especialmente al menos 3 mol/l de OH, tal como al menos aproximadamente 6 mol/l de OH. El líquido en las celdas puede complementarse con líquidos del sistema de control de líquido acuoso. El agua dulce puede no ser necesariamente alcalina, ya que el álcali en las celdas puede no ser sustancialmente utilizado efectivamente. El "líquido acuoso de celda" también puede indicarse como electrolito.

Además, cada celda también puede comprender una abertura adicional, especialmente configurada para la eliminación del líquido acuoso y/o para la eliminación de gas. Ambos pueden escapar de la misma abertura. El primer gas de celda comprende especialmente gas H_2 ; el segundo gas de celda comprende especialmente O_2 . El

líquido acuoso en la celda y el gas de la celda pueden escapar de la misma abertura. Como alternativa, o adicionalmente, se pueden usar dos o más aberturas, por ejemplo, una para la eliminación de líquido acuoso y otra para la eliminación de gas.

- 5 Como cada celda tiene dos aberturas, el líquido acuoso puede fluir a través de cada celda, donde el flujo ayuda a eliminar gases, enfriamiento (o calefacción) cuando sea necesario y recarga de agua. Dependiendo de la corriente aplicada por cm^2 de área superficial del electrodo el flujo (en volumen/área/tiempo) puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $0,3 \mu\text{l}/\text{cm}^2/\text{h}$ - $3,5 \text{ ml}/\text{cm}^2/\text{h}$ (con el valor anterior correspondiente aproximadamente al valor de $0,001 \text{ A}/\text{cm}^2$, y el último valor corresponde aproximadamente al valor de $10 \text{ A}/\text{cm}^2$; véase en otra parte de este documento).

10

Además, cada celda comprende un electrodo.

- 15 La primera celda comprende el primer electrodo, que comprende especialmente un electrodo a base de hierro. El electrodo a base de hierro puede comprender en un estado cargado esencialmente Fe (metal) y en un estado descargado esencialmente $\text{Fe}(\text{OH})_2$, como fue el caso en la batería de Ni-Fe de Edison.

20 El electrodo a base de hierro se produce especialmente siguiendo el procedimiento de la siguiente manera. El hierro se disuelve primero en H_2SO_4 diluido y para producir sulfato ferroso. Este último se purifica por recristalización y se tuesta a $1070 - 1120 \text{ K}$. La masa tostada se lava a fondo con agua y luego se seca. El material seco se trata con hidrógeno a $1020-1070 \text{ K}$ para reducción química y nuevamente se somete a oxidación parcial a $970-1070 \text{ K}$. Este último proceso produce una mezcla de polvo de hierro y magnetita. La mezcla se mezcla con agentes adicionales (Cu, FeS, HgO, etc.) y se pone en depósitos hechos de chapa de acero perforada niquelada. Los depósitos se fijan sobre una placa de acero niquelado adecuada para formar el electrodo negativo. Por lo tanto, especialmente el electrodo a base de hierro está hecho como se describe por Chakkaravarthy et al. en Journal of Power Sources, 35 (1991) 21-35, que se incorpora en el presente documento por referencia, utilizando depósitos perforados hechos de acero niquelado. El material de hierro activo puede unirse además por sinterización, o alternativamente puede unirse por PTFE o polietileno. Como alternativa, o adicionalmente, el primer electrodo comprende aditivos conductores como carbono o Ni. En contraste con la batería de Ni-Fe descrita a menudo, los aditivos como los sulfuros (FeS, sulfuro de bismuto, HgO, etc.) u otros para suprimir el desprendimiento de hidrógeno no se usan, o alternativamente se reducen en concentración, dado que en el electrolizador-batería, la evolución del hidrógeno está destinada a ocurrir con sobrepotenciales reducidos. Los aditivos para reducir aún más el potencial de generación de hidrógeno pueden ser un pequeño porcentaje en masa de lo siguiente: Ni-Mo-Zn codepositado con Fe, o alternativamente Ni-S-Co, Ti_2Ni , grafeno dopado con nitrógeno, Ni-Mo-N, nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Ni-Cr, Ni_5P_4 nanocrystalino, Ru, RuO_2 , AgNi, o los elementos nobles Pd, Pt, etc. La porosidad del electrodo puede mantenerse durante la presión de los electrodos agregando, por ejemplo, NaCl al electrodo, presionando, y luego lixiviando el NaCl para introducir la porosidad. El grosor total del electrodo en sus depósitos es de 2 a 5 mm, más particularmente alrededor de 3,5 mm. El término "primer electrodo" también puede referirse a una pluralidad de primeros electrodos.

- 40 La segunda celda comprende el segundo electrodo, que comprende especialmente un electrodo a base de níquel. El electrodo a base de níquel puede comprender en un estado cargado esencialmente NiOOH y en un estado descargado esencialmente $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

45 El electrodo a base de níquel se produce especialmente de la manera descrita para electrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ porosos sinterizados también en Journal of Power Sources, *ibid*, que se incorpora en el presente documento por referencia. Los electrodos sinterizados están destinados a cargas altas a extremadamente altas. El polvo de carbonilo de níquel se incrusta bilateralmente en un sustrato adecuado y se sinteriza bajo una atmósfera reductora a aproximadamente 1120 K para producir una matriz porosa. El sustrato puede ser uno de los siguientes materiales: malla de níquel o malla de acero dulce niquelado, lámina de níquel perforada o niquelada, lámina de acero dulce perforada, estera de fibra de níquel o estera de fibra de acero niquelada. La incrustación bilateral del polvo de carbonilo de níquel se lleva a cabo antes de la sinterización en condiciones secas usando un molde de grafito. Este proceso se denomina "sinterización en polvo seco" o "sinterización suelta". "Sinterización en suspensión húmeda" es otro enfoque en el que se utiliza una suspensión en polvo de níquel de consistencia adecuada. Mediante estos métodos se producen placas estables de grosor definido y 80-90 % de porosidad. El hidróxido de níquel y el hidróxido de cobalto se incorporan a los poros de las placas de níquel por impregnación al vacío o por método electroquímico. Como alternativa, o adicionalmente, el segundo electrodo no contiene o tiene una cantidad reducida de aditivo de Co en comparación con las baterías normales de Ni-Fe; el Co a menudo se agrega en electrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para baterías de Ni-Fe para reducir el potencial de equilibrio y la evolución de oxígeno, mientras que en este caso no se requiere esta supresión. Como alternativa, o adicionalmente, el segundo electrodo comprende aditivos conductores como carbono o Ni. El término "segundo electrodo" también puede referirse a una pluralidad de segundos electrodos. Se pueden agregar más catalizadores de evolución de oxígeno junto al NiOOH del electrodo para reducir el sobrepotencial para la evolución de oxígeno. Estos pueden ser un porcentaje bajo en peso de espinela tipo Co_3O_4 , o espinela tipo NiCo_2O_4 o Co_3O_4 dopado con Ni y La, Co_3O_4 dopado con Li, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{LaO}_3$, $(\text{Pr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{CoO}_{3-x}$, hidróxidos de Ni-Fe como $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2$ o $\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$. Alternativamente, también hasta un 25 % de sustitución de Al de Ni en $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se puede realizar para producir mayor capacidad y actividad electroquímica, como se informó en Journal of Power Sources 203 (2012) 177-183.

65

La primera celda y la segunda celda comparten un separador, pero están separadas entre sí por este separador. Por lo tanto, el líquido no puede fluir de una celda a otra a través del separador. Asimismo, el gas hidrógeno y/o el gas oxígeno no pueden fluir de una celda a otra a través del separador. Sin embargo, el separador puede ser permeable para iones específicos, como al menos uno o más de iones OH⁻, H₂O neutro, sodio monovalente (Na⁺), litio monovalente (Li⁺) y potasio monovalente (K⁺). Por lo tanto, la primera celda y la segunda celda comparten el separador, en donde el separador está configurado para bloquear el transporte de uno o más de O₂ y H₂ de una celda a otra mientras tiene permeabilidad para al menos uno o más de iones OH⁻, H₂O neutro, sodio monovalente (Na⁺), litio monovalente (Li⁺) y potasio monovalente (K⁺), especialmente todos. Por lo tanto, especialmente el separador puede tener una conductividad iónica relativamente alta y una resistencia iónica relativamente baja. Por ejemplo, la resistencia iónica es inferior a $\leq 0,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en solución de KOH al 30 % en peso (a 30 °C). El separador puede comprender, por ejemplo, una membrana, tales como las membranas de electrólisis conocidas en la técnica. Los ejemplos de membranas pueden incluir, por ejemplo, membranas poliméricas resistentes a los alcalinos y membranas compuestas de polímeros, tal como, por ejemplo, una membrana Zirfon (de Agfa). Dicha membrana puede consistir, por ejemplo, en una matriz polimérica en la que están incrustadas micropartículas cerámicas (óxido de circonio). Este cuerpo está reforzado internamente con una tela de malla hecha de monofilamento de sulfuro de polifenileno (PPS) o tela de polipropileno (PP). Tiene un tamaño de poro controlado de aproximadamente 0,15 μm y un punto de burbuja (especialmente definido como presión de gas contra un lado de la membrana requerida para formar burbujas en el otro lado donde hay líquido) de aproximadamente 2 +/- 1 bares (sobrepresión). Dicha membrana puede ser permanentemente hidrófila, por partículas de óxido de metal incorporado, perfectamente humectable en agua y electrolitos más comunes. Dicha membrana puede ser estable en alcalino fuerte (KOH hasta 6M) y hasta 110 °C. El tamaño de poro puede, por ejemplo, estar en el intervalo de aproximadamente 0,05-0,3 μm , tal como aproximadamente 0,15 μm ; el grosor puede, por ejemplo, estar en el intervalo de aproximadamente 100-1000 μm , tal como alrededor de 500 μm . Entre el separador y cada electrodo, se puede configurar un espaciador respectivo. Estos espaciadores pueden incluir aberturas para el transporte de los líquidos acuosos y proporcionar acceso para estos líquidos al electrodo respectivo.

De esta forma, se proporciona una unidad funcional que está sustancialmente cerrada, a excepción de las aberturas indicadas en el presente documento. Para la conexión eléctrica, los electrodos pueden estar conectados con una conexión eléctrica que también es accesible desde el exterior desde la unidad funcional. Por lo tanto, la unidad funcional puede comprender además una primera conexión eléctrica en conexión eléctrica con el primer electrodo de celda, y una segunda conexión eléctrica en conexión eléctrica con el segundo electrodo de celda.

Para un buen procesamiento con la unidad funcional, el aparato puede comprender uno o más de un sistema de control de líquido acuoso, un sistema de almacenamiento de gas, un sistema de presión, una unidad de control de carga, una primera unidad de conector, una segunda unidad de conector y una unidad de control. Además, adicionalmente, el aparato puede comprender un sistema de gestión térmica y/o aislamiento térmico. Especialmente, el aparato de energía comprende todos estos elementos.

Por lo tanto, en una realización, el aparato de energía puede comprender además un sistema de control de líquido acuoso configurado para controlar la introducción de uno o más del primer líquido acuoso de celda y el segundo líquido acuoso de celda en la unidad funcional. Dicho sistema de control de líquido acuoso puede incluir una o más válvulas. Además, dicho sistema de control de líquido acuoso puede, durante el funcionamiento, estar conectado funcionalmente con una tubería de servicio para agua. En combinación con el sistema de presión (véase también a continuación), el líquido acuoso también puede proporcionarse bajo presión a la unidad funcional (véase más adelante también a continuación). Además, el sistema de control de líquidos acuosos puede incluir almacenamiento para cáusticos, como uno o más de NaOH, LiOH y KOH, especialmente al menos KOH. El sistema de control de líquido acuoso puede proporcionar independientemente el líquido a la primera celda y a la segunda celda. Además, el sistema de control de líquido acuoso puede incluir un sistema de retorno, configurado para recibir el líquido aguas abajo de la primera celda y/o la segunda celda y reutilizar al menos parte del primer líquido y/o segundo líquido. El término "sistema de control de líquido acuoso" también puede referirse a una pluralidad de sistemas de control de líquido acuoso.

Además, en una realización, el aparato de energía puede comprender además un sistema de almacenamiento configurado para almacenar uno o más del primer gas de celda y el segundo gas de celda externo desde dicha unidad funcional. Por lo tanto, el almacenamiento se puede hacer desde la unidad funcional externa. Para este fin, el aparato puede comprender un sistema de almacenamiento configurado para almacenar H₂ y/o un almacenamiento configurado para almacenar O₂. Al menos, el aparato puede comprender un almacenamiento configurado para almacenar H₂. En combinación con el sistema de presión (véase también a continuación), el sistema de almacenamiento también puede configurarse para almacenar el uno o más del primer gas de celda y el segundo gas de celda bajo presión (véase más abajo también). El término "sistema de almacenamiento" también puede referirse a una pluralidad de sistemas de almacenamiento.

Por lo tanto, en una realización, el aparato de energía puede comprender además un sistema de presión configurado para controlar uno o más de (a) la presión del primer gas de celda en la unidad funcional, (b) la presión del primer gas de celda en el sistema de almacenamiento, (c) la presión del segundo gas de celda en la unidad funcional, y (d)

la presión del segundo gas de celda en el sistema de almacenamiento. Para tal fin, el sistema de presión puede comprender una bomba, una válvula, etc. En una realización, el sistema de presurización comprende esencialmente una o más válvulas. El término "sistema de presión" también puede referirse a una pluralidad de sistemas de presión. Especialmente cuando dos o más tipos diferentes de fluidos tienen que ser presurizados, se pueden aplicar dos o más sistemas de presurización independientes.

En otra realización más, el aparato de energía puede comprender además una unidad de control de carga configurada para recibir energía eléctrica desde una fuente de energía eléctrica externa (véase también más adelante) y estar configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional durante al menos parte de un tiempo de carga en una corriente (a veces también indicado como "intensidad de corriente") que da como resultado una diferencia de potencial entre el primer electrodo de celda y el segundo electrodo de celda de más de 1,55 V a 18 °C y 1,50 V a 40 °C, es decir, en la práctica, por lo tanto, al menos 1,50 V. Comenzando desde el estado descargado, la corriente se aplica primero para cargar principalmente la batería; al aplicar esta corriente, los voltajes alcanzan hasta 1,65 V a 18 °C y 1,55 V a 40 °C antes de que la batería esté aproximadamente completamente cargada, es decir, en la práctica, al menos 1,55 V. Se produce progresivamente más hidrógeno después de que se alcanza la capacidad de la batería y el voltaje puede alcanzar hasta 1,75 V (a 18 °C) y 1,62 V a 40 °C, es decir, en la práctica, por lo menos 1,62 V. La eficiencia energética de la carga de la funcionalidad de la batería y la producción de gas electrolítico se calcula como la integral de la corriente de salida de la batería multiplicada por su voltaje integrado durante el tiempo de descarga más el valor de calefacción más alto (HHV) de la cantidad del gas hidrógeno producido durante la carga y (auto)descarga durante todo el ciclo, dividido por la integral de la corriente de entrada multiplicada por su voltaje durante el tiempo de carga. Parece que se obtienen muy buenos resultados en términos de eficiencia energética total, incluso cuando va muy por encima de los límites superiores de voltaje normal de 1,65 (a 18 °C) o 1,55 V (a 40 °C) (es decir, en la práctica, al menos 1,55 V) para carga de Ni-Fe para carga nominal completa, y especialmente cuando se carga/inserta corriente mucho más allá de la capacidad nominal de los electrodos de batería de Ni y Fe. La unidad de control de carga puede incluir dispositivos electrónicos para convertir altos voltajes al voltaje requerido y/o para convertir el voltaje de CA en voltaje de CC. Especialmente, en una realización del aparato de energía, la unidad de control de carga configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional durante al menos parte de un tiempo de carga a una corriente que da como resultado una diferencia potencial entre el primer electrodo de celda y el segundo electrodo de celda seleccionado del intervalo de 1,4-1,75 V. Los mejores resultados en términos de reversibilidad electroquímica de la batería, la producción de cantidad de gas y la eficiencia energética general se obtienen para las corrientes aplicadas que dan como resultado potenciales de celda en este intervalo de voltaje.

Para la descarga, se obtienen mejores resultados cuando la descarga continúa a un nivel preferiblemente no inferior a 1,10 V para la celda. El sistema de control, opcionalmente en combinación con la unidad de control de carga, también se puede configurar para controlar la descarga de la unidad funcional. La descarga puede realizarse a un objeto industrial o vehículo, etc., utilizando energía eléctrica. Sin embargo, como alternativa, o adicionalmente, la unidad funcional también puede descargarse a una red eléctrica.

Además, la unidad de control de carga puede configurarse para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional durante al menos parte de un tiempo de carga a una corriente correspondiente a la capacidad C nominal de batería expresada en Ah dividido por un mínimo de 2 h, es decir, C/tiempo con tiempo > 2 h. Dichas corrientes aplicadas pueden conducir a una diferencia potencial entre el primer electrodo de celda y el segundo electrodo de celda de especialmente más de 1,37 V, pero especialmente como máximo no más de 2,0 V.

Tal como se ha indicado anteriormente, el aparato puede incluir además aislamiento térmico, especialmente configurado para mantener baja la pérdida de energía térmica de la unidad funcional. Además, el aparato puede comprender un sistema de gestión térmica, configurado para mantener la temperatura de la unidad igual o inferior a una temperatura máxima predeterminada, por ejemplo, igual o inferior a 95 °C. Por lo tanto, en una realización, especialmente para sistemas grandes (como 10 kW o más), la temperatura de las celdas se controla y la carga aplicada y las corrientes de descarga pueden reducirse cuando la temperatura sube por encima del límite establecido de 60 °C. El sistema de gestión térmica puede estar compuesto al menos en parte por el sistema de control, es decir, con respecto a los controles. Además, el aislamiento térmico puede estar compuesto por el sistema de gestión térmica.

Tal como se ha indicado anteriormente, el aparato de energía puede incluir una pluralidad de elementos funcionales, configurados eléctricamente en serie y/o en paralelo, como para aumentar la diferencia de potencial (en serie) y/o la carga (paralela) que se puede proporcionar.

En una realización, el aparato de energía puede comprender además una primera unidad de conector para un acoplamiento funcional a un receptor para ser alimentado eléctricamente y la conexión eléctrica. Un ejemplo de un dispositivo puede ser un automóvil (véase también a continuación). Por lo tanto, especialmente el aparato puede incluir una clavija (eléctrica) o un enchufe que pueda conectarse a dicho dispositivo, que por lo tanto puede incluir especialmente un enchufe o una clavija. El primer conector está especialmente configurado para transferir energía eléctrica del aparato a un receptor, como un dispositivo externo, como una batería de dicho dispositivo o una red eléctrica. El término "primera unidad de conector" también puede referirse a una pluralidad de primeras unidades de

conector.

En una realización, el aparato de energía puede comprender además una segunda unidad de conector para conectar funcionalmente un dispositivo que se proporcionará con uno o más del primer gas de celda y el segundo gas de celda con dicho sistema de almacenamiento. Por lo tanto, especialmente el aparato puede incluir una clavija (gas hidrógeno) o un enchufe, que puede conectarse a dicho dispositivo, que por lo tanto puede incluir especialmente un enchufe o una clavija. El segundo conector está especialmente configurado para transferir gas hidrógeno desde el almacenamiento a un receptor, como un dispositivo externo, como una unidad de almacenamiento de hidrógeno de dicho dispositivo, o una red de gas. El término "segunda unidad de conector" también puede referirse a una pluralidad de segundas unidades de conector. Téngase en cuenta que el receptor para el gas no es necesariamente el mismo que el receptor para la electricidad.

No obstante, en una realización, el aparato de energía puede comprender además un sistema de control configurado para controlar uno o más del sistema de control de líquido acuoso (si está disponible), el sistema de almacenamiento (si está disponible), el sistema de presión (si está disponible) y la unidad de control de carga (si está disponible). El sistema de control está especialmente configurado para controlar el aparato y los elementos individuales, especialmente el sistema de control de líquidos acuosos, el sistema de almacenamiento, el sistema de presión y la unidad de control de carga. De esta forma, el proceso de carga y electrólisis puede optimizarse con la máxima eficiencia, entre otros, por ejemplo, depende de la disponibilidad de energía eléctrica de una fuente de energía eléctrica externa y del consumo de energía eléctrica y/o gas hidrógeno. Por lo tanto, en una realización específica del aparato de energía, el sistema de control está configurado para controlar la unidad de control de carga en función del estado de carga de la unidad funcional y la disponibilidad de energía eléctrica de la fuente de energía eléctrica externa. Es más, el sistema de control está configurado para controlar la unidad de control de carga en función del estado de carga de la unidad funcional, el estado de un almacenamiento de gas (lleno o que se puede llenar más) y la disponibilidad de energía eléctrica de la fuente de energía eléctrica externa. Opcionalmente, la unidad de control de carga también puede configurarse para alimentar la electricidad a la red eléctrica. El sistema de control puede configurarse especialmente para controlar las condiciones de funcionamiento del aparato de energía en función de la demanda de electricidad y/o la demanda de gas de uno o más clientes (como los dispositivos indicados en el presente documento) y/o la disponibilidad de electricidad (en la red). Por lo tanto, el sistema de control puede, entre otras cosas, controlar una o más temperaturas, flujo líquido, diferencia de voltaje, señal de voltaje, etc., en función de la presencia de demanda externa y/o el tipo de demanda externa (H₂ y/o electricidad).

Un factor determinante de coste importante en la batería del electrolizador es el contenido de metal níquel (el níquel es sustancialmente más caro que el hierro). Por esta razón, en una realización, la cantidad de material de Ni(OH)₂ puede reducirse significativamente con respecto a la capacidad nominal del electrodo activo basado en Fe. El cátodo basado en Ni puede tener una capacidad de, por ejemplo, 50 % o incluso solo 10 % del electrodo basado en Fe disponible en la reacción $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \Rightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$. Por lo tanto, en una realización, el electrodo basado en Ni tiene una capacidad en el intervalo del 80-10 % del electrodo basado en Fe. El resultado es que durante la carga, la evolución de O₂ comienza antes, mientras que en el electrodo negativo, todavía la reacción $\text{Fe(OH)}_2 + 4 \text{e}^- \Rightarrow \text{Fe} + 4\text{OH}^-$ continúa para producir Fe. El potencial aumenta después a un mayor potencial de entrada anterior y se produce más oxígeno. El oxígeno se recoge para su uso posterior durante la descarga cuando en el electrodo de Ni tanto la reacción normal $\text{NiOOH} + \text{H} + \text{e}^- \Rightarrow \text{Ni(OH)}_2$ tiene lugar pero además también la reacción de reducción de oxígeno $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \Rightarrow 4\text{OH}^-$ se lleva a cabo en la superficie de NiOOH/Ni(OH)₂. Dicha reacción ocurre a un potencial algo menor que la reacción $\text{NiOOH} + \text{H} + \text{e}^- \Rightarrow \text{Ni(OH)}_2$ sola debido al menor potencial redox y los sobrepotenciales necesarios para reducir el O₂ molecular. De esta forma, es posible una menor cantidad de Ni en el electrodo a expensas de una eficiencia energética global reducida. Después de que se forma el exceso de Fe, la producción del hidrógeno sigue cuando el Fe(OH) se agota, pero también a través de la continua "reacción de autodescarga" de $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2$ que está también presente. La elección de la cantidad de Ni(OH)₂ por lo tanto, puede ser una consideración económica del coste de los materiales frente a la eficiencia energética. La capacidad teórica para almacenar carga en Ni(OH)₂ y Fe(OH)₂ es 289 mAh/g y 596 mAh/g, respectivamente. Por lo tanto, en una realización del aparato de energía, el primer electrodo tiene una primera capacidad dependiendo de la masa activa del material del electrodo a base de hierro y el segundo electrodo tiene una segunda capacidad dependiendo de la masa activa del material del electrodo a base de níquel, en donde la segunda capacidad en el electrodo de níquel es inferior al 90 % de la primera capacidad en el electrodo a base de hierro, mientras que en una realización específica, el resto de la capacidad proviene de la reducción de oxígeno a agua en este electrodo a base de níquel.

No obstante, en otro aspecto, la invención también proporciona un sistema que incluye el aparato de energía como se define en el presente documento. Dicho sistema puede incluir además una fuente de energía, especialmente, una fuente de energía eléctrica. Por lo tanto, una realización comprende un sistema de energía que comprende el aparato de energía como se define en este documento y una fuente de energía externa (eléctrica). La fuente de alimentación se puede usar para cargar la unidad funcional (es decir, para cargar la batería). El aparato puede estar funcionalmente conectado a una red eléctrica. Sin embargo, el aparato también puede estar funcionalmente conectado a un generador de energía eléctrica local. Por ejemplo, una planta que genera biomasa o un sitio donde se recolecta biomasa, puede incluir un dispositivo para convertir biomasa en electricidad, que puede usarse para alimentar el aparato. De manera análoga, una turbina eólica local, o turbinas eólicas locales, o una fotovoltaica local

o fotovoltaica local, o una turbina hidráulica local, o turbinas hidráulicas locales, pueden usarse para proporcionar energía eléctrica al aparato. Por supuesto, dicha fuente de energía externa también puede integrarse en una infraestructura de energía eléctrica, que puede incluir varias plantas de energía renovables y convencionales. Por lo tanto, en una realización, la fuente de energía externa comprende una o más de una celda fotovoltaica, una turbina eólica y una turbina hidráulica. Por lo tanto, el aparato de energía puede estar compuesto de una o más de una red de energía eléctrica, una red de gas H₂ y una red de gas O₂.

El término "aparato de energía" también puede referirse a una pluralidad de "aparato de energía". Por lo tanto, en una realización, el sistema de energía puede comprender una pluralidad de aparatos de energía y una pluralidad de fuentes de energía externas. Estos aparatos de energía y fuerzas de potencia externas están funcionalmente asociados, como a través de una red eléctrica. Por ejemplo, en una realización, los aparatos de energía están dispuestos alejados entre sí a lo largo de autopistas y carreteras. El sistema energético puede incluir además una red eléctrica. Especialmente, las fuentes de energía externas pueden estar acopladas funcionalmente a esta red eléctrica. También la industria, casas, etc., pueden estar funcionalmente acopladas a dicha red eléctrica. Por lo tanto, en una realización, el sistema de energía puede comprender una pluralidad de aparatos de energía y una pluralidad de fuentes de energía externas y una red eléctrica.

No obstante, En otro aspecto, la invención también proporciona un método para almacenar energía eléctrica y uno o más de hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) con un solo electrolizador-batería. Especialmente, la invención también proporciona un método para almacenar energía eléctrica y uno o más de hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) con el aparato de energía como se define en el presente documento, el método comprende proporcionar el primer líquido acuoso de celda, el primer líquido acuoso de celda, y la energía eléctrica desde una fuente de energía externa a la unidad funcional, proporcionando así una unidad funcional cargada eléctricamente y uno o más de hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) almacenado en dicho sistema de almacenamiento, en donde durante al menos parte de un tiempo de carga, la unidad funcional se carga a una diferencia de potencial entre el primer electrodo de celda y el segundo electrodo de celda, especialmente de más de 1,37 V, aún más especialmente al menos 1,55 V. Incluso más especialmente, durante al menos parte de un tiempo de carga, se selecciona una corriente que da como resultado una diferencia de potencial entre el primer electrodo de celda y el segundo electrodo de celda que se selecciona del intervalo de 1,50-2,0 V, tal como 1,55-1,75 V, como al menos 1,6 V. Además, especialmente se puede seleccionar una densidad de corriente del intervalo de 0,001-10 A/cm².

Por lo tanto, en una realización durante al menos parte de un tiempo de carga, se selecciona una corriente que da como resultado una diferencia de potencial entre el primer electrodo de celda y el segundo electrodo de celda que se selecciona del intervalo de 1,50-2,0 V, tal como 1,55-1,75 V, como al menos 1,6 V. Además, especialmente se puede seleccionar una densidad de corriente del intervalo de 0,001-10 A/cm², tal como 0,001-2 A/cm². Por lo tanto, en una realización, la unidad de control de carga configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional durante al menos parte de un tiempo de carga con una diferencia de potencial entre el primer electrodo de celda y el segundo electrodo de celda seleccionado del intervalo de 1,6-2,0 V y a una densidad de corriente seleccionada del intervalo de 0,001-10 A/cm². Por tanto, el área se refiere al área externa de los electrodos, como se conoce en la técnica. Por ejemplo, un electrodo que tiene un área de 1 cm² con material de níquel o material de hierro tiene un área externa de 1 cm², a pesar del hecho de que el material de níquel o el material de hierro pueden tener un área superficial muy alta. Por tanto, se utiliza el término área "externa". Especialmente, el área externa se define solo por la superficie exterior de los depósitos metálicos perforados. En el presente documento, en lugar del término "área externa" también se puede aplicar el término "área superficial geométrica". El material del electrodo en el interior está especialmente nanoestructurado y, por lo tanto, puede tener una gran superficie, por ejemplo, en un intervalo en m²/g, pero aquí se refiere especialmente a un área de sección transversal (sección transversal paralela al plano de los electrodos). Especialmente, toda la corriente también debe pasar por el separador, para que también se pueda usar como definición; tiene aproximadamente la misma área superficial que la forma externa de los respectivos depósitos metálicos, es decir, de la superficie de los electrodos respectivos.

Aún en otra realización, el método puede comprender mantener una primera presión en la primera celda y una segunda presión en la segunda celda a una presión de al menos 200 bares, tal como en el intervalo de 200 -800 bares. Además, el método también puede comprender mantener una presión en el almacenamiento superior a 1 bar, tal como en el intervalo hasta 800 bares, especialmente 200-800 bares. Tal como se ha indicado anteriormente, las presiones en la primera celda y la segunda celda pueden controlarse independientemente entre sí. De manera análoga, cuando ambas almacenan H₂ y O₂, la presión del H₂ y O₂ en el almacenamiento se puede controlar de forma independiente, cuando se desee.

Durante la carga, especialmente la temperatura de la unidad funcional se mantiene especialmente a una temperatura en el intervalo de -10 - +60 °C, incluso más especialmente a una temperatura de al menos 10 °C. Para tal fin, el aparato de energía también puede incluir una unidad de control de temperatura. Especialmente, la unidad de control puede configurarse para limitar la temperatura del elemento funcional reduciendo la corriente aplicada cuando la temperatura sube por encima de los límites establecidos. Además, el aparato, especialmente la unidad funcional puede incluir aislamiento térmico.

El aparato de energía y/o el sistema de energía pueden, en realizaciones, usarse especialmente para proporcionar

uno o más de energía eléctrica, hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) a un dispositivo. Por ejemplo, dicho dispositivo puede ser una batería (para energía eléctrica) o un dispositivo que comprende dicha batería, como un coche. Dicho dispositivo también puede ser una unidad de almacenamiento de hidrógeno, o un dispositivo que comprende dicha unidad de almacenamiento de hidrógeno. Además, dicho dispositivo puede ser un aparato que usa oxígeno en un proceso de producción. Por lo tanto, en una realización, el aparato de energía y/o el sistema de energía se usan para proporcionar uno o más de energía eléctrica, hidrógeno (H_2) a un vehículo motorizado que comprende un motor que deriva su energía de propulsión desde una o más de una fuente de hidrógeno y una fuente de energía eléctrica. El vehículo puede ser, por ejemplo, un automóvil que requiera hidrógeno, energía eléctrica, o ambas. Sin embargo, en otras realizaciones, el dispositivo puede estar compuesto por un objeto industrial, como un aparato que usa oxígeno y/o hidrógeno (hidrogenación química, síntesis de amoníaco, reducción química, etc.) en un proceso de producción. Dicho objeto industrial está especialmente configurado para utilizar uno o más de energía eléctrica, hidrógeno y oxígeno.

El aparato de energía y/o el sistema de energía también se usan especialmente para almacenar electricidad en la funcionalidad de la batería y también en hidrógeno. Como tal, también se utiliza para absorber el exceso de energía eléctrica de, por ejemplo, diversas fuentes de electricidad renovables, y suministrar la energía almacenada, ya sea como electricidad o hidrógeno, para las demandas que surjan posteriormente.

Por lo tanto, entre otros, la invención proporciona un método para almacenar energía eléctrica variable o intermitente y uno o más de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) con un aparato de energía, comprendiendo el método: proporcionar el primer líquido acuoso de celda, el líquido acuoso de la segunda celda, y la energía eléctrica desde una fuente de energía externa a la unidad funcional, proporcionando así una unidad de batería funcional cargada eléctricamente y uno o más de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) almacenado en dicho sistema de almacenamiento, en donde durante al menos parte de un tiempo de carga, la unidad funcional se carga a una diferencia de potencial entre el primer electrodo de celda y el segundo electrodo de celda, de más de 1,37 V.

Breve descripción de los dibujos

A continuación, se describirá una realización de la invención, a modo de ejemplo únicamente, con referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos en los que los símbolos de referencia correspondientes indican partes correspondientes, y en los que:

Las figuras 1a-1e representan esquemáticamente algunos aspectos de la invención;
 Las figuras 2a-2b muestran algunos resultados experimentales; y
 Las figuras 3a-3d muestran algunos resultados experimentales adicionales.
 La figura 4:

Parte superior (I): potencial observado durante la inserción de carga de corriente constante durante duraciones crecientes, seguido de una descarga completa a 1,1 V; la curva a indica el voltaje (eje y izquierdo) resultante de las corrientes aplicadas durante los tiempos indicados (días) en el eje x; la curva b indica las corrientes aplicadas (eje derecho) con velocidad de carga C/5 y velocidad de descarga C/10 a lo largo del tiempo (días) (mismo eje x);
 medio (II): evolución normalizada resultante de hidrógeno y oxígeno; la curva c indica oxígeno (O_2); y la curva d indica hidrógeno (H_2); "GP" (eje y), por sus siglas en inglés, indica la producción de gas normalizada a lo largo del tiempo (días) (eje x);
 parte inferior (III): desarrollo de temperatura (T) en °C para una celda aislada térmicamente a lo largo del tiempo (días) (eje x);
 el uso más bajo (IV) del dispositivo "Battolyser" de carga en la batería y la producción de H_2 (expresada en la cantidad de carga requerida para generar el H_2) dividido por la capacidad nominal de descarga de la batería de C=10 Ah (medida a una temperatura constante de T = 30 °C); CU/CB, por sus siglas en inglés, indica la utilización de la carga dividida por la capacidad nominal de descarga de la batería; CI/CB, por sus siglas en inglés, indica la inserción de carga dividida por la capacidad nominal de descarga de la batería; la curva a indica el rendimiento de carga de la batería + H_2 ; la curva b indica el rendimiento de H_2 ; la curva c indica la carga de la batería; la referencia d indica la producción flexible de H_2 ; la referencia e indica la capacidad de carga nominal de la batería;

La figura 5:

Parte superior (I): prueba de una celda de electrolizador-batería durante muchos ciclos con en el eje x los números de ciclo (CN, por sus siglas en inglés). Un ciclo se cuenta desde la descarga completa hasta la descarga completa con varios programas de (sobre/des)carga completa o parcial en el medio; el eje y indica CC/CB, por sus siglas en inglés, que es la carga dividida por la capacidad nominal de descarga de la batería; la curva a es la carga utilizada para la electrólisis, la curva b muestra la carga insertada que posteriormente se descarga de la batería y la curva c muestra la carga insertada total dividida por la capacidad de descarga nominal de la batería;
 medio (II): eficiencia energética global como suma de batería parcial más eficiencia de producción de gas

hidrógeno (véase también más abajo) (con en el eje x los números de ciclo (CN por sus siglas en inglés)). Dependiendo de las cantidades de inserción de carga, la producción de H₂ varía de mucho más alta a mucho más baja que la carga de la batería. Consistentemente, la eficiencia general se suma a más del 80 al 90 %; la curva d muestra la eficiencia general; la curva e indica la eficiencia parcial de la batería y la curva f muestra la eficiencia parcial del electrolizador; PE/OE indica eficiencia parcial y general; parte inferior (III): carga insertada acumulada y descomposición de la carga de la batería y la electrólisis, y la masa de H₂O acumulativa para reponer el electrolito expresado con respecto a la capacidad de la batería con en el eje x los números de ciclo (CN)); el eje y indica la carga acumulativa CC/CB sumada para los diferentes ciclos divididos por la capacidad nominal de descarga de la batería; la curva g indica la carga acumulada insertada, la curva h indica la descarga acumulada de la batería, una curva i (en un número de ciclos superior a 150 ligeramente superior a) j indica la masa de H₂O agregada expresada en carga equivalente y rendimiento de electrólisis expresada en carga equivalente, respectivamente;

La figura 6a (tiempo del eje x en horas):

Parte superior (I): secuencia de carga intermitente, etapas de descarga y reposo que muestran las capacidades de conmutación de la inserción de corriente seguida de la retirada inmediata de corriente, restos y evolución de gas electrolítico; con en el eje y el voltaje (izquierda) o la corriente (A) (derecha), y la curva a que indica el voltaje y la curva b que indica la corriente; medio (II): los rendimientos normalizados medidos de hidrógeno y oxígeno, con la curva c que indica el oxígeno y la curva d que indica la generación de hidrógeno, con en el eje y la producción de gas normalizada (GP por sus siglas en inglés); parte inferior (III): la temperatura (T en °C) de la celda aislada térmicamente después de la calefacción instantánea a partir de pérdidas residuales excesivas debido a resistencias óhmicas, con la curva e indicando la curva de temperatura.

La figura 6b: Dependencia del potencial de electrólisis (voltaje (V) en el eje y) de la corriente aplicada (eje x) para varias temperaturas. La superficie total del electrodo externo es de 216 cm². A las densidades de corriente utilizadas (hasta 20 mA/cm²) el diafragma de separación de gas Zirfon conduce a una T baja a un pequeño sobrepotencial adicional y una disminución de la eficiencia de hasta un 3 % como máximo. A mayor T la resistencia iónica disminuye, mitigando tales pérdidas.

La figura 7a: carga a 6 C a diferentes velocidades de carga; descarga a una velocidad de C/10; el tiempo de prueba en horas (h) y el voltaje en el eje y en voltios;

La figura 7b: ciclos del electrodo de carga, velocidad de carga C/3,33, velocidad de descarga C/10. La inserción de carga parcial (11 veces) de 0,9 C es seguida por una descarga (10 veces) de 0,4 C; se usan 0,4 C de 0,9 C para cargar la batería la parte restante, 0,5 C, para la electrólisis; el tiempo de prueba es en horas (h), el voltaje está en voltios (eje y);

La figura 7c. Prueba de conmutación en electrodo cargado: carga de las primeras 5 horas a una velocidad de C/3,33 y después conmutación; secuencia A-E: A: 30 min de carga a velocidad constante C/3,33; B: 5 ciclos de 5 min de carga seguido de 1 min de descarga; C: 2,5 minutos de carga seguidos de 30 segundos de descarga; D: 50 segundos de carga seguidos de 10 segundos de descarga; E: 25 segundos de carga seguidos de 5 segundos de descarga; para B-E: velocidad de carga C/2,5 y velocidad de descarga C/5, velocidad promedio C/3,33; un minuto de descanso entre programas A-E; el tiempo de prueba es en horas (h) (el gráfico de inserción en minutos), el voltaje está en voltios (eje y);

La figura 7d: Prueba continua de conmutación rápida, 1000 ciclos de inserción de carga de 50 segundos (C/2,5) y 10 segundos de extracción de carga (C/5) completados por una descarga final; el tiempo de prueba es en horas (h) (el inserto es en minutos), El voltaje está en voltios (eje y).

Los dibujos esquemáticos no están necesariamente a escala.

Descripción detallada de las realizaciones

La figura 1a representa esquemáticamente algunos aspectos de una realización de una unidad funcional 2. Se muestran más detalles en la realización de la figura 1b. La figura 1a (y 1b) muestra esquemáticamente la unidad funcional 2 que comprende: una primera celda 100, una segunda celda 200 y un separador 30. La primera celda 100 comprende un primer electrodo de celda 120. Especialmente, el primer electrodo 120 comprende un electrodo a base de hierro. La segunda celda 200 comprende un segundo electrodo de celda 220. El segundo electrodo 220 comprende especialmente un electrodo a base de níquel. Además, la primera celda 100 y la segunda celda 200 comparten el separador 30. El separador está configurado para bloquear el transporte de uno o más de O₂ y H₂ de una celda a otra mientras tiene permeabilidad para al menos uno o más de OH⁻, sodio monovalente (Na⁺), litio monovalente (Li⁺) y potasio monovalente (K⁺). Tal como se ha indicado anteriormente, el separador 30 comprende especialmente una membrana. Además, el separador 30 y los electrodos 120 y 220 pueden estar separados con un espaciador, indicado con la referencia 23. Este espaciador puede configurarse para proporcionar un espacio entre el electrodo y el separador, pero también permitir que el electrolito a base de agua entre en contacto con el electrodo en el lado separador del electrodo. Por lo tanto, los líquidos acuosos de primera y segunda celda 11,21 pueden pasar a ambos lados de los respectivos electrodos 120, 220.

El separador 30 y los respectivos electrodos 120, 220 pueden tener sustancialmente las mismas áreas superficiales, es decir, áreas superficiales externas, y por lo tanto pueden formar una pila (especialmente con los espaciadores intermedios). Por lo tanto, los electrodos y el separador pueden tener sustancialmente las mismas alturas (como se muestra en este caso) y el mismo ancho (en este caso el plano perpendicular al plano de dibujo).

Especialmente, la unidad funcional 2 es una unidad integrada sustancialmente encerrada en su totalidad por contención de presión. Como se describirá adicionalmente a continuación, la unidad funcional puede comprender una pluralidad de primeras celdas y segundas celdas.

Durante la carga, la siguiente reacción puede tener lugar en el primer electrodo 120: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$ (-0,877 V contra SHE), seguido de $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ (-0,83 vs. SHE). Por lo tanto, cuando la batería está cargada, Fe puede actuar como un catalizador para la formación de H_2 . Además, durante la carga en el segundo electrodo 220, la siguiente reacción puede tener lugar: $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \Rightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (+0,49 V vs. SHE), seguido de $4\text{OH}^- \Rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ (0,40 vs. SHE). Cuando la batería está cargada, el NiOOH actúa como catalizador de evolución de O_2 con algún sobrepotencial con respecto al potencial de equilibrio de evolución de O_2 .

La figura 1a muestra reacciones de electrólisis. Cuando las flechas se invierten, se indican reacciones de descarga. Por lo tanto, el potencial de celda abierta (para descarga) es 1,37 V. El potencial de equilibrio para la electrólisis es 1,23 V; sin embargo, para tener O_2 y H_2 significativos, se requieren sobrepotenciales de evolución con respecto a los potenciales de equilibrio. Además, el potencial termonutral para dividir el agua es 1,48 V, teniendo en cuenta también el calor que se requiere si se va a generar solo a partir del potencial aplicado durante la electrólisis. En la presente invención, sin embargo, el calor también está disponible a partir de los potenciales excesivos de la carga de la batería, que proporciona algo de calor adicional. En la práctica, durante la electrólisis, el potencial aumenta al menos a 1,55-1,75 V. Por lo tanto, el calor de los sobrepotenciales está disponible para la electrólisis. Un hecho notable es que la batería se puede cargar primero, aunque los niveles de energía potenciales están muy cerca de los potenciales de evolución de H_2 y O_2 .

La figura 1b representa esquemáticamente una realización del aparato de energía 1 que tiene una funcionalidad de almacenamiento de energía eléctrica y una funcionalidad de electrólisis. El sistema 1 comprende la unidad funcional 2 (véase también más arriba). La primera celda 100 comprende un primer electrodo de celda 120 y una o más primeras aberturas de celda 110 para un primer líquido acuoso de celda 11 y para un primer gas de celda 12. La segunda celda 200 comprende un segundo electrodo de celda 220 y una o más segundas aberturas de celda 210 para un segundo líquido acuoso de celda 21 y para un segundo gas de celda 22, en donde el segundo electrodo 220 comprende un electrodo a base de níquel.

Más adelante, una primera conexión eléctrica 51 en conexión eléctrica con el primer electrodo de celda 120, y una segunda conexión eléctrica 52 en conexión eléctrica con el segundo electrodo de celda 220, se representan. Estos pueden usarse para proporcionar contacto eléctrico de los electrodos 120, 220 con el exterior de la unidad 2.

El aparato de energía 1 comprende además un sistema de control de líquido acuoso 60 configurado para controlar la introducción de uno o más del primer líquido acuoso de celda 11 y el segundo líquido acuoso de celda 21 en la unidad funcional 2. El sistema de control de líquido 60 a modo de ejemplo comprende un primer sistema de control de líquido 60a y un segundo sistema de control de líquido 60b. El primero está funcionalmente conectado con una primera entrada 110a de la primera celda 100; este último está funcionalmente conectado con una primera entrada 210a de la segunda celda 200. El sistema de control de líquido acuoso 60 puede incluir la recirculación del líquido acuoso (y también suministrar líquido acuoso nuevo (no mostrado en detalle)).

Es más, el aparato 1 comprende un sistema de almacenamiento 70 configurado para almacenar uno o más del primer gas de celda 12 y el segundo gas de celda 22 externo desde dicha unidad funcional 2. El almacenamiento a modo de ejemplo comprende un primer almacenamiento 70a y un segundo almacenamiento 70b, el primero está funcionalmente conectado a una primera salida 110b de la primera celda 100; esta última está funcionalmente conectada a una primera salida 210b de la segunda celda 200. Téngase en cuenta que, por ejemplo, solo el primer almacenamiento 70a puede estar disponible, es decir, un almacenamiento para gas hidrógeno. Separación entre gas y líquido, aguas arriba del almacenamiento y/o aguas abajo de la primera celda 100 o la segunda celda 200 pueden ejecutarse con una válvula de H_2 y/o una secadora de H_2O y un desoxidante de O_2 como se conocen en la técnica, o con una válvula de O_2 y/o un condensador de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, respectivamente.

El aparato de energía 1 comprende además un sistema de presión 300 configurado para controlar una o más de la presión del primer gas de celda 12 en la unidad funcional 2, b la presión del primer gas de celda 12 en el sistema de almacenamiento 70, c la presión del segundo gas de celda 22 en la unidad funcional 2, y d la presión del segundo gas de celda 22 en el sistema de almacenamiento 70. El sistema de presión puede incluir, por ejemplo, diferentes sistemas de presión, que pueden ser independientes entre sí o pueden estar conectados. A modo de ejemplo, se representa un primer sistema de presión 300a, configurado especialmente para proporcionar uno o más del primer líquido 11 y el segundo líquido 21 bajo presión a la primera celda 100 y la segunda celda 200, respectivamente. Además, otro sistema de presión 300b puede configurarse para controlar la presión del almacenamiento para el

primer gas 12. No obstante, otro sistema de presión 300c puede configurarse para controlar una presión del almacenamiento para el segundo gas 22. Además, el sistema de presión 300 puede configurarse para controlar la presión en la primera celda 100 y/o la segunda celda 200. Para tal fin, el sistema de presión puede incluir una o más bombas, una o más válvulas, etc.

5 No obstante, el aparato en esta realización también comprende una unidad de control de carga 400 configurada para recibir energía eléctrica desde una fuente de energía eléctrica externa (referencia 910, véase más abajo) y configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional 2 durante al menos parte de un tiempo de carga con una diferencia potencial entre el primer electrodo de celda 120 y el segundo electrodo de celda 220, especialmente de más de 1,37 V durante la primera carga de la batería y mayor de 1,48 V y hasta 2,0 V durante la electrólisis cuando la batería ya está completamente cargada.

15 También se muestra esquemáticamente una unidad de primer conector 510 para acoplar funcionalmente un dispositivo 930 para ser alimentado eléctricamente y la conexión eléctrica 51,52, así como una unidad de segundo conector 520 para conectar funcionalmente un dispositivo que se proporcionará con uno o más del primer gas de celda 12 y el segundo gas de celda 22 con dicho sistema de almacenamiento 70. Por tanto, de hecho, se representan dos segundos conectores 520, un primer segundo conector 520a, conectado funcionalmente con el primer almacenamiento 70a y un segundo conector 520b, conectado funcionalmente con el segundo almacenamiento 70b.

20 El aparato puede ser controlado por un sistema de control 80, que puede configurarse especialmente para controlar al menos uno del sistema de control de líquido acuoso 60, el sistema de almacenamiento 70, el sistema de presión 300 y la unidad de control de carga 400, y especialmente todos estos.

25 La figura 1b también representa esquemáticamente una realización de un sistema de energía 5 que comprende el aparato de energía 1 y una fuente de energía externa 910, en este caso, a modo de ejemplo, que comprende una turbina eólica y una fuente de generación de electricidad fotovoltaica. El aparato 1 o sistema de energía 5 puede usarse para proporcionar uno o más de energía eléctrica, hidrógeno (H_2) al dispositivo 930, tal como un vehículo motorizado que comprende un motor que deriva su energía de propulsión de una o más de una fuente de hidrógeno y una fuente de energía eléctrica. Como alternativa, o adicionalmente, el aparato 1 o el sistema de energía 5 pueden ser utilizados por un objeto industrial 940, que comprende dicho dispositivo 930. En este caso, a modo de ejemplo, el objeto industrial usa O_2 , por ejemplo, para un proceso químico. Por lo tanto, por supuesto alternativa o adicionalmente, el primer almacenamiento 70a también puede estar funcionalmente acoplado a una red de gas; asimismo, el segundo almacenamiento 70b puede estar acoplado funcionalmente a una red de gas.

35 La figura 1b también indica un sistema de retorno para líquido acuoso (véase también más arriba).

40 Las figuras 1c-1d representan esquemáticamente realizaciones en las que el aparato 1 comprende una pluralidad de unidades funcionales 2, ya sea en paralelo (1c) o en serie (1d). También se pueden aplicar combinaciones de disposiciones paralelas y en serie. Con referencia a la figura 1c, en donde las unidades 2 están configuradas en paralelo, las unidades 2 pueden configurarse en un baño único que comprende el electrolito (es decir, agua que comprende especialmente KOH), por tanto sin un separador 4. Con referencia a la figura 1d, en donde las unidades 2 están configuradas en serie, puede ser necesario introducir un separador 4. Este separador 4 puede comprender, por ejemplo, una placa bipolar, como una placa bipolar recubierta de níquel. El electrolito puede contener, por ejemplo, al menos KOH 5M, tal como aproximadamente KOH 6M. Aunque los separadores 30 pueden separar la primera celda 100 y la segunda celda 200, en realizaciones, el electrolito puede fluir desde la primera celda a la segunda celda, o viceversa, o desde una primera celda de una primera unidad funcional a una segunda celda de una segunda unidad funcional, o viceversa, etc.

50 Una ventaja de organizar las unidades 2 en serie es que la aplicación de las conexiones eléctricas es mucho más fácil. Por ejemplo, cuando se utilizan placas bipolares configuradas entre unidades, uno solo puede necesitar una primera conexión eléctrica 51 con un primer electrodo de celda (no representado) de la primera celda 100 de una primera unidad 2, y una segunda conexión eléctrica 52 con un segundo electrodo de celda (no representado) de la segunda celda 100 de una última unidad 2. La corriente puede viajar a través de una placa bipolar 4 desde una (electrodo de una) unidad 2 a otra (electrodo de otra) unidad 2 (véase la flecha a través de la placa bipolar 4). Una ventaja adicional de la disposición en serie es que la gestión de la batería puede ser más fácil que en el caso de en paralelo, ya que proporcionar carga más allá de la capacidad total de una de las celdas da como resultado la generación (deseada) de H_2 algo antes que en las otras celdas, sin efectos adversos. Descarga más allá de la capacidad total de una celda individual, la caída de voltaje se puede monitorear para que no baje de 1,1 V por celda individual y también O_2 puede estar disponible para la reducción del electrolito en el electrodo a base de Ni, por ejemplo, insertando O_2 desde la entrada de agua de fondo de la celda, burbujeando y difundiendo en el electrodo. El O_2 puede ser producido y almacenado durante los períodos de carga anteriores del dispositivo.

65 La pluralidad de unidades funcionales se puede configurar como pilas. Especialmente en referencia a la pila en serie, se puede proporcionar una construcción que comprenda $[ABACADAE]_n$, en donde A se refiere a una hoja de distribución de electrolito y gas disuelto (tal como propileno poroso conformado), B se refiere al primer electrodo o al

segundo electrodo, C se refiere a una placa bipolar, como una placa bipolar recubierta de Ni, D se refiere al segundo o primer electrodo (con B≠D), E se refiere a una membrana de separación de gases, y n se refiere a un número entero de 1 o mayor. Téngase en cuenta que igualmente bien la pila se puede definir como [CADA EABA]_n o [ADAEABAC]_n, etc. Toda la pila puede estar contenida en una contención de presión.

5 La figura 1e representa esquemáticamente una realización de un sistema de energía 5, con una red eléctrica 3, que puede proporcionar electricidad variable y/o demandar electricidad. La electricidad puede ser almacenada, indicado con e y también uno o más de H₂ y O₂ puede ser almacenado, especialmente al menos H₂. Esto puede ser consumido por, por ejemplo, un objeto industrial 940, que puede usar especialmente H₂. Además, esto puede ser usado, por ejemplo, por un dispositivo 930, como un vehículo motorizado, configurado para ser alimentado por uno o más de H₂ y electricidad. Por supuesto, uno o más de H₂ y O₂ también se puede transportar a través de una red (de gas).

15 Si se desea, parte del O₂ también puede reintroducirse en la unidad funcional (durante la descarga) (en la segunda celda).

PARTE EXPERIMENTAL

20 Se construyeron tres unidades funcionales. Estas consistieron en 4 electrodos basados en Ni(OH)₂ conectados eléctricamente paralelos entre sí como el polo positivo, también con conexión eléctrica paralela de 3 electrodos basados en Fe(OH)₂ entre los 4 electrodos de Ni como el polo negativo. Cada electrodo está hecho con el material activo en depósitos de acero niquelado con pequeñas perforaciones para permitir la entrada de electrolitos y la liberación de gas. El área superficial es de 30 mm x 100 mm, y el grosor completo del electrodo de 3 mm. Entre los electrodos de Ni y Fe, el separador de Zirfon está presente para separar los gases producidos y separar eléctricamente los electrodos. El aislamiento eléctrico de los contactos se realiza con piezas de polietileno.

Los resultados obtenidos fueron casi idénticos para cada una de estas tres unidades funcionales. Lo siguiente se realizó en un electrolizador-batería con capacidad de batería de ~ 13Ah:

- 30 • Potencial durante la carga de la batería de 13Ah ~ en su mayoría alrededor de 1,52 V (sobrepotencial 1,52 - 1,37 = 0,15 V, eficiencia ~ 1,37/1,52 = 0,90)
- Potencial durante la descarga de 13Ah: -casi alrededor de 1,2 V (sobrepotencial 1,37 - 1,2 = 0,17 V, eficiencia - 1,2/1,37 = 0,88)
- Eficiencia de la parte de la batería = 0,90 x 0,88 = 0,79.
- 35 • Potencial durante una producción de H₂ 10 Ah: 1,65 V (sobrepotencial 1,65 - 1,48 = 0,17 V, eficiencia -0,90)
- Eficiencia general: (13Ahx1,2 + 10Ahx1,48) / (13Ahx 1,52V + 10Ah x 1,65V) = 0,838
- (suponiendo que el H₂ almacenado tiene su HHV completo = 1,48 eV/átomo de H)

40 Como separador, se utilizó Zirfon Perl UTP 500 (Agfa). Las características de Zirfon Perl UTP 500 son: Permanentemente hidrófilo por partículas de óxido de metal incorporadas, perfectamente humectable en agua y electrolitos más comunes; No se necesita hidrofiliación por tensioactivos; Muchos grupos OH a pH alcalino debido al carácter anfótero de ZrO₂; Dimensionalmente estable (sin efectos de contracción); Muy robusto (reforzado con un tejido); Estable en alcalino fuerte (KOH hasta 6M) y hasta 110 °C; Baja resistencia iónica, permite la electrólisis a altas densidades de corriente; 0,3Ω.cm² (a 30 °C, en KOH al 30 % en peso); La resistencia a la presión del gas puede ser de hasta 200 bares cuando se llena con electrolito; Estructura simétrica de poros internos; Porosidad 50 ± 10 %; Doble seguridad por doble capa de piel; Tamaño de poro 0,15 ± 0,05 μm; y grosor 500 ± 50 μm.

50 La cantidad de hidrógeno (y oxígeno) producida se suma al peso total de agua perdida durante la producción de H₂: esto indica que no se detectan otras reacciones secundarias.

La figura 2a muestra cinco ciclos representativos para usar el electrolizador-batería híbrida. La curva C/DC, por sus siglas en inglés, indica la corriente de carga y descarga (valores absolutos) (curva I, línea continua); La curva en V (líneas discontinuas) muestra el voltaje resultante. Se puede observar lo siguiente (de izquierda a derecha): primeras ~ 4 horas: la corriente aplicada de 2,5 A se inserta en el dispositivo a un voltaje entre ~ 1,54 y 1,65 V, dando como resultado la carga mayoritaria de los electrodos de la batería, Las mediciones muestran que solo hay -10 % de la corriente convertida en producción de hidrógeno durante este tiempo. Desde la hora -4-8 hay producción de hidrógeno mientras que el voltaje aumenta a < 1,75 V. Posteriormente, la corriente se invierte a un nivel de 1 A, dando como resultado en la descarga de la batería a voltajes entre -1,4 y -1,15 V. Posteriormente, cuatro ciclos muestran la estabilidad del dispositivo y patrones idénticos. En el eje y izquierdo, se indica el voltaje en voltios; en el eje y derecho, se indica la corriente en amperios.

65 La figura 2b muestra la capacidad de descarga de la batería de Ni-Fe y la eficiencia coulombiana (en una escala de 0-1, o de hecho 0,4-0,9) para tres celdas de electrolizador-batería de Ni-Fe diferentes durante diferentes tipos de ciclos, con diferentes proporciones de almacenamiento de batería a batería total + almacenamiento de energía de hidrógeno. La eficiencia general es la relación de la energía de descarga de la batería en Wh más el valor de calefacción más alto (HHV) del gas hidrógeno producido dividido por Wh insertado en la batería. La eficiencia de la

batería considera solo la salida eléctrica en Wh de la batería dividida por el Wh total insertado eléctricamente en el dispositivo.

5 La eficiencia general se define como la energía en el valor de calefacción más alto del hidrógeno generado más la energía eléctrica almacenada en la batería dividido por la entrada total de energía eléctrica. La eficiencia de la batería se calcula a partir del potencial de salida eléctrica promedio de la capacidad reversible de la batería dividido por el potencial de entrada promedio a partir del estado descargado (incluida la generación de hidrógeno). Sorprendentemente, la eficiencia general alcanza $> 80 \%$, que es más alta que la batería de Ni-Fe sola alcanza ($\sim 70 \%$) porque ahora se capturan las pérdidas de hidrógeno durante la carga de la batería. La eficiencia de un solo
10 electrolizador alcalino también es de aproximadamente $65-70 \%$, así que en este caso también se encuentra un beneficio en una mayor eficiencia de electrólisis (debido a los potenciales más bajos requeridos en el electrolizador-batería). Las indicaciones C1O, C2O y C3O indican los resultados generales de eficiencia de celda para las celdas 1-3; las indicaciones C1B, C2B y C3B indican la eficiencia de la batería para las tres celdas diferentes.

15 Durante los ciclos 33-38, solo se produjo una baja cantidad de gas; es decir, en total menos carga de entrada, y una fracción relativamente grande de la carga, por lo tanto, se almacenó en la batería. Durante los ciclos 61-67, la temperatura es de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, ahí, se encuentra una mayor eficiencia general. Cinco ciclos a partir de entonces, la temperatura es de $35 \text{ }^\circ\text{C}$, y 8 ciclos a partir de entonces, la temperatura es de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Para ciclos con una eficiencia de batería indicada como aproximadamente 20% , la batería estaba completamente cargada y además cuatro veces
20 más H_2 fue producido del que hay capacidad en la batería.

Los sobrepotenciales para la producción de hidrógeno y oxígeno se determinaron a diferentes corrientes aplicadas por el electrolizador-batería, después de que la capacidad de la batería se haya alcanzado por completo. Para corrientes entre $0,1 \text{ A}$ y 4 A en las celdas de prueba hay una relación lineal entre el Voltaje requerido y el \log^{10} de la
25 corriente. La pendiente corresponde a aproximadamente 155 mV por década en aumento de corriente a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Se obtuvieron sobrepotenciales más bajos a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ debido a resistencias internas más bajas y cinética más rápida, esto corresponde a un aumento adicional de la eficiencia general a $\sim 86 \%$.

30 Se realizaron muchos más ciclos en tres celdas diferentes, con diferentes velocidades de carga, cantidades totales de corriente y también con cambio de carga y descarga cada 15 minutos. Las eficiencias globales se mantuvieron altas por encima del 81% también durante la conmutación, y de hecho debido a que el exceso de potencial de carga y descarga de la funcionalidad de la batería era menor (posiblemente debido a la disminución de los gradientes en concentración de OH^- en el electrolito) la eficiencia aumentó ligeramente durante la conmutación.

35 La figura 3a muestra varios ciclos que muestran los voltajes de las celdas durante una carga de 20 Ah más la generación de hidrógeno (con corriente de $2,5 \text{ A}$, líneas grises) y una descarga de $\sim 12,6 \text{ Ah}$ (corriente de 1 A) realizada a $18 \text{ }^\circ\text{C}$. En el mismo gráfico también se muestran los ciclos realizados a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ con carga de 16 Ah más generación de hidrógeno (corriente $2,0 \text{ A}$) y descarga de $-12,6 \text{ A}$ (corriente $1,0 \text{ A}$).

40 La figura 3b muestra una prueba con cargas de carga que varían rápidamente: inserción pulsada de carga con una corriente de $3,5 \text{ A}$, alternada con 1 A de descarga, durante 15 minutos. Carga total insertada: 25 Ah . Posteriormente, se obtiene una descarga completa a 1 A que administra $14,4 \text{ Ah}$ durante aproximadamente 15 minutos. La diferencia se convierte casi por completo en hidrógeno (y oxígeno). Téngase en cuenta que los voltajes de descarga durante los pulsos cortos permanecen relativamente altos en comparación con la descarga continua posterior; esto indica
45 que tal conmutación es posible con alta eficiencia eléctrica para carga y descarga, mientras que todavía llena la capacidad de la batería y genera hidrógeno. (corrientes indicadas con la línea discontinua, los voltajes se indican con P (pulsado: 15 minutos: 4 A carga + H_2 ; 1 A descarga); C indica la descarga continua a 1 A . Por lo tanto, el aparato puede cargarse y descargarse intermitentemente con períodos de carga/descarga que se alternan rápidamente. Esto también puede implicar que la toma de corriente o el suministro de corriente a una red se puede hacer muy rápido
50 cuando se solicite. Dichas capacidades de conmutación también se probaron con una carga de 4 A , pulsos de descarga de 2 A para estos dispositivos.

La figura 3c muestra los voltajes de celda (V_c) de una celda de electrolizador-batería cargado durante la generación de hidrógeno a diferentes corrientes aplicadas y a 18 y $40 \text{ }^\circ\text{C}$. A la temperatura más alta, los potenciales necesarios para mantener la corriente son más bajos, indicando sobrepotenciales más bajos y mayor eficiencia para la
55 generación de H_2 . El potencial termoneutral para la división del agua es $1,48 \text{ V}$; a 4 A y $40 \text{ }^\circ\text{C}$, se puede obtener una eficiencia electrolítica de $1,48/1,68 = 0,96$.

La figura 3d muestra la eficiencia energética (EE) definida como la energía total (TT) almacenada en el gas hidrógeno y en la batería dividido por la entrada de energía eléctrica total de una sola celda de $\sim 10 \text{ Ah}$. Cada ciclo (C) se realizó con potenciales de carga/generación de hidrógeno por debajo de $1,75 \text{ V}$, y descargas de hasta $1,1 \text{ V}$. Las diferencias son el resultado de diferentes niveles de carga de la batería en comparación con la producción de hidrógeno. (más: eficiencia total, cuadrado: contribución de la batería a la energía almacenada, círculo: contribución de hidrógeno). La referencia T indica la contribución total. Los cuadrados indican la contribución de la batería (BC por sus siglas en inglés) y los círculos indican la contribución de H_2 (HC por sus siglas en inglés).
65

Por lo tanto, la invención proporciona almacenamiento de electricidad con una batería alcalina de Ni-Fe integrada y un electrolizador (dispositivo "Battolyser"). Los inventores han desarrollado un electrolizador-batería de níquel-hierro integrado (dispositivo "Battolyser") que combina la durabilidad de las baterías de Ni-Fe y la electrólisis alcalina, mientras que su integración conduce a una mayor eficiencia. Cuando se cargan, los electrodos de la batería que consisten en NiOOH nanoestructurado y Fe reducido actúan como catalizadores eficientes de evolución de oxígeno e hidrógeno respectivamente, permitiendo la inserción de corriente sin degradación mucho más allá de la capacidad de la batería. Asimismo, sus resultados demuestran una notable alta eficiencia constante y capacidades rápidas de conmutación de corriente en el dispositivo integrado. Anticipamos que el resultado será un punto de partida para una solución eficiente y robusta de almacenamiento de energía a escala de red con un dispositivo intrínsecamente flexible, de bajo coste, basado en elemento abundante, que tiene una aplicabilidad casi a tiempo completo: como productor ilimitado de almacenamiento de energía conmutable y combustible de hidrógeno y materia prima.

En un futuro de energía renovable, volúmenes diarios similares de almacenamiento de electricidad en baterías³ y en la producción de combustibles de hidrógeno pueden requerirse para obtener un almacenamiento de energía adecuado tanto en escalas de tiempo diarias como estacionales. Los inventores muestran en este caso que la integración de la batería de Ni-Fe y el electrolizador alcalino conduce a un concepto de dispositivo como se muestra en la figura 1. La variación a corto plazo de la energía renovable se estabiliza utilizando la batería, mientras que la producción de hidrógeno permite el almacenamiento de energía a largo plazo y el "greening" (incorporación de elementos ecológicos) de procesos químicos como el proceso de Haber-Bosch (NH₃ de N₂ y H₂), Sabatier (CH₄ de H₂ y CO₂) y Fischer-Tropsch (alcanos de CO/CO₂ y H₂).

Primero, el dispositivo "Battolyser" integrado se basa en la batería de Ni-Fe presentada por Jungner y Edison. La batería de Ni-Fe es conocida por su robustez durante descargas intensas y sobrecargas, y su extrema longevidad. La batería tiene un electrodo negativo en el que Fe(OH)₂ se reduce a Fe con carga: Fe(OH)₂ + 2 e⁻ → Fe + 2OH⁻ (-0,877 V vs SHE), considerando solo la meseta de descarga de Fe/Fe²⁺. El electrodo positivo contiene Ni(OH)₂ que al cargar libera un protón: Ni(OH)₂ + OH⁻ → NiOOH + H₂O + e⁻ (+0,49V vs SHE). El potencial de circuito abierto (OCV por sus siglas en inglés) de la batería es 1,37 V, que es más alto que el potencial mínimo requerido para separar el agua del electrolito acuoso. Las baterías de Ni-Fe son conocidas por su eficiencia energética relativamente baja (~50-70 %)^{7,5}, sus capacidades de velocidad de carga limitada y un potencial de mercado históricamente reducido como resultado de ello. En el dispositivo "Battolyser", sin embargo, el hidrógeno se convierte en un producto de funcionamiento regular que mejora la eficiencia energética y permite que se puedan usar velocidades de carga más altas con sobrepotenciales más altos y una evolución de gas asociada (más alta).

En segundo lugar, el battolyser está basado en electrolizadores alcalinos; tecnologías maduras a escala industrial para la generación de hidrógeno y oxígeno con una eficiencia típica del 71 % que se calcula a partir del mayor valor de calefacción (HHV) del hidrógeno producido dividido por la energía eléctrica aplicada. En el electrodo positivo se produce la generación de oxígeno: 4OH⁻ → O₂ (g) + 2H₂O + 4e⁻ (1,23 -0,059 x pH vs SHE) y en la generación de hidrógeno del electrodo negativo: 2H₂O + 2e⁻ → H₂ (g) + 2OH⁻ (0,00 - 0,059 x pH vs SHE). Los principales componentes activos son un electrodo positivo a base de metal Ni, un electrodo negativo de Ni (o Ni recubierto de Fe) y un separador de gas o diafragma con electrolito alcalino en el medio. El diafragma separa el hidrógeno del oxígeno mientras transmite los iones OH⁻ entre los electrodos. En el electrolizador normal, la producción de hidrógeno a corrientes de 400 mA/cm² de superficie del electrodo y las temperaturas típicas de 65-150 °C son necesarias y los metales preciosos como Pt o Pt-Ru pueden incorporarse en el electrodo negativo para alcanzar niveles de producción y eficiencia suficientemente altos. El diafragma puede ser un compuesto de polímero cerámico, mientras que el electrolito es nuevamente una solución de KOH fuertemente alcalina.

En el dispositivo "Battolyser" se explora por primera vez la clara sinergia de las opciones de materiales de los electrodos duraderos de batería de Ni-Fe y el electrolizador alcalino. Para la separación de hidrógeno y oxígeno, el dispositivo "Battolyser" tiene un diafragma comercial como el utilizado en electrolizadores alcalinos, que es conocido por su baja resistencia para el transporte iónico y su estabilidad hasta 110 °C (Zirfon-Perl-UTP500). El dispositivo "Battolyser" funciona cerca de la temperatura ambiente y con corrientes que coinciden con la masa activa de la batería y el área superficial, alcanzando hasta 20 mA/cm². Estas mismas corrientes moderadas dividen el agua eficientemente en estados de carga más altos, sin catalizadores de metales preciosos y cerca de la TA. Las condiciones moderadas significarán una vida útil prolongada para todos los componentes.

Por lo tanto, en realizaciones durante la carga, los electrodos de Ni-Fe almacenan electricidad de la fuente de electricidad, Convertir los materiales del electrodo (Fe(OH)₂+ 2e⁻ → Fe + 2OH⁻) y Ni(OH)₂+ OH⁻ → NiOOH + H₂O + e⁻, y cuando se cargan generan hidrógeno (2H₂O + 2e⁻ → H₂ (g) + 2OH⁻) y oxígeno (4OH⁻ → O₂(g) + 2H₂O + 4e⁻) dividiendo el agua. El diafragma transmite OH⁻ y separa O₂ y H₂. El dispositivo "Battolyser" puede aplicarse como absorbedor y fuente para estabilizar la red eléctrica, para suministrar electricidad así como H₂ como combustible, y para H₂ como materia prima química.

En la figura 4 se muestra la capacidad de almacenamiento flexible proporcionada por el dispositivo "Battolyser" para ciclos con inserción de carga creciente. De hecho, la duración creciente de la inserción de corriente eléctrica conduce a una carga de electrodo de batería cada vez mayor, y cuando está completamente cargada, un aumento de la producción de gas electrolítico. El período de inserción de carga es cada vez seguido de una descarga

- completa de los electrodos de la batería, mostrando la reversibilidad de la batería después de una carga prolongada y división del agua. La evolución de hidrógeno comienza inmediatamente a velocidades pequeñas, mientras que no se detecta evolución de oxígeno hasta la inserción de carga de 0,25 C (C es la capacidad de descarga de batería reversible nominal de 10Ah). Se puede observar además que la evolución del oxígeno alcanza y supera la evolución del hidrógeno a 0,75 C. En general, se produce la evolución de gas estequiométrico. Durante la descarga se observa una rápida disminución de la evolución de gas a cero. Curiosamente, la evolución de gas no es constante durante la electrólisis. Atribuimos esto al aumento de la temperatura del dispositivo que promueve la electrólisis y la autodescarga, ambos conducen a un mayor rendimiento de gas (y una capacidad de descarga reducida).
- 10 Diseñamos una serie de pruebas para simular varias situaciones de la vida real con (des)carga parcial y total, cambio rápido, sobrecarga continua, así como a toda hora los ciclos de reloj durante meses (). Se muestran los resultados en la figura 5. La capacidad de la batería no se ve afectada por los muchos ciclos que incluyen sobrecargas de hasta 6 veces la capacidad nominal, ni por las descargas profundas al final de cada ciclo. Esto muestra la naturaleza muy robusta del dispositivo. Los experimentos se realizaron en tres celdas separadas y
- 15 demostraron ser completamente reproducibles entre las celdas. Durante el período de prueba de 10 meses, la celda consumió 823,4 g de agua, donde se esperan 795,2 g (96,6 %) debido a la electrólisis, el resto se pierde por evaporación del agua a través de las válvulas de escape junto con la liberación de gas. Otras reacciones secundarias que conducen a una mayor pérdida de peso no se observan en el análisis de gases traza. Las celdas aún funcionan con el electrolito inicial, solo se agregó agua, así que no tuvo lugar la renovación del electrolito.
- 20 El hallazgo notable en la Figura 5 (medio (II)) es la estabilidad general de la eficiencia energética (energía almacenada en la batería más hidrógeno dividida por la entrada de energía, véase abajo) al 80-90 % en muchos tipos diferentes de ciclos, y también la estabilidad de las capacidades de descarga reversible de la batería. Este hallazgo está en línea con la sólida trayectoria de las baterías de Ni-Fe y los electrolizadores alcalinos, pero nunca se ha informado de un electrolizador-batería integrado que sepamos.
- 25 El potencial de electrólisis en función de la corriente y la temperatura se muestra en la figura 6. Las temperaturas más altas conducen a una menor resistencia iónica y potencial, aumentando la eficiencia. El potencial aumenta aproximadamente 140 mV para un factor 10 de corriente más alta; este es un aumento similar al observado para electrolizadores alcalinos avanzados a baja densidad de corriente de ~ 20 mA/cm². Los inventores limitaron la temperatura de prueba a 40 °C evitando posibles problemas de estabilidad a largo plazo reducidos del electrodo de hierro. En las corrientes más bajas, se alcanzan potenciales por debajo del potencial termoneutral de 1,48 V, pero por encima del potencial de circuito abierto de 1,37 V de la batería de Ni-Fe.
- 30 Como una prueba adicional del funcionamiento del dispositivo "Battolyser", los inventores aplicaron varios ciclos de carga y descarga que cambian rápidamente (figura 6a y 7). Dicha prueba puede imitar la aplicación como una batería de rasurado de pico y un electrolizador que experimenta una entrada variable de electricidad renovable (carga/pico de electrólisis) interespaciada con la demanda de electricidad cuando la electricidad renovable tiene escasez (pico de descarga). Como se puede ver en la figura 6a, las funcionalidades de producción de batería y gas de la celda siguen los cambios de corriente aplicados y las reversiones directamente sin demora, que es una ventaja en comparación con, por ejemplo, electrolizadores convencionales. Lo más notable es que los potenciales promedio durante la carga y descarga se acercan, lo que significa una mayor eficiencia eléctrica $\eta_{\text{batería}}$ durante estas corrientes que varían rápidamente; es decir, sin efectos adversos de cambio, sino más bien un efecto positivo.
- 35 Los hallazgos de durabilidad y flexibilidad son notables ya que otros tipos de baterías se destruirán rápidamente por sobrecarga y/o descarga profunda. Las baterías de iones de litio sufren descomposición de electrolitos durante la sobrecarga, mientras que las baterías de níquel-metal hidruro y ácido de plomo sufren principalmente efectos perjudiciales de corrosión durante la sobrecarga y la descarga profunda. La notable estabilidad estará relacionada con el hecho de que los electrodos basados en Ni y Fe están funcionando entre las fases termodinámicamente estables en sus diagramas Pourbaix. Aparentemente, durante el modo de electrólisis en el electrodo negativo, solo se puede reducir el agua a H₂ o reactivar los óxidos de hierro (cuando se forman durante la descarga profunda) para convertirse en Fe, mientras que en el electrodo positivo cualquier Ni(OH)₂ que se oxida a NiOOH o se sobrecarga a γ -NiOOH volverá fácilmente a Ni(OH)₂ durante la descarga. Dichos puntos de retorno intrínsecos estables durante la carga (Fe) o descarga (Ni(OH)₂) mejoran la estabilidad de los electrodos durante el funcionamiento de la electrólisis
- 40 45 50 55 prolongada y la descarga profunda.
- Además de los materiales y la eficiencia energética, la relevancia de una batería integrada de larga duración y un electrolizador se puede encontrar en factores económicos. El dispositivo "Battolyser" integrado se ajusta al orden de mérito del uso de electricidad renovable: 1° usándolo directamente, 2° almacenando el excedente en baterías eficientes por poco tiempo, y 3^{er} almacenándolo durante más tiempo en combustibles de hidrógeno a expensas de las pérdidas de conversión al generar electricidad posteriormente. El dispositivo "Battolyser" integrado combina los 2° y 3^{er} pasos en el orden de mérito y de esa manera tiene como ventaja que alcanza factores de alta capacidad y eficiencia, almacenando en la batería, produciendo gas o suministrando electricidad.
- 60 65 En un ejemplo, se fabricó un electrolizador-batería integrado o dispositivo "Battolyser". Los electrodos se separan entre sí utilizando membranas de última generación (Zirfon de Agfa; ref. Agfa Specialty Products (www.agfa.com);

Vermeiren, P., Moreels, J.P., Claes, A. y Beckers, H. Electrode diaphragm electrode assembly for alkaline water electrolyzers. International Journal of Hydrogen Energy 34, 9305-9315 (2009)) que tienen una baja resistencia iónica en el régimen de densidad de corriente que se utiliza, conduciendo a un sobrepotencial adicional de 20-30 mV entre los electrodos. La densidad de corriente limitada probablemente también significa una vida útil prolongada de las membranas, que está sometida a más pruebas.

Los inventores realizaron experimentos intensivos de inserción y extracción de carga, véase la figura 7. La inserción de carga de corriente constante a 6 veces la capacidad de la batería a diferentes velocidades muestra un potencial de electrólisis estable (figura 7a). El ciclo del electrodo cargado indica la estabilidad de la celda y la reproducibilidad de los subciclos (figura 7b). Los patrones de carga y descarga que varían rápidamente son una prueba que imita la aplicación como una batería de rasurado de pico y un electrolizador que experimenta una entrada variable de electricidad renovable (carga/pico de electrólisis) intercalada con la demanda de electricidad cuando la electricidad renovable está ausente (pico de descarga). Como se puede ver en la figura 7c, la funcionalidad de la batería de la celda sigue las corrientes aplicadas directamente sin demora, que es un activo en comparación con, por ejemplo, electrolizadores convencionales. El dispositivo "Battolyser" actúa como un absorbedor de batería que responde instantáneamente y como una fuente de corriente, mientras genera gas durante la inserción de carga. El voltaje de inserción de carga está limitado por la electrólisis como se esperaba, pero el potencial de descarga se vuelve más alto con duraciones de descarga más cortas; Hasta aproximadamente una ganancia de 0,25 V está presente entre las descargas más cortas y la descarga continua prolongada. Por ejemplo, en el recuadro de la Figura 7c, la inserción de corriente ocurre a 1,7 V mientras que la extracción ocurre a ~ 1,55 V. Esto corresponde a una eficiencia de ~ 91 % durante estos cortos períodos de carga/descarga, que es claramente favorable, por ejemplo, para fines de funcionamiento de la red. También se probó la conmutación rápida continua con 1000 ciclos cortos (figura 7d). Todos estos experimentos están incluidos en la figura 6 y no tienen efectos perjudiciales sobre el rendimiento del dispositivo. Como un ciclo se cuenta desde la descarga completa hasta la descarga completa con varios programas de (sobre/des)carga completa o parcial entre la capacidad de descarga del ciclo, puede exceder la capacidad normal de descarga de la batería. La eficiencia energética η_{total} para cada carga y electrólisis y el ciclo de descarga posterior se calcula a partir de las ecuaciones:

$$\eta_{total} = \eta_{batería} + \eta_{electrolizador}$$

$$\eta_{batería} = \frac{\int_{t_c}^{t_c+t_{dc}} V_c I_c dt}{\int_0^{t_c} V_c I_c dt};$$

$$\eta_{electrolizador} = \frac{\int_{t_c}^{t_c+t_{dc}} V_{dc} I_{dc} dt}{\int_0^{t_c} V_c I_c dt};$$

V_c , I_c son el voltaje y la corriente de la celda aplicada durante el ciclo de carga y electrólisis con duración t_c , V_{dc} y I_{dc} son el voltaje y la corriente de descarga durante el tiempo de descarga t_{dc} , I_{el} la corriente para la electrólisis (y la autodescarga de la batería inducida por la evolución del hidrógeno) con un rendimiento energético correspondiente al potencial termoneutral H_{el} . El H_{el} es igual a 1,48 V a TA mientras que $2eH_{el}$ es igual al mayor valor de calefacción del hidrógeno de -286 kJ/mol H_2 . I_{el} resulta de la diferencia entre la corriente total insertada en el electrolizador-batería y la corriente integrada posterior durante la descarga:

$$\int_0^{t_c} I_c dt = \int_0^{t_c+t_{dc}} I_{el} dt + \int_{t_c}^{t_c+t_{dc}} I_{dc} dt = C_{el} + C_{dc}$$

Téngase en cuenta que el rendimiento de la electrólisis también incluye la producción de gas durante la (auto)descarga (si la hay). La autodescarga es relevante ya que se puede observar en la Figura 4a que durante los períodos que no hay corriente alrededor de las 14 h del tiempo de prueba, o los cortos períodos de espera entre 15 y 21 horas, hay algo de producción de gas H_2 y O_2 visible. Como no hay corriente en ejecución y H_2 y O_2 detectaron las posibles reacciones de autodescarga serán $Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2 (g)$ en el electrodo de Fe y $2NiOOH + H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 (g)$ en el electrodo de Ni. Dicha autodescarga produce gas en los canales separados del dispositivo "Battolyser" en los que se puede usar el contenido de energía, es decir, no se pierde como en una batería. Estas reacciones de autodescarga también pueden desempeñar un papel (menor) en la realización observada de la división estequiométrica general del agua ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$) durante los cientos de ciclos de inserción de carga, retirada y electrólisis. En la Figura 5 se muestran los resultados de diferentes ciclos con la batería, electrolizador y eficiencias totales, así como la carga insertada en la carga de la batería y la electrólisis $C_{dc, el}$ dividido por la capacidad nominal de descarga de la batería. La cantidad de agua agregada coincide estrechamente con la cantidad esperada para la división general del agua.

Los canales separados de hidrógeno y oxígeno se analizaron durante el funcionamiento utilizando un sistema de análisis de gases cuantitativo calibrado con un espectrómetro de masas cuadrupolar Hiden serie 3F-PIC sensible para la detección. Apenas hay O_2 detectable en el canal de hidrógeno, mientras que hay una pequeña cantidad de H_2 detectado en el canal de O_2 . Esto se observa más comúnmente en electrolizadores. En vista de la baja

resistencia iónica de la membrana, se puede proporcionar un grosor adicional para aumentar aún más la calidad de separación de gases cuando sea necesario.

5 En una realización, después de cargar el aparato ("batería") y producir el hierro reducido en el electrodo negativo, el líquido acuoso, especialmente al menos el líquido acuoso en la primera celda, puede ser al menos en parte, incluso más especialmente sustancialmente eliminado por completo de la unidad funcional. Esto puede evitar la autodescarga a través de las reacciones $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2(\text{g})$ en el electrodo negativo y $2\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$. Es más, la unidad funcional, especialmente la primera celda, puede llenarse con un gas inerte, como por ejemplo N_2 . Por lo tanto, en realizaciones, el sistema de control de líquido acuoso 60 también puede
10 configurarse para eliminar uno o más del primer líquido acuoso de celda 11 y el segundo líquido acuoso de celda 21 de la unidad funcional 2. Es más, el sistema de control de líquido acuoso 60 también puede configurarse para reemplazar uno o más del primer líquido acuoso de celda 11 y el segundo líquido acuoso de celda 21 de la unidad funcional 2 por un gas inerte. Es más, el sistema de control de líquido acuoso 60 también puede configurarse para reemplazar el gas inerte en una o más de la primera celda y la segunda celda de la unidad funcional 2 por el primer
15 líquido acuoso de celda 11 y el segundo líquido acuoso de celda 21, respectivamente. Tales realizaciones, en donde, por ejemplo, temporalmente el líquido acuoso de celda se retira del aparato puede ser especialmente relevante cuando el primer electrodo, especialmente el electrodo que comprende Fe, tiene una masa de Fe activa más grande (proporcional a la capacidad de almacenamiento de corriente expresada en [Ah]) que el segundo electrodo, especialmente teniendo una masa activa al menos dos veces mayor, tal como al menos 10 veces más grande, incluso al menos 50 veces más grande, como la masa activa del segundo electrodo, tal como incluso hasta
20 150 veces.

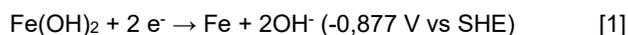
Aún en otra realización, el uno o más del primer líquido acuoso de celda 11 y el segundo líquido acuoso de celda 21 pueden comprender además un catalizador, especialmente un catalizador para generar agua a partir de H_2 y O_2 .
25 Esto puede curar el problema del cruce de gases, que no siempre se puede evitar por completo con el separador. Especialmente, el líquido acuoso 21 de la segunda celda puede comprender dicho catalizador. Un catalizador adecuado puede ser, por ejemplo, LaNi_5 o equivalentemente un material de LaNi_5 modificado como se usa en las baterías de níquel-metal hidruro como ánodo. El catalizador se puede proporcionar como partículas en un filtro en el escape del líquido o unido al diafragma (para el compartimento negativo del electrodo) o unido al diafragma de separación (cerca del electrodo positivo, pero no en contacto eléctrico).
30

Como alternativa, o adicionalmente, el separador puede incluir un separador hueco con líquido dentro. Por ejemplo, se puede proporcionar un tipo de membrana tipo sándwich entre la cual un electrolito puede fluir independientemente, quitando cualquier H_2 u O_2 cruzado. Esto también puede reducir el posible cruce de gases.
35

El dispositivo "Battolyser" necesita especialmente combinar la densidad de almacenamiento de corriente de la batería de Ni-Fe (mAh/cm^3), con la densidad de corriente del electrolizador alcalino (mA/cm^2 en la superficie del electrodo y el diafragma).
40

La densidad de almacenamiento de carga está determinada por la densidad de los materiales. La densidad de energía también depende de la diferencia potencial de las reacciones que tienen lugar en los electrodos negativo y positivo:
45

Electrodo negativo:



Electrodo positivo:



Potencial de circuito abierto = $0,49 + 0,877 = 1,37 \text{ V}$.

Debajo de la tabla se indican las densidades de almacenamiento de carga como resultado de las reacciones químicas de la batería. En la tabla, se indica $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, que es la forma termodinámicamente más estable de hidróxido de níquel. Otra estructura, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, también se puede formar (parcialmente) durante el ciclo electroquímico. Esto tiene una densidad más baja y necesita algo de espacio para la expansión (la porosidad de los electrodos prácticos lo hace posible). El grosor de los electrodos en la dirección perpendicular al separador determina la densidad de corriente por unidad de superficie del electrodo (en A/cm^2) que se requiere para
55 (des)cargar la capacidad del electrodo de la batería por unidad de superficie del electrodo (en Ah/cm^2) en un tiempo determinado.
60

	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$
Densidad [g/cm^3]	3,4	4,10

(continuación)

	Fe(OH) ₂	β-Ni(OH) ₂
Masa molar [g/mol]	89,8597	92,708
Densidad de almacenamiento de carga [C/cm ³]	7298	4268
Densidad de almacenamiento de carga [Ah/cm ³]	2,027	1,186
Grosor mínimo del electrodo* a 0,8 Ah/cm ² : [cm]	0,40	0,68
Grosor del electrodo práctico** a 0,8 Ah/cm ² : [cm]	1,1	1,8
Grosor mínimo del electrodo*** a Z Ah/cm ² : [cm]	0,40 (Z/0,8)	0,68 (Z/0,8)
Grosor práctico del electrodo a Z Ah/cm ² : [cm]	1,1 (Z/0,8)	1,8 (Z/0,8)

*800 mAh/cm² de la superficie del electrodo satisface las necesidades de la batería (una capacidad elegida de 2 h de carga con una densidad de corriente máxima de 400 mA/cm²) y necesidades de electrólisis (400 mA/cm² continuo, estado de la técnica para electrolizadores alcalinos). En un futuro con energía solar, se requiere un promedio de almacenamiento de electricidad pico de 1-2 h en la batería más electrólisis 2-3 veces más larga en el pico de potencia en verano (inserción de carga de 3-8 h en total durante el día). La descarga por la noche podría realizarse a velocidades más bajas, por ejemplo, en 6-8 h.

**Densidades de electrodos de la literatura en la práctica: 37 %, es decir, menos del máximo teórico, entonces los electrodos son porosos y se volverían más gruesos en consecuencia. Grosos para electrodos de "batería Edison antigua": 6 mm = 0,6 cm. La porosidad puede variar.

*** El valor Z indica una capacidad de carga arbitraria en [Ah]. La ecuación relaciona el grosor del electrodo. Z puede variar de 0,01 (electrodo de batería muy delgado de 10 mAh) a 4 (4000 mAh muy grueso), y puede tener un valor mayor para el Fe que para el electrodo de Ni como se discutió anteriormente.

5 Densidad de almacenamiento de energía [Wh/cm³] de una configuración básica de ánodo-cátodo-electrolito: este es el producto de las densidades de almacenamiento de carga multiplicadas por el potencial entre los electrodos. En OCV, la "densidad de energía de la batería de celda única" sería $\sim 1,37 \text{ V} \times 0,8 \text{ Ah}/(1,1 + 1,8 + 0,3 \text{ cm}^3) = 0,343 \text{ Wh/cm}^3 = 343 \text{ Wh/l}$. El $(1,1 + 1,8 + 0,3 \text{ cm}^3)$ es la suma del ánodo, cátodo y algún electrolito prácticos más grosos de diafragma. Nota: esta es una densidad de energía volumétrica muy alta para cualquier batería, gracias a la alta capacidad de almacenamiento volumétrico de las baterías alcalinas y de los electrodos de Fe y Ni en particular.

10 El término "sustancialmente" en el presente documento, como en "consiste sustancialmente", se entenderá por el experto en la materia. El término "sustancialmente" también puede incluir realizaciones con "enteramente", "completamente", "todas", etc. Por lo tanto, en realizaciones, el adjetivo también puede eliminarse sustancialmente. Cuando sea aplicable, el término "sustancialmente" también puede referirse al 90 % o más, como 95 % o más, especialmente 99 % o más, incluso más especialmente 99,5 % o más, incluyendo un 100 %. El término "comprende" incluye también realizaciones en las que el término "comprende" significa "consiste en". El término "y/o" se refiere especialmente a uno o más de los elementos mencionados antes y después de "y/o". Por ejemplo, una frase "elemento 1 y/o elemento 2" y frases similares pueden relacionarse con uno o más de los elementos 1 y 2. El término "que comprende" puede referirse en una realización a "que consiste en" pero en otra realización también puede referirse a "que contiene al menos las especies definidas y opcionalmente una o más de otras especies".

20 Asimismo, los términos primero, segundo, tercero y similares en la descripción y en las reivindicaciones, se usan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico. Ha de entenderse que los términos utilizados de este modo son intercambiables en circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención que se describen en el presente documento son capaces de funcionar en secuencias distintas de las que se describen o se ilustran en el presente documento.

25 Los dispositivos en este documento se describen entre otros durante el funcionamiento. Tal como entenderá un experto en la materia, la invención no se limita a métodos de funcionamiento o dispositivos en funcionamiento.

30 Cabe destacar que las realizaciones mencionadas anteriormente ilustran en vez de limitar la invención, y que los expertos en la materia serán capaces de diseñar muchas realizaciones alternativas sin alejarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas. En las reivindicaciones, cualquier signo de referencia colocado entre paréntesis no debería interpretarse como limitante de la reivindicación. El uso del verbo "comprender" y sus conjugaciones no excluye la presencia de elementos o pasos distintos de los establecidos en una reivindicación. La palabra "uno" o "una" que precede a un elemento no excluye la presencia de multitud de tales elementos. La invención puede implementarse por medio de hardware que comprende varios elementos distintos, y por medio de un ordenador adecuadamente programado. En la reivindicación del dispositivo que enumera varios medios, varios de estos medios pueden ser incorporados por uno y el mismo elemento de hardware. El mero hecho de que determinadas medidas se enuncien en reivindicaciones dependientes mutuamente diferentes no indica que una combinación de estas medidas no se pueda aprovechar.

40 La invención se aplica además a un dispositivo que comprende una o más de las características de caracterización descritas en la descripción y/o mostradas en los dibujos adjuntos. La invención se refiere además a un método o proceso que comprende una o más de las características de caracterización descritas en la descripción y/o mostradas en los dibujos adjuntos.

Los diversos aspectos discutidos en esta patente pueden combinarse para proporcionar ventajas adicionales. Además, el experto en la materia comprenderá que las realizaciones se pueden combinar y que también se pueden combinar más de dos realizaciones. Asimismo, algunas de las características pueden formar la base para una o más solicitudes divisionales.

5

REIVINDICACIONES

1. Un aparato de energía (1) que tiene una funcionalidad de almacenamiento de energía eléctrica y una funcionalidad de electrólisis, comprendiendo el sistema (1) una unidad funcional (2), comprendiendo la unidad funcional (2):
- una primera celda (100), que comprende un primer electrodo de celda (120) y una o más primeras aberturas de celda (110) para un primer líquido acuoso básico de celda (11) y para un primer gas de celda (12), en donde el primer electrodo (120) comprende un electrodo a base de hierro;
 - una segunda celda (200), que comprende un segundo electrodo de celda (220) y una o más segundas aberturas de celda (210) para un segundo líquido acuoso (21) básico de celda y para un segundo gas de celda (22), en donde el segundo electrodo (220) comprende un electrodo a base de níquel;
 - un separador (30), en el que la primera celda (100) y la segunda celda (200) comparten el separador (30), en donde el separador está configurado para bloquear el transporte de uno o más de O₂ y H₂ de una celda a otra mientras tiene permeabilidad para al menos uno o más iones de hidróxido (OH⁻) sodio monovalente (Na⁺), litio monovalente (Li⁺) y potasio monovalente (K⁺);
 - una primera conexión eléctrica (51) en conexión eléctrica con el primer electrodo de celda (120), y una segunda conexión eléctrica (52) en conexión eléctrica con el segundo electrodo de celda (220);
- comprendiendo el aparato de energía (1) además:
- un sistema de control de líquido acuoso (60) configurado para controlar la introducción de uno o más del primer líquido acuoso de celda (11) y el segundo líquido acuoso de celda (21) en la unidad funcional (2);
 - un sistema de almacenamiento (70) configurado para almacenar uno o más del primer gas de celda (12) y el segundo gas de celda (22) externo desde dicha unidad funcional (2);
 - un sistema de presión (300) configurado para controlar uno o más de (a) la presión del primer gas de celda (12) en la unidad funcional (2), (b) la presión del primer gas de celda (12) en el sistema de almacenamiento (70), (c) la presión del segundo gas de celda (22) en la unidad funcional (2), y (d) la presión del segundo gas de celda (22) en el sistema de almacenamiento (70);
 - una unidad de control de carga (400) configurada para recibir energía eléctrica desde una fuente de energía eléctrica externa y configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional (2) durante al menos parte de un tiempo de carga con una diferencia de potencial entre el primer electrodo de celda (120) y el segundo electrodo de celda (220) de más de 1,37 V, en donde el aparato de energía (1) está configurado para funcionar en el intervalo de 1,48 a 2,0 V cuando se produce hidrógeno;
 - una primera unidad de conector (510) para acoplar funcionalmente a un receptor para ser alimentado eléctricamente y la conexión eléctrica (51,52), y una segunda unidad de conector (520) para conectar funcionalmente un dispositivo que se proporcionará con uno o más del primer gas de celda (12) y el segundo gas de celda (22) con dicho sistema de almacenamiento (70); y
 - un sistema de control (80) configurado para controlar el sistema de control de líquido acuoso (60), el sistema de almacenamiento (70), el sistema de presión (300) y la unidad de control de carga (400).
2. El aparato de energía (1) según la reivindicación 1, en donde el primer electrodo (120) tiene una primera capacidad y en donde el segundo electrodo (220) tiene una segunda capacidad, en donde la segunda capacidad es inferior al 90 % de la primera capacidad.
3. Un aparato de energía (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la unidad de control de carga (400) configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional (2) durante al menos parte de un tiempo de carga con una diferencia de potencial entre el primer electrodo de celda (120) y el segundo electrodo de celda (220) seleccionado del intervalo de 1,6-2,0 V y a una densidad de corriente seleccionada del intervalo de 0,001-10 A/cm².
4. Un aparato de energía (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sistema de control está configurado para controlar la unidad de control de carga (400) en función de un estado de carga de la unidad funcional (2) y una disponibilidad de energía eléctrica desde la fuente de energía eléctrica externa.
5. Un aparato de energía (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende una pluralidad de unidades funcionales (2), en donde dos o más de las unidades funcionales están dispuestas en serie y/o en donde dos o más de las unidades funcionales están dispuestas paralelas.
6. Un sistema de energía (5) que comprende el aparato de energía (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes y una fuente de energía externa (910).
7. El sistema de energía (5) según la reivindicación 6, en donde la fuente de energía externa comprende una o más de una celda fotovoltaica, una turbina eólica y una turbina hidráulica.
8. El sistema de energía (5) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6-7, que comprende una

pluralidad de aparatos de energía (1) y una pluralidad de fuentes de energía externas (910) y una red eléctrica (3, en la que los aparatos de energía (1) están dispuestos alejados entre sí a lo largo de autopistas y carreteras.

5 9. Un método para almacenar energía eléctrica y uno o más de hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) con el aparato de energía (1) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-5, comprendiendo el método: proporcionar el primer líquido acuoso de celda (11), el primer líquido acuoso de celda (11) y la energía eléctrica desde una fuente de energía externa (910) a la unidad funcional (2), proporcionando así una unidad funcional cargada eléctricamente (2) y uno o más de hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) almacenado en dicho sistema de almacenamiento (70), en el que durante al menos parte de un tiempo de carga la unidad funcional se carga a una diferencia de potencial entre el primer electrodo de celda (120) y el segundo electrodo de celda (220) de más de 1,37 V, y en donde el método comprende funcionar en el intervalo de 1,48 a 2,0 V cuando se produce hidrógeno.

10 10. El método según la reivindicación 9, en donde durante al menos parte de un tiempo de carga con una diferencia de potencial entre el primer electrodo de celda (120) y el segundo electrodo de celda (220) se selecciona del intervalo de 1,6-2,0 V.

20 11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 9-10, que comprende mantener una primera presión en la primera celda (100) y una segunda presión en la segunda celda (200) a una presión de al menos 30 bares.

12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 9-11, que comprende mantener una primera presión en la primera celda (100) y una segunda presión en la segunda celda (200) a una presión de al menos 150 bares.

25 13. Uso de un aparato de energía (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-5 o el sistema de energía (5) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6-8, para proporcionar uno o más de energía eléctrica, hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) a un receptor.

30 14. Uso según la reivindicación 13, para proporcionar uno o más de energía eléctrica, hidrógeno (H₂) a un vehículo motorizado que comprende un motor que deriva su energía de propulsión desde una o más de una fuente de hidrógeno y una fuente de energía eléctrica.

15. Uso según la reivindicación 13, en donde el dispositivo (930) está compuesto por un objeto industrial (940) que está configurado para utilizar uno o más de energía eléctrica, hidrógeno y oxígeno.

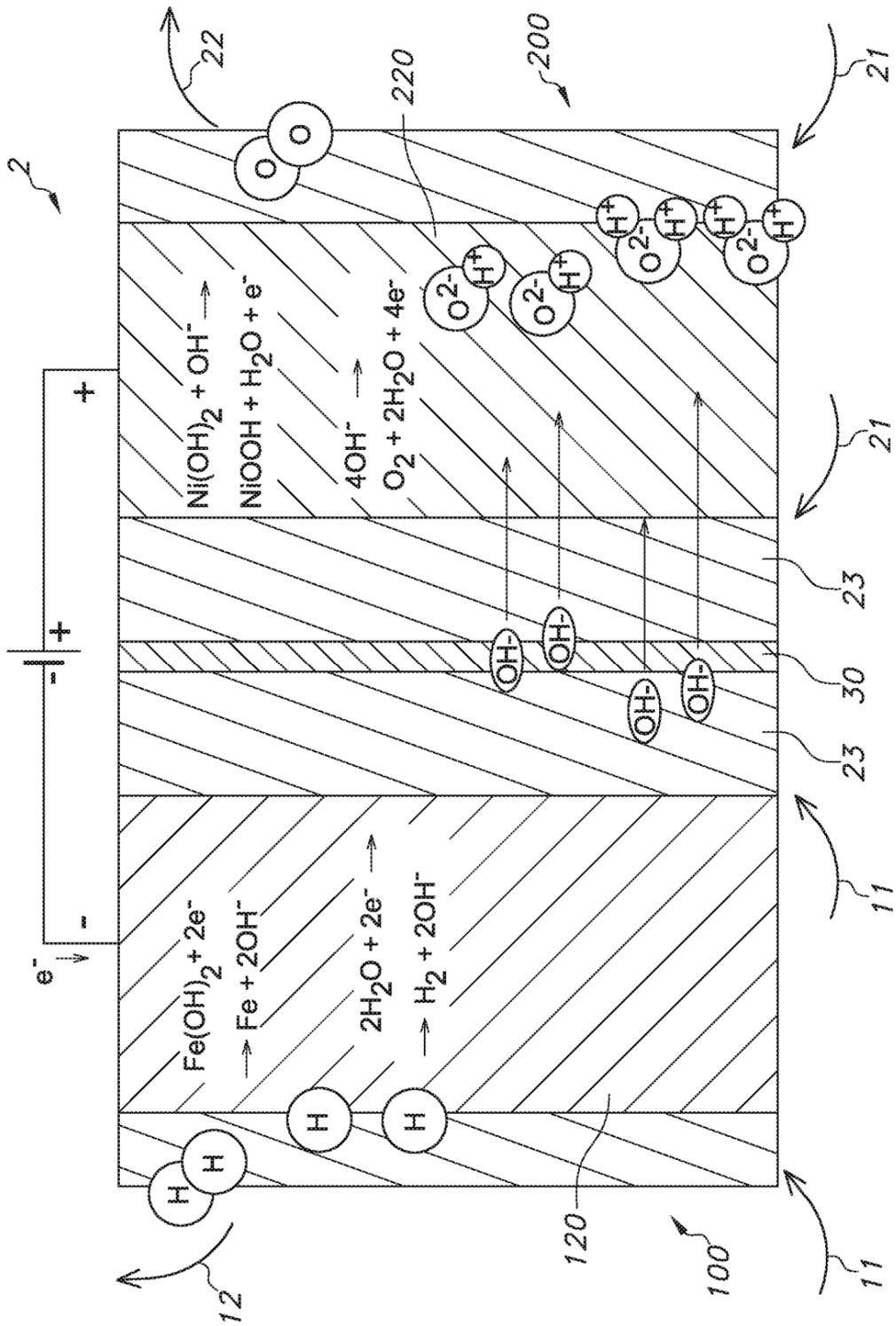


FIG. 1A

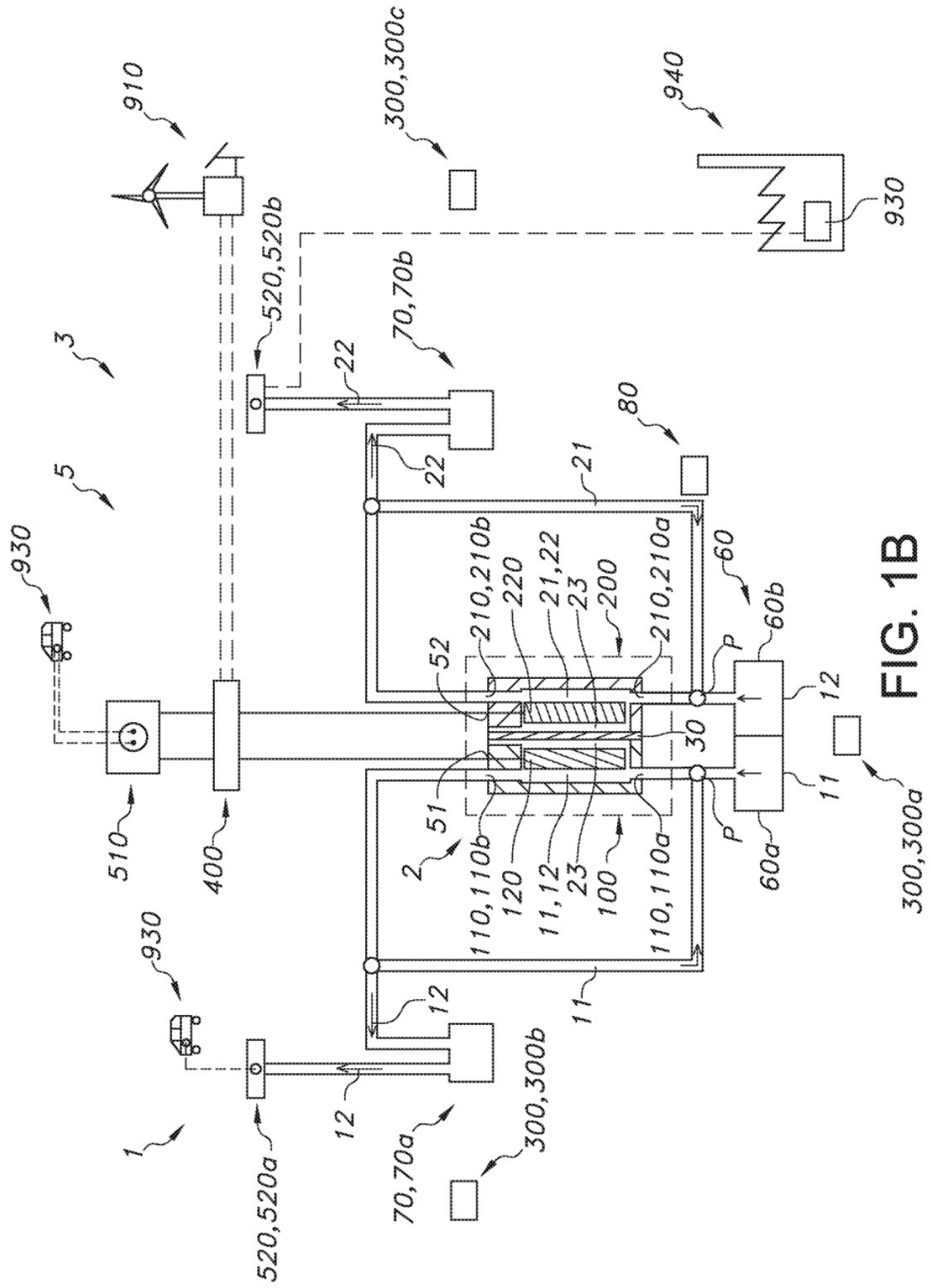


FIG. 1B

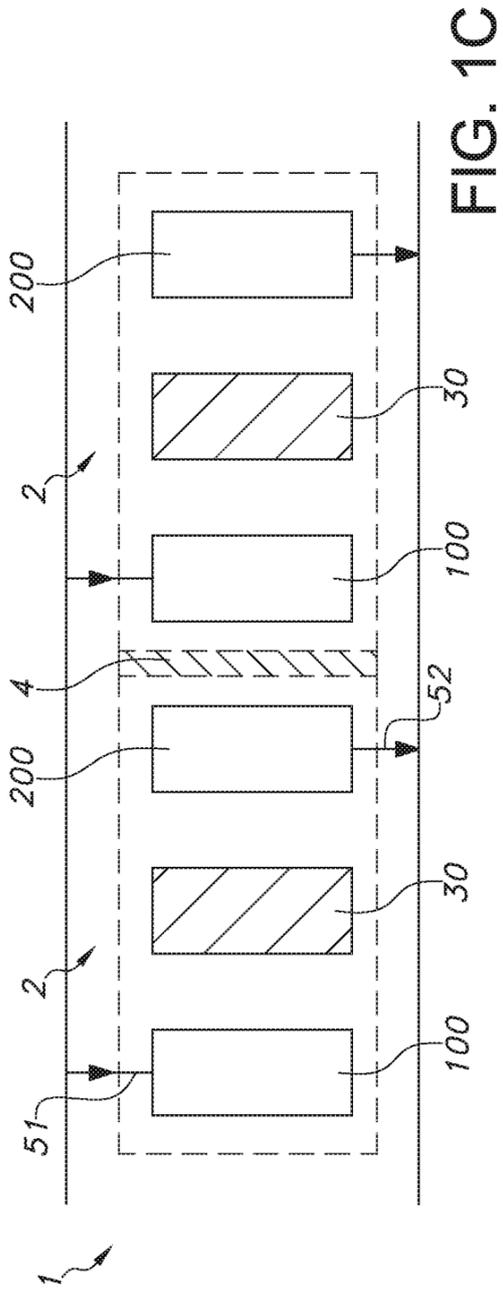


FIG. 1C

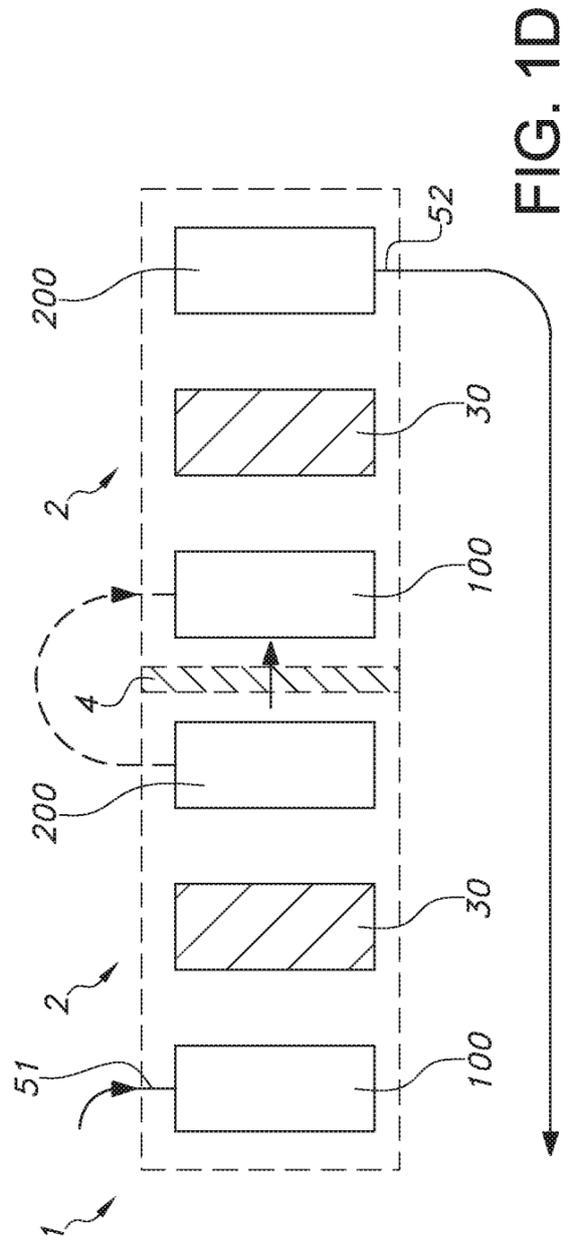


FIG. 1D

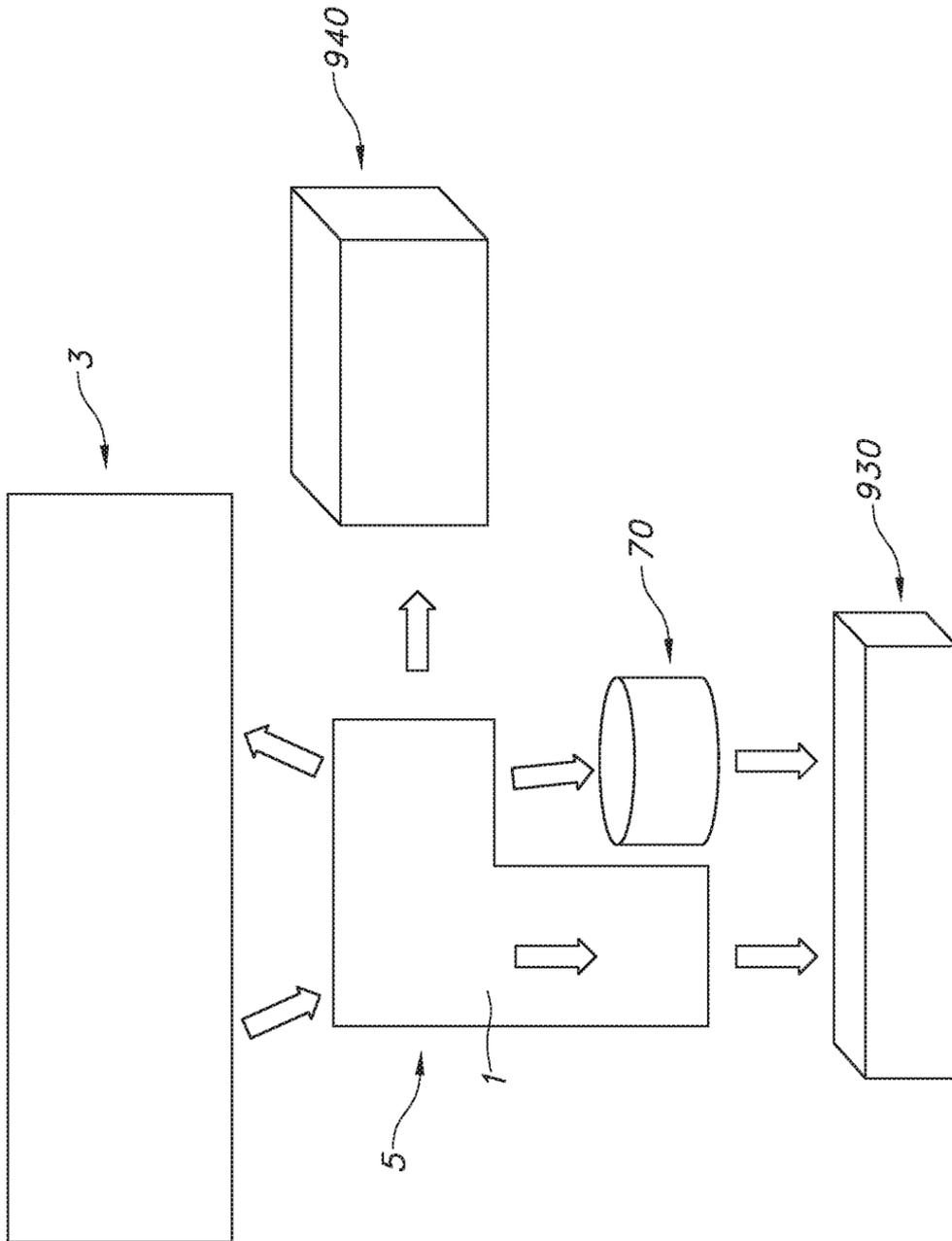


FIG. 1E

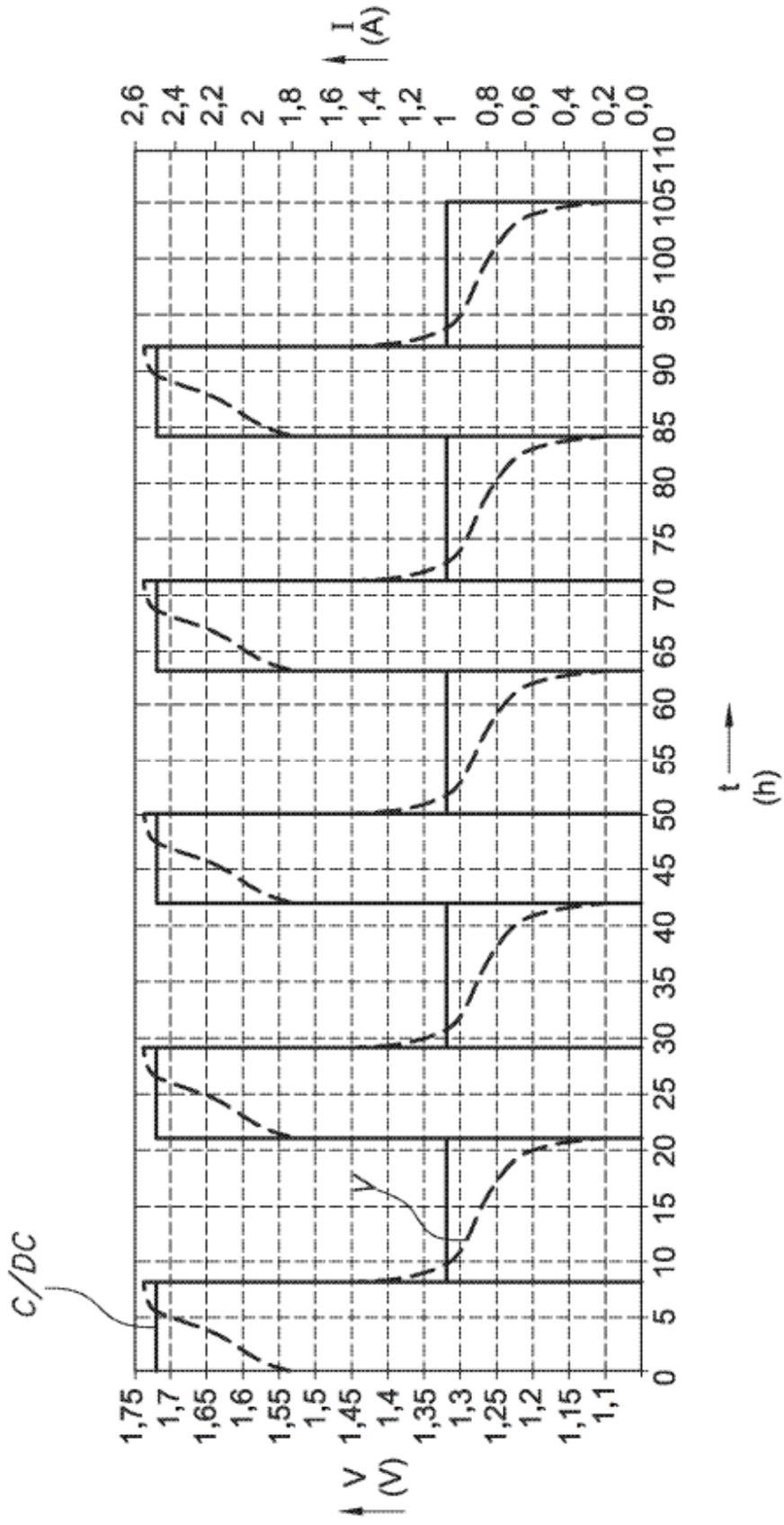


FIG. 2A

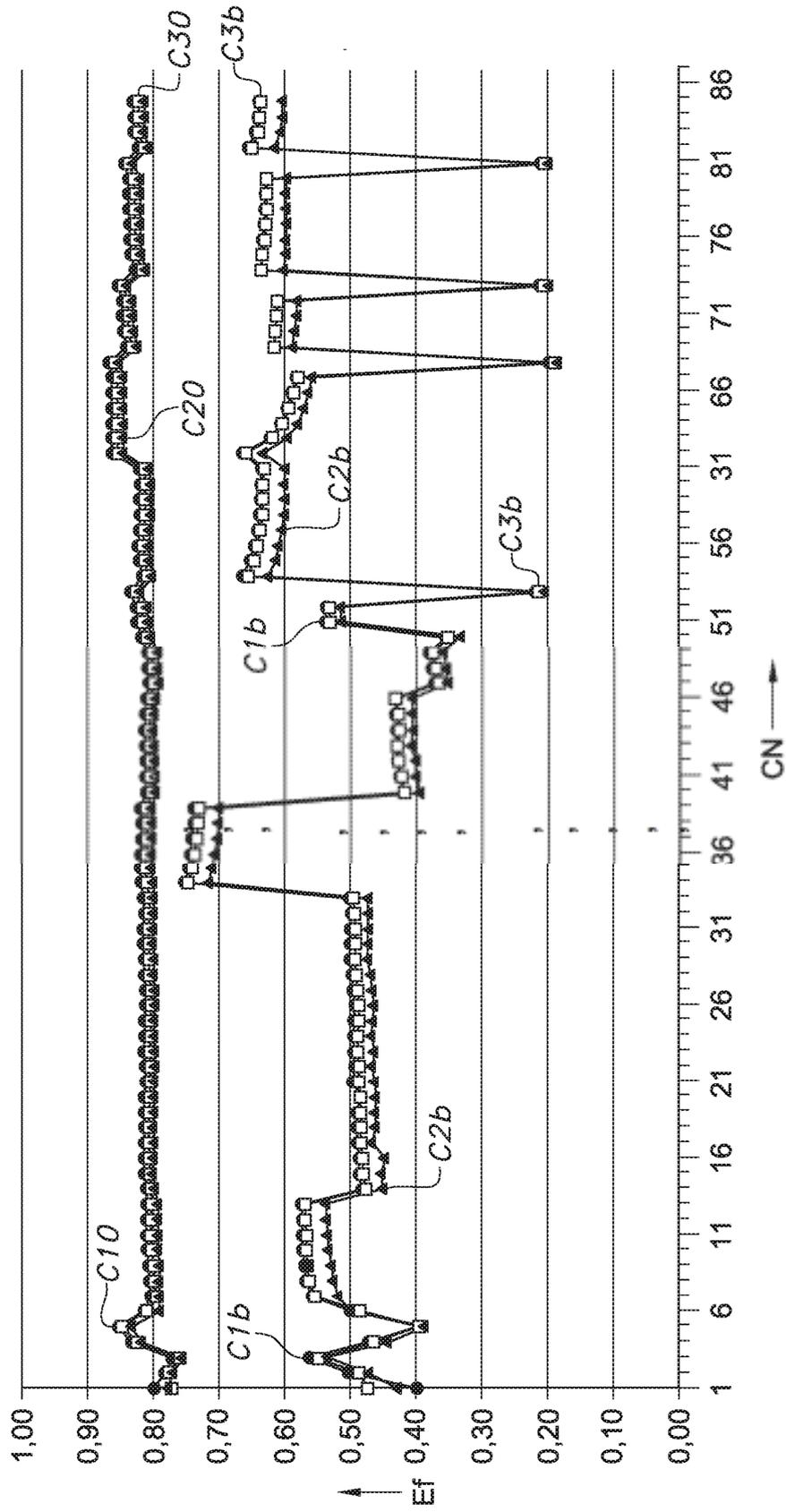


FIG. 2B

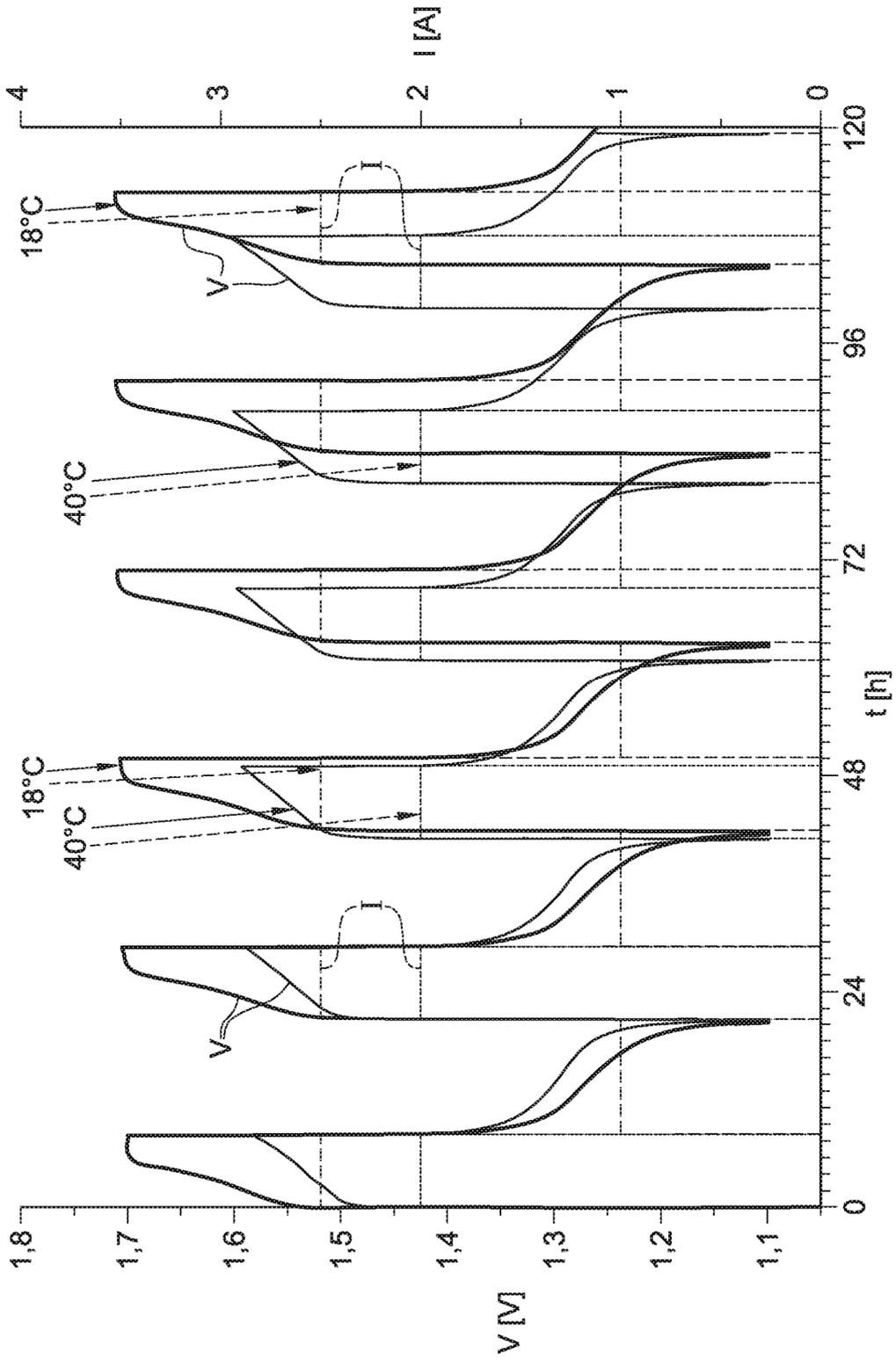


FIG. 3A

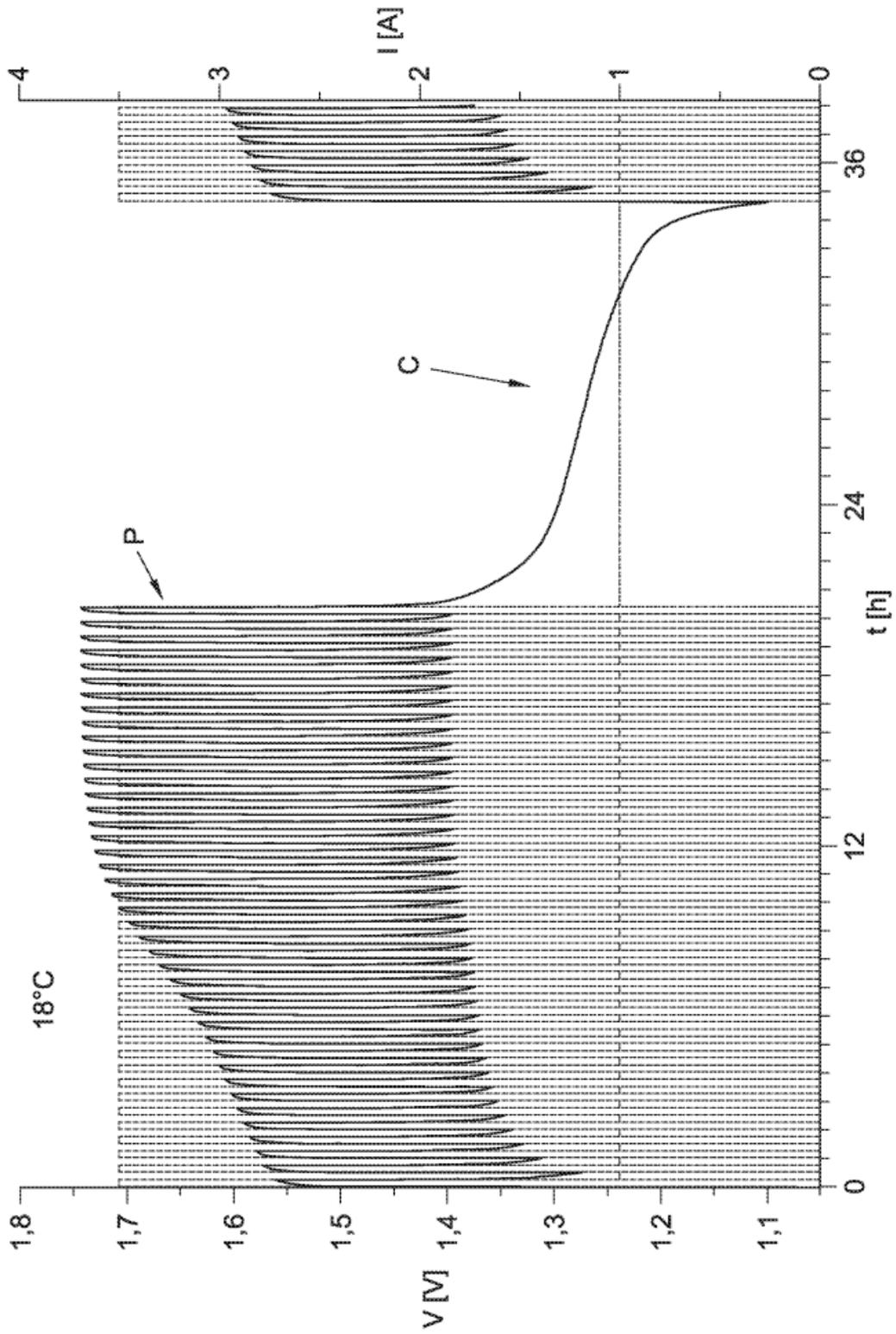


FIG. 3B

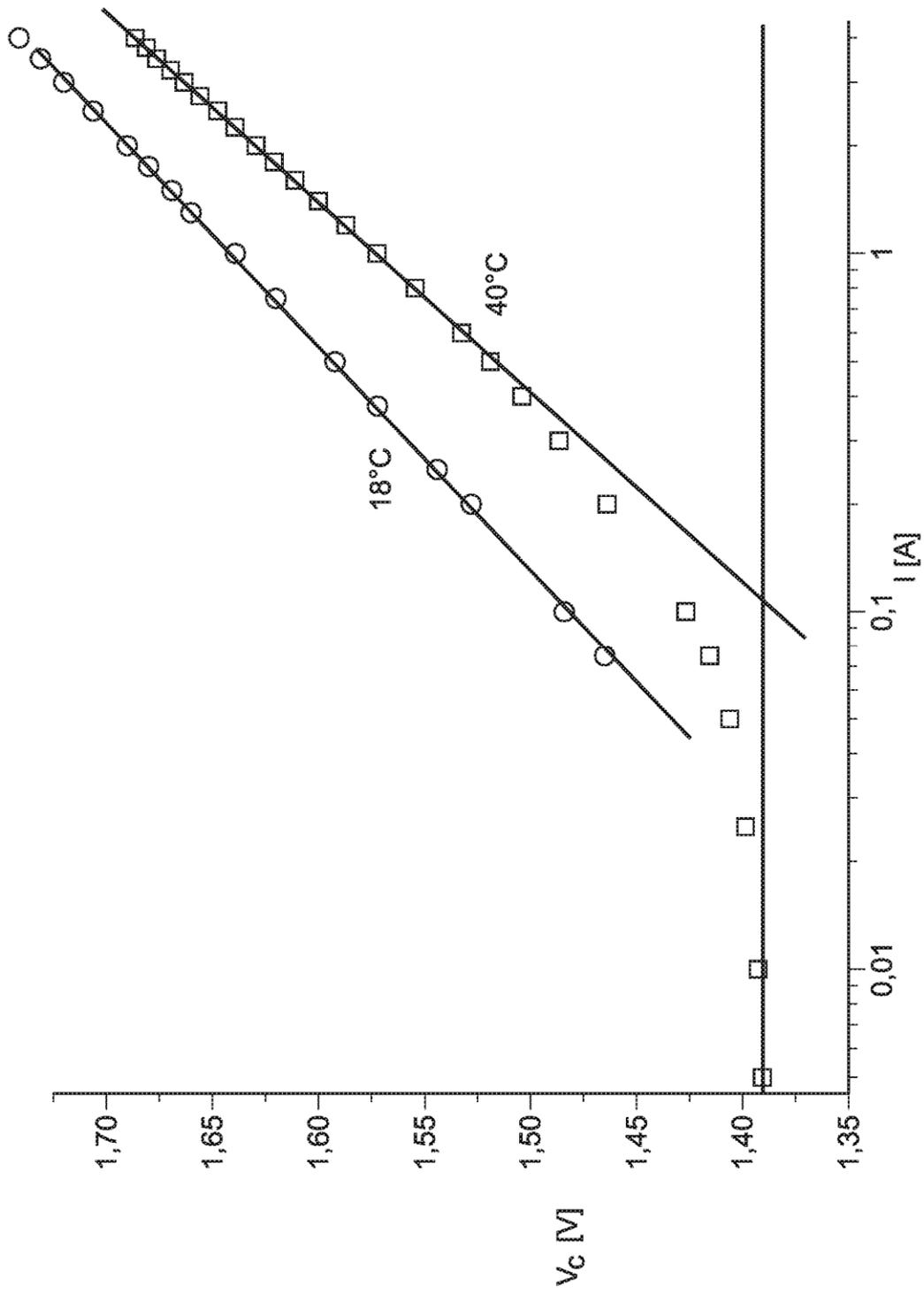


FIG. 3C

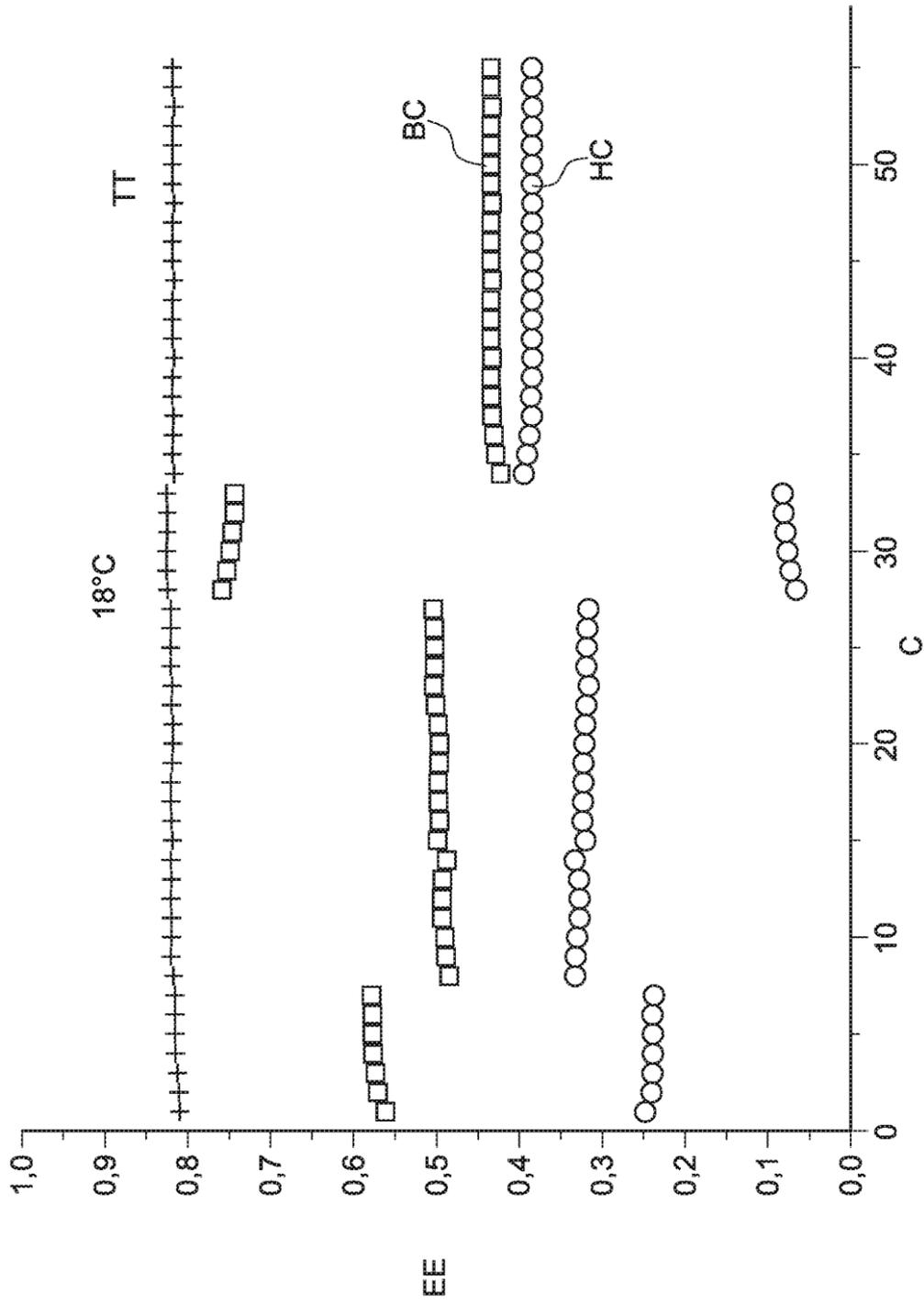


FIG. 3D

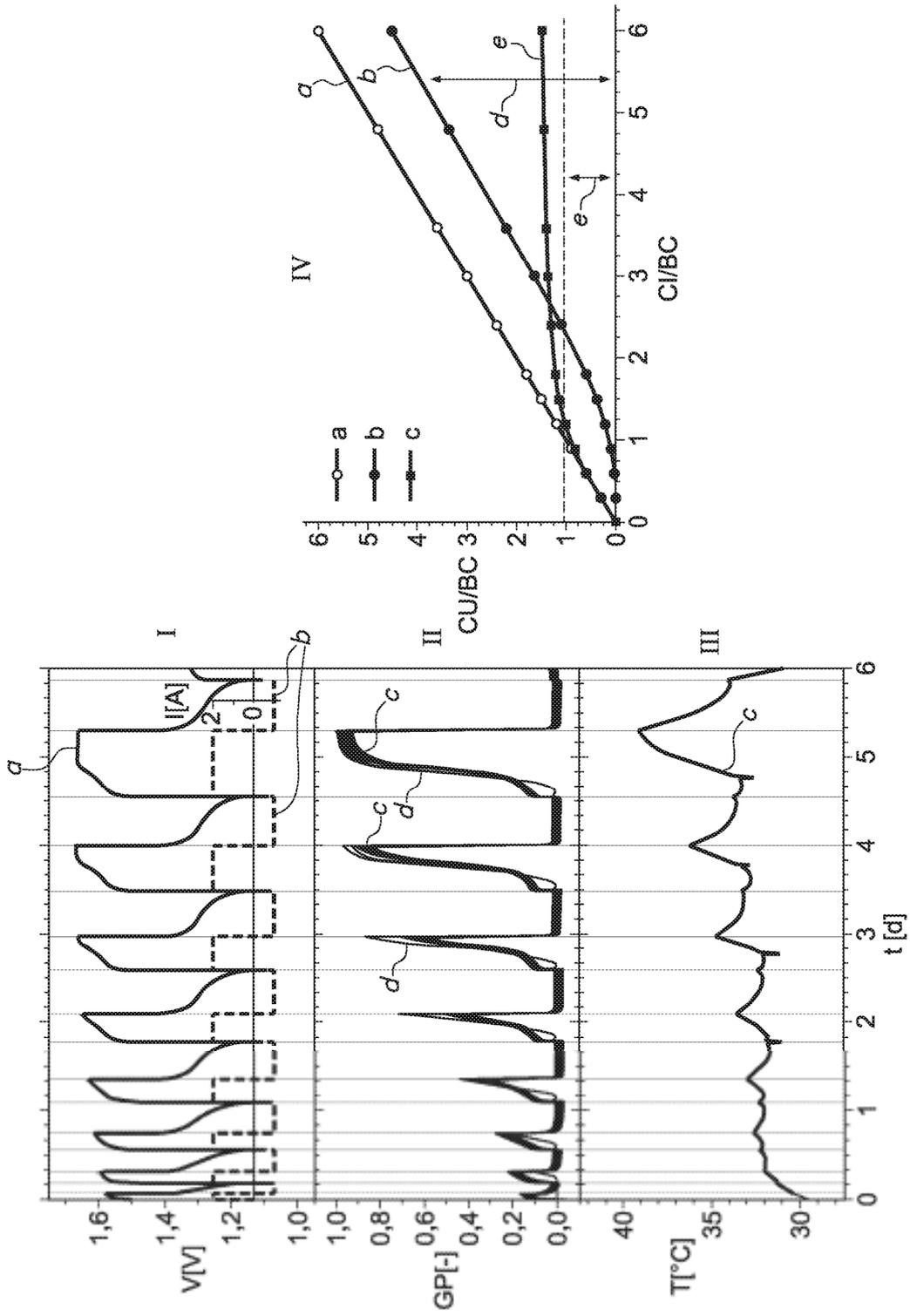


FIG. 4

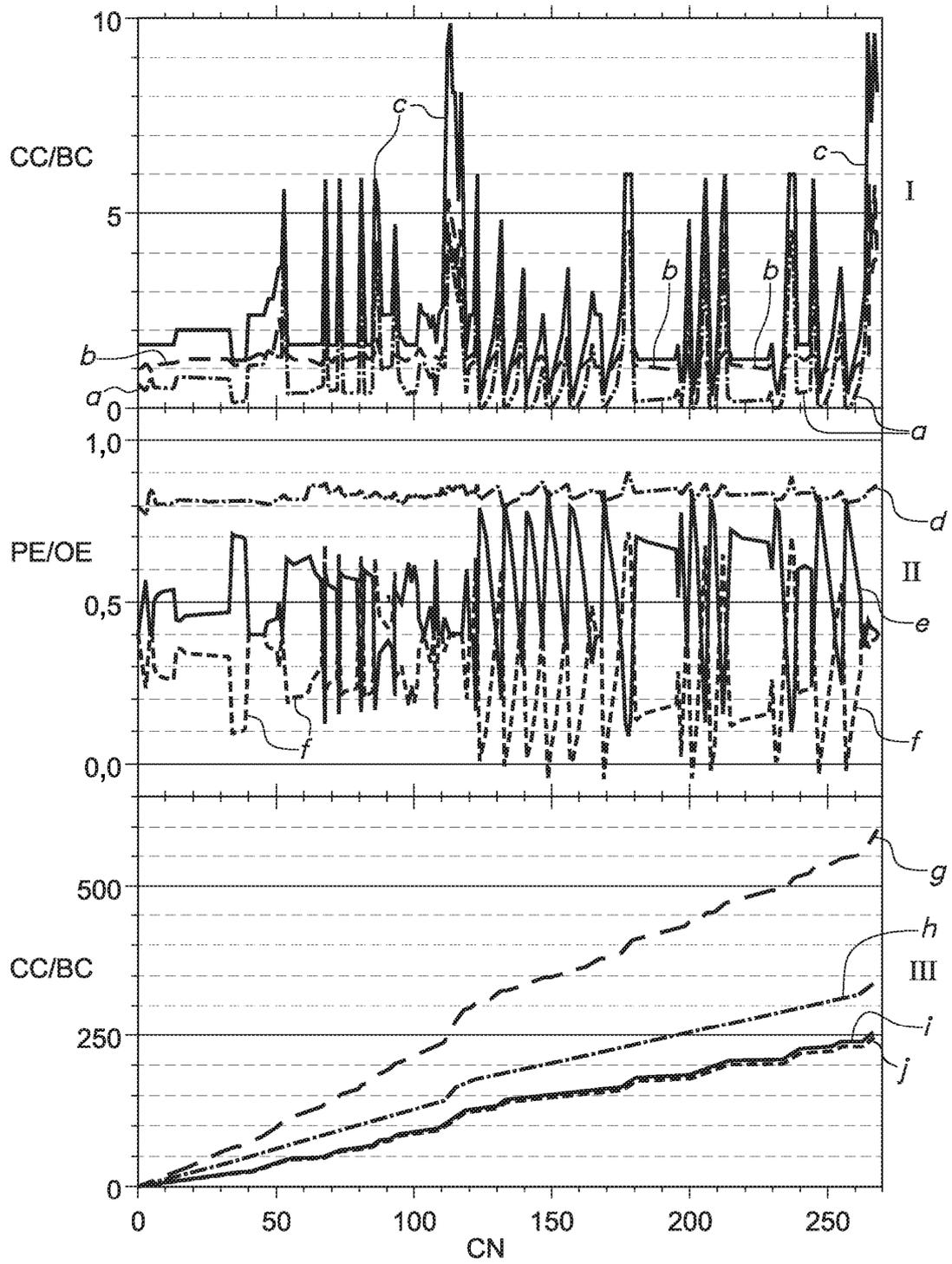


FIG. 5

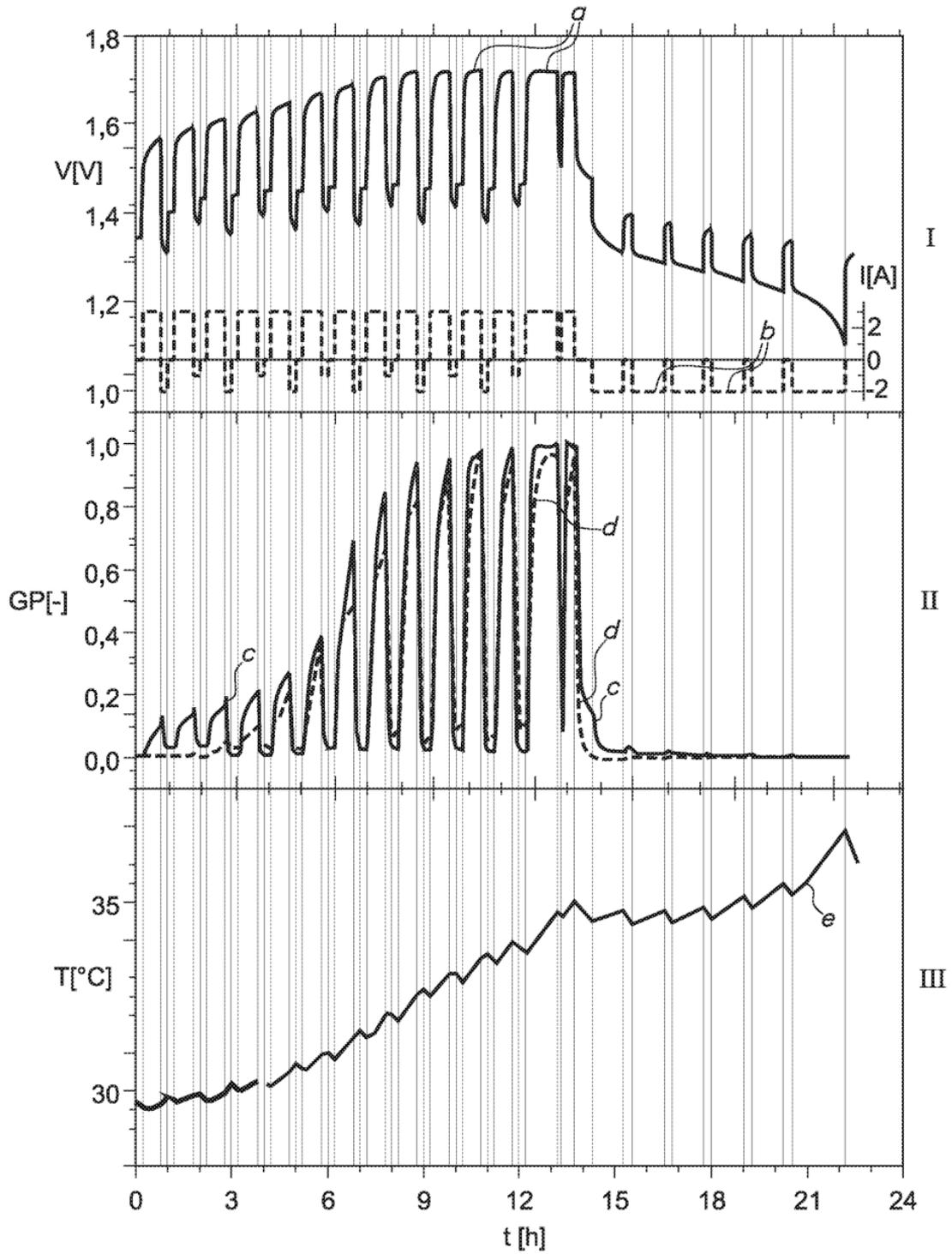


FIG. 6A

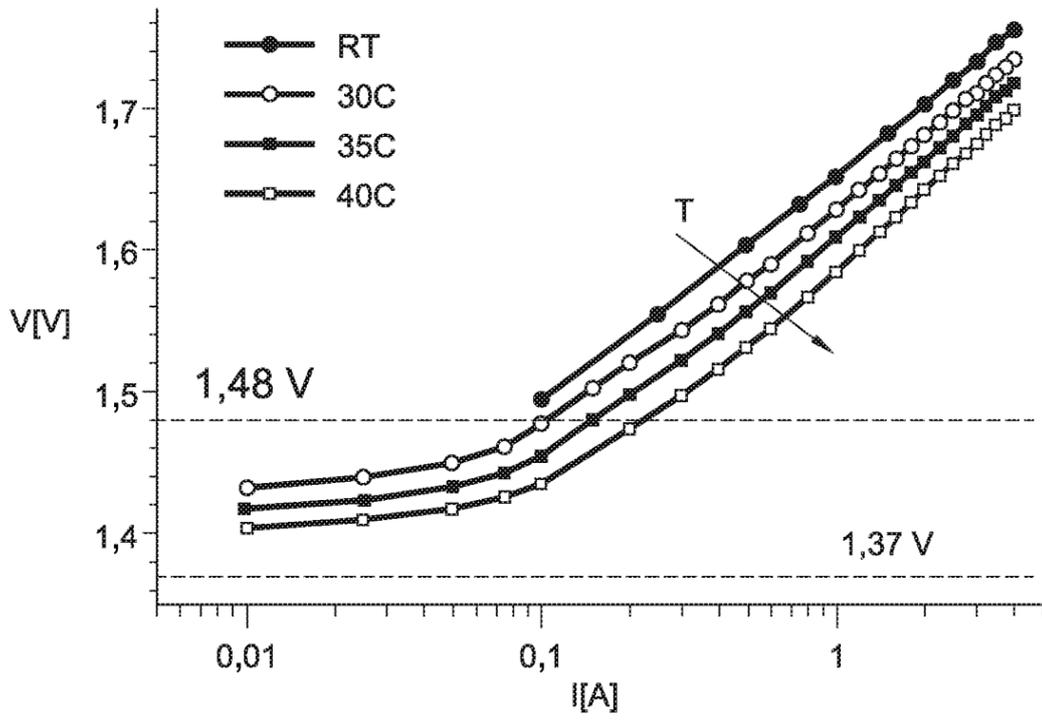


FIG. 6B

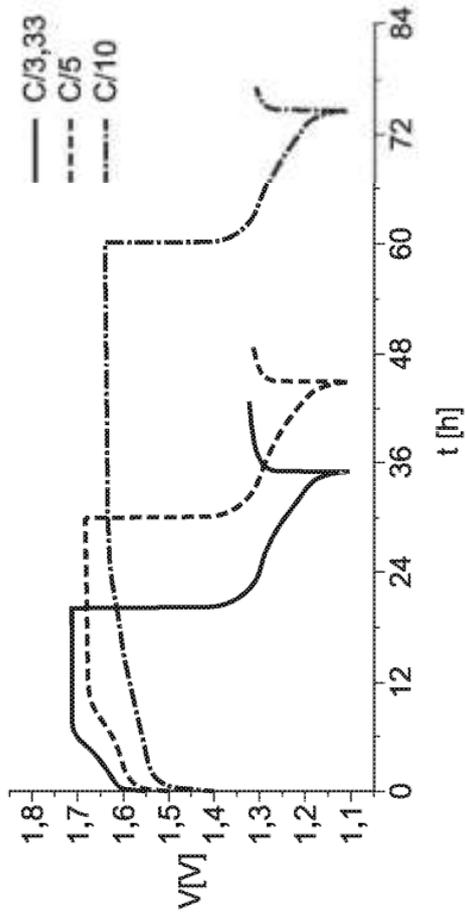


FIG. 7A

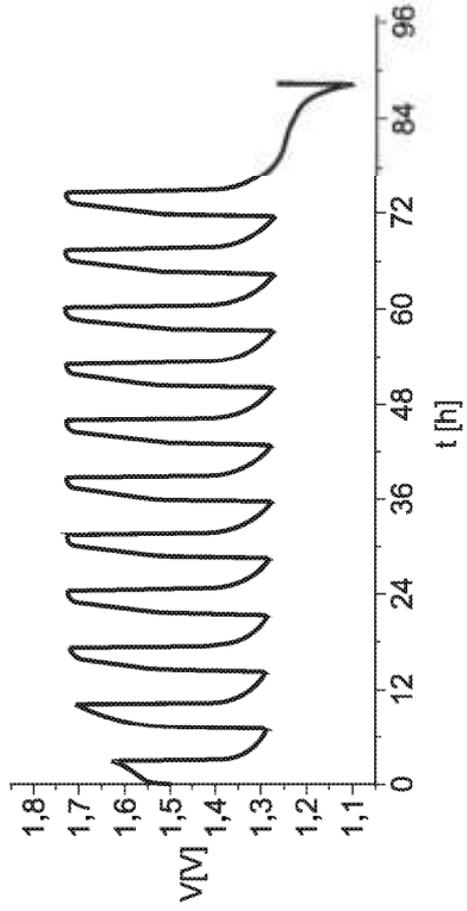


FIG. 7B

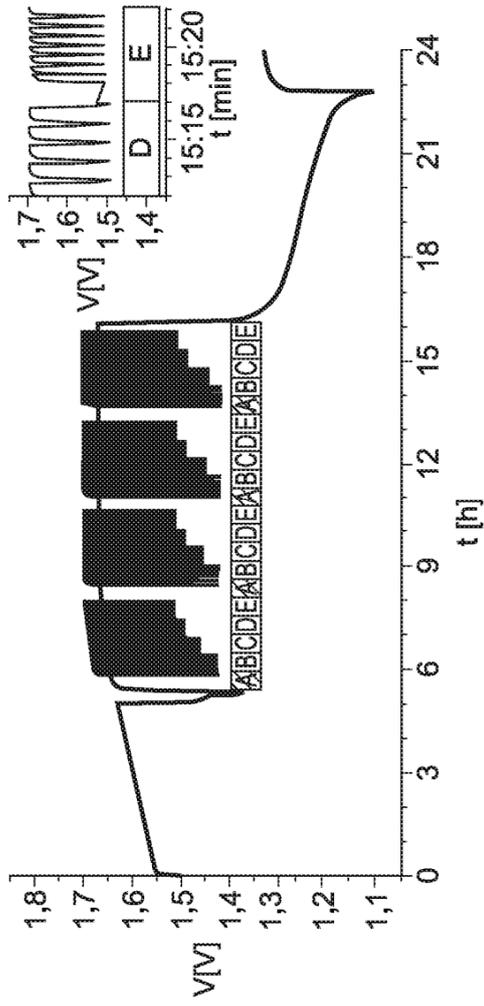


FIG. 7C

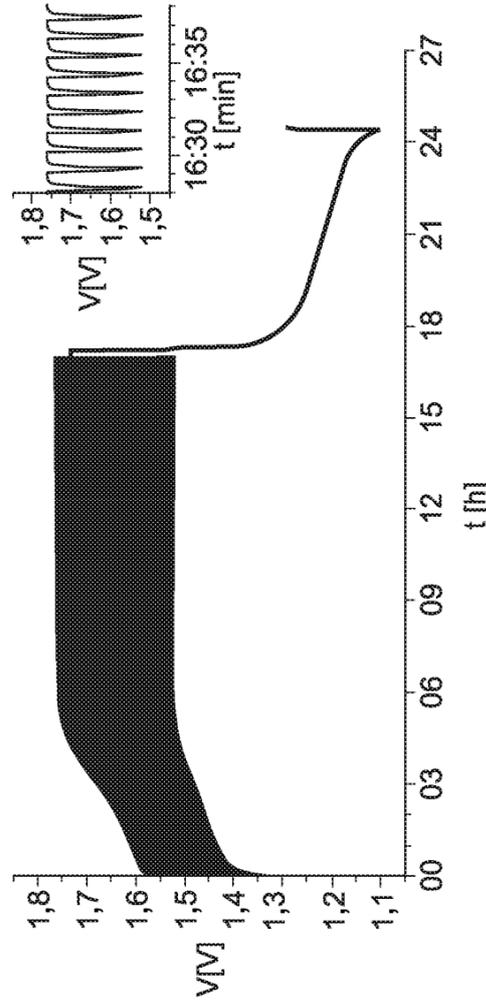


FIG. 7D