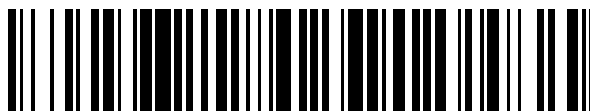


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 301**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2017 E 17275122 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020 EP 3439093**

54 Título: **Batería de flujo redox y procedimiento para el funcionamiento de una batería de flujo redox**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.09.2020

73 Titular/es:

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Werner-von-Siemens-Strasse 1
80333 München, DE

72 Inventor/es:

FLECK, ROBERT;
FRIEDL, JOCHEN;
SCHRICKER, BARBARA;
SCHWOB, MATTHÄA;
STIMMING, ULRICH y
WOLFSCHMIDT, HOLGER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 781 301 T3

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

DESCRIPCIÓN

Batería de flujo redox y procedimiento para el funcionamiento de una batería de flujo redox

La presente invención hace referencia a una batería de flujo redox y a un procedimiento para el funcionamiento de una batería de flujo redox.

5 La demanda de electricidad fluctúa notablemente en el transcurso del día. La generación de electricidad también fluctúa durante el día con el aumento de la proporción de corriente eléctrica generada a partir energías renovables. Para compensar el excedente en la oferta de corriente eléctrica en tiempos de mucho sol y fuertes vientos ante una demanda baja de corriente eléctrica, se necesitan centrales eléctricas controlables o sistemas de almacenamiento para almacenar dicha energía.

10 Las baterías son almacenadores de energía eléctrica sobre una base electroquímica y son adecuadas para almacenar el excedente de energía. Cuando se trata de un almacenador recargable, el mismo también se denomina como acumulador. Un elemento individual de almacenamiento recargable también se denomina elemento secundario.

15 En las baterías de flujo redox, en contraste con los elementos secundarios clásicos, el material de electrodo activo es líquido. Este electrolito líquido se almacena en un tanque y se bombea a un compartimento catódico con un cátodo y/o a un compartimento anódico con un ánodo. Entonces, el electrolito líquido comprende convenientemente un par de reducción-oxidación como material de electrodo activo.

20 El material de electrodo activo se reduce u oxida en los electrodos. Los electrodos comprenden, por lo general, grafito o carbono. La estructura de los electrodos está diseñada generalmente porosa con la forma de un fieltro o una piel, o en otras palabras, en forma de rejilla o elemento estructural, a fin proporcionar una superficie lo más grande posible para los electrodos. Desventajosamente, en estos electrodos tiene lugar la reacción de evolución de hidrógeno (del inglés: hydrogen evolution reaction, HER). Esto provoca desventajosamente que existan relaciones de carga desiguales entre el ánodo y el cátodo. Por ello, de manera desventajosa, se reduce notablemente el rendimiento farádico.

25 Por lo expuesto, el objeto de la presente invención consiste en proporcionar una batería de flujo redox y un procedimiento para el funcionamiento de una batería de flujo redox que presente un rendimiento farádico mejorado.

El objeto se resuelve mediante una batería de flujo redox recargable eléctricamente según la reivindicación 1 y un procedimiento para el funcionamiento de una batería de flujo redox según la reivindicación 10.

30 Conforme a la invención, una batería de flujo redox recargable eléctricamente comprende una primera cámara y una segunda cámara. La primera cámara está separada de la segunda cámara mediante una membrana. La primera cámara comprende un cátodo y la segunda cámara comprende un ánodo. Una primera superficie plana del cátodo y/o una segunda superficie plana del ánodo presenta elevaciones para el aumento de la superficie. Dichas elevaciones son adecuadas para conformar canales de flujo para un electrolito de la batería de flujo redox. El cátodo y/o el ánodo comprende al menos un primer material que comprende plomo o bismuto; en donde el material comprende plomo o bismuto en una proporción de peso de al menos 20%.

35 El procedimiento conforme a la invención para el funcionamiento de una batería de flujo redox comprende múltiples pasos. En primer lugar, se realiza la preparación de una batería de flujo redox con una primera cámara y una segunda cámara. La primera cámara está separada de la segunda cámara mediante una membrana. La primera cámara comprende un cátodo y la segunda cámara comprende un ánodo. Una primera superficie del cátodo y/o una segunda superficie del ánodo presenta elevaciones para el aumento de la superficie. Dichas elevaciones son adecuadas para conformar canales de flujo para un primer y/o un segundo electrolito de la batería de flujo redox. El cátodo y/o el ánodo comprende al menos un primer material; en donde el primer material comprende plomo o bismuto. Un primer electrolito es conducido a la primera cámara y un segundo electrolito es conducido a la segunda cámara. En ambas cámaras se realiza entonces la carga o la descarga de la batería de flujo redox.

40 El cátodo y/o el ánodo son en esencia planos. En el cátodo y/o en el ánodo están dispuestas elevaciones. Por elevaciones se entiende en este contexto elevaciones estructuradas, en particular, en forma de elevaciones cilíndricas, cúbicas, piramidales o semiesféricas. Entre las elevaciones se conforman canales de flujo, a través de los cuales pueden fluir el primer y/o el segundo electrolito.

45 Los materiales plomo o bismuto utilizados según la invención presentan un potencial de sobretensión más alto con respecto a la evolución de hidrógeno que los electrodos convencionales de carbono o grafito. En particular, el potencial de sobretensión con respecto al hidrógeno a 25° C es inferior a -0,6 V. De esta manera, el potencial eléctrico aplicado al ánodo puede ser más negativo que con los electrodos de carbono o grafito, con lo cual de

manera ventajosa se pueden transferir más electrones por molécula del par de reducción-oxidación del ánodo al cátodo. Esto aumenta ventajosamente eficiencia de Faraday y, por lo tanto, la eficiencia general de la batería de flujo redox. La corriente eléctrica se transfiere así eficientemente a un par de reducción-oxidación en el electrolito, reduciéndolo u oxidándolo. La reacción de conformación de hidrógeno que compite con esta reacción se reduce significativamente. Además, se evita una divergencia del primer electrolito, es decir, del católito, y del segundo electrolito, es decir, el anólito, con respecto al valor de pH.

En particular, cuando se utilizan polioxometalatos como par de reducción-oxidación, el valor de pH modificado daña los polioxometalatos, en particular en el anólito, a causa del uso de un protón en la evolución del hidrógeno. La batería de flujo redox puede funcionar, ventajosamente, durante un período de tiempo más prolongado cuando la reacción de conformación de hidrógeno se reduce sin tener que reemplazar el primer y/o segundo electrolito.

Además, es ventajosamente posible reducir la pérdida de presión a lo largo del electrodo en la dirección del flujo del electrodo usando los electrodos planos o llanos. Esto mejora ventajosamente la eficiencia energética de la batería de flujo redox.

En otra realización y perfeccionamiento ventajoso de la invención, el cátodo y/o el ánodo comprende plomo o bismuto como el primer material. Estos materiales pueden utilizarse con pares orgánicos de reducción-oxidación en base quinina, en particular, AQDSH₂/AQDS (AQDS significa ácido 9,10-antraquinona-2,7-disulfónico) y Br₂/2 HBr. También es ventajosamente posible utilizar plomo o bismuto como material de electrodo con pares orgánicos de reducción-oxidación basados en polímeros, particularmente, polímeros basados en TEMPO/TEMPO + (TEMPO significa 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilo) y basados en viológenos, en otras palabras, *N'*-dialquil-4,4'-bipiridinas (Viol²⁺/Viol⁺). De manera particularmente ventajosa, el plomo y el bismuto son de fácil acceso y no son costosos en comparación con otros materiales.

En otra realización y perfeccionamiento ventajosos de la invención, las elevaciones presentan un primer lado largo y un segundo lado corto. Por lo tanto, las elevaciones están realizadas en esencia rectangulares. De esta manera, entre las elevaciones se conforman canales de flujo alargados a través de los cuales puede fluir el primer y/o el segundo electrolito. Las elevaciones están dispuestas en paralelo o en forma de meandro. En el caso de la disposición paralela, se presentan canales de flujo paralelos, como resultado de lo cual el primer y/o el segundo electrolito es guiado a través de la batería de flujo redox por una pluralidad de canales de flujo individuales. En el caso de las elevaciones dispuestas en forma de meandro y, por lo tanto, también de los canales de flujo serpenteantes, se obtiene un canal de flujo largo a través de la batería de flujo redox.

En una realización y perfeccionamiento conforme a la invención el primer material comprende plomo o bismuto en una proporción de peso de al menos 20%, particularmente de al menos 40%. Por lo tanto, el plomo o el bismuto no están contenidos en los electrodos en pequeña medida, en particular, como impurezas, sino que representan un material esencial de los electrodos. Esto garantiza ventajosamente que el potencial de sobretensión con respecto al hidrógeno es tan bajo que no se produce o casi no se produce hidrógeno en la batería de flujo redox.

En otra realización y perfeccionamiento ventajoso de la invención, el cátodo y/o el ánodo tocan directamente la membrana al menos parcialmente. De esta manera, la membrana, que en particular limita con las elevaciones, delimita un canal de flujo. Así, la dirección del flujo del primer y/o del segundo electrolito en la batería de flujo redox está proporcionada ventajosamente definida. Como resultado, se puede definir ventajosamente la superficie de contacto que presenta el primer y/o el segundo electrolito con los electrodos.

En otra realización y perfeccionamiento ventajoso de la invención, el cátodo y/o el ánodo comprende un segundo material; en donde el segundo material comprende fibras de polímero o fibras de carbono. Las fibras estabilizan ventajosamente la respectiva forma del ánodo y/o cátodo. Además, dependiendo del material de electrodo utilizado, el material costoso se reemplaza por material de fibra más económico. Esto reduce ventajosamente los costes de fabricación del electrodo.

En otra realización y perfeccionamiento ventajoso de la invención, una proporción de peso del segundo material alcanza al menos 10 %, de manera particularmente ventajosa, al menos 15 %.

En otra realización y perfeccionamiento ventajoso de la invención, el primer material está dispuesto como una capa sobre el segundo material. Así, ventajosamente, los costes de producción se mantienen lo más bajos posible ya que la producción del segundo material es más económica y una capa suficientemente gruesa del primer material presenta el potencial de sobretensión requerido con respecto al hidrógeno. El grosor de la capa se encuentra preferentemente en un rango de 3 μm y 50 μm, de manera particularmente preferida en un rango de 5 μm a 20 μm.

En otra realización y perfeccionamiento ventajoso de la invención, el cátodo y/o el ánodo está realizado como un electrodo de bola o un electrodo de barra. Ventajosamente, estas formas de electrodos son particularmente sencillas de fabricar.

En una realización y perfeccionamiento ventajoso de la invención se utiliza polioxometalato como un par de reducción-oxidación en el primer y/o en el segundo electrolito.

Otras características, propiedades y ventajas de la presente invención resultan de la descripción a continuación en relación con las figuras incluidas.

5 La figura 1 muestra una batería de flujo redox recargable con una unidad de flujo redox con un electrodo plano.

La figura 2 muestra una unidad de flujo redox con un ánodo con canales de flujo que comprenden plomo.

La figura 3 muestra una unidad de flujo redox con un ánodo con canales de flujo que comprenden dos capas.

La figura 4 muestra una unidad de flujo redox con un cátodo con una primera conformación de los canales de flujo y un ánodo con una segunda conformación de los canales de flujo.

10 La figura 5 muestra un ánodo plano con elevaciones en forma de meandro.

La figura 6 muestra un ánodo plano con elevaciones alargadas.

La figura 7 muestra un ánodo plano con elevaciones semiesféricas.

La figura 8 muestra un ánodo plano con elevaciones en forma de pirámides.

La figura 9 muestra un ánodo plano con elevaciones cúbicas.

15 La figura 1 muestra una batería de flujo redox 1 recargable. La batería de flujo redox 1 recargable comprende una unidad de flujo redox 20. La unidad de flujo redox 20 comprende una membrana 3; en donde la membrana 3 separa una primera cámara 4 y una segunda cámara 5 entre sí. En la primera cámara 4 está dispuesto un cátodo 15. En la segunda cámara 5 está dispuesto un ánodo 16. El cátodo 15 y el ánodo 16 están conectados con una red de corriente eléctrica a través de una conexión de alimentación eléctrica 12. La batería de flujo redox 1 recargable comprende además un primer tanque 6, el cual está conectado con la primera cámara 4 con el cátodo 15 por medio de una primera bomba 8 a través de una primera línea. La primera cámara 4 está a su vez conectada con el primer tanque 6 a través de una tercera línea 10. La batería de flujo redox 1 recargable comprende un segundo tanque 7 que está conectado por una segunda bomba 9, a través de una segunda línea 18, con la segunda cámara 5 con el ánodo 16. La segunda cámara 5 está conectada a su vez con una cuarta línea 11 con el segundo tanque 7.

20 La figura 2 muestra un primer ejemplo de ejecución de una unidad de flujo redox 20 con una primera cámara 4, en la cual está dispuesto un electrodo de grafito poroso, en este caso, el cátodo 15. La unidad de flujo redox 20 comprende, además, una segunda cámara 5, en la cual está dispuesto un ánodo plano 16 con elevaciones alargadas 27. El cátodo 15 limita directamente con un colector de corriente 22. El ánodo 16 también limita con un colector de corriente 21. El electrodo de grafito 15 toca tanto el colector de corriente 22 como también la membrana 3.

25 El ánodo toca completamente el colector 21 y, mediante las elevaciones 27, parcialmente la membrana. Entre las elevaciones 27 se conforman canales de flujo 26. El canal de flujo presenta un primer ancho 36 y un segundo ancho 37. El segundo ancho 37 aumenta en este ejemplo de ejecución. El primer ancho 36 se encuentra generalmente en un rango de 0,5 mm a 20 mm, preferentemente, de 1 mm a 10 mm. El segundo ancho 37 del canal de flujo 24 se encuentra generalmente en un rango de 0,05 mm a 20 mm, de manera particularmente preferida de 0,1 mm a 10 mm. El primer ancho 36 es constante. Alternativamente, también es posible que el primer y el segundo ancho 36, 37 disminuyan a lo largo del canal de flujo 26 o que se mantengan constantes. Las secciones transversales se pueden seleccionar especialmente en función del tiempo de permanencia deseado del anolito en el ánodo. Los canales de flujo 26 se delimitan en tres lados por el ánodo 16 y en un lado por la membrana 3. El ánodo plano 16 comprende un primer material 25, en donde el primer material, en este ejemplo de ejecución, comprende al menos 10% de plomo. El ánodo 16 en sí no es poroso. Alternativamente, el ánodo 16 puede comprender al menos 10% de bismuto. El ánodo puede comprender además carbono y carbono. También se pueden usar aleaciones, especialmente, de plomo o bismuto.

30 En la primera cámara 4 se suministra un electrolito como católito 23. El católito 23 fluye a través de la estructura de poros del electrodo de grafito 15. En la segunda cámara 5 se suministra un electrolito como anolito. El anolito fluye de manera serpenteante a través de los canales de flujo 26 del ánodo 16. El tiempo de permanencia del anolito en el ánodo es acotado con respecto a los electrodos porosos, pero los pares de reducción-oxidación típicamente utilizados en las células de flujo redox, en particular, a base de polioxometalato, también se pueden reducir u oxidar efectivamente con tiempos de permanencia cortos. El tiempo de permanencia se puede modificar con ayuda de la

forma de los canales de flujo 26, de modo que el tiempo de permanencia se puede ajustar en función del par de reducción-oxidación utilizado. Mediante el bajo potencial de sobretensión con respecto al hidrógeno se reduce ventajosamente la producción de hidrógeno en el ánodo con respecto a los electrodos porosos.

La figura 3 muestra un segundo ejemplo de ejecución de una unidad de flujo redox 20 con un electrodo de grafito poroso en la primera cámara 4 y con un ánodo plano 16 con elevaciones 27 en la segunda cámara 5. A diferencia del primer ejemplo de ejecución de la figura 2, el ánodo toca sólo el colector de corriente 21, pero no así la membrana 3. Además, en este segundo ejemplo de ejecución, el ánodo 16 comprende dos materiales que están dispuestos uno sobre el otro en capas. El cuerpo base del ánodo 16 comprende en esencia el segundo material 28 y está recubierto con una capa que comprende el primer material 25. En este ejemplo de ejecución, el segundo material 28 comprende fibras de polímero. De manera alternativa, el segundo material también puede comprender fibras de carbono.

En la primera cámara 4 se suministra un electrolito como católito. El católito circula a través de la estructura de poros del electrodo de grafito. En la segunda cámara 5 se suministra un electrolito como anolito. El anolito fluye a lo largo del canal de flujo 26 y allí también penetra en las depresiones entre las elevaciones 27. Esta disposición es particularmente adecuada para pares de reducción-oxidación, que presentan un tiempo reducido de permanencia en el ánodo, para garantizar un grado suficiente de oxidación para el almacenamiento de la energía. Un diseño constructivo de este tipo es particularmente adecuado cuando se utiliza polioxometalato como par de reducción-oxidación.

La figura 4 muestra una unidad de flujo redox según un tercer ejemplo de ejecución. En la primera cámara 4 está dispuesto un cátodo plano 30 con elevaciones 27 y canales de flujo 26. En la segunda cámara 5 está dispuesto un ánodo plano 16 con elevaciones 27. Las elevaciones 27 se diferencian unas de otras en sus formas. El cátodo 30 presenta elevaciones cuboides, el ánodo presenta elevaciones piramidales. En este ejemplo, las puntas de la pirámide tocan la membrana 3. Se conforman así canales de flujo 26, a través de los cuales puede fluir el anolito. En este ejemplo, el católito también fluye de manera serpenteante sobre el cátodo 30.

Los ejemplos de ejecución se pueden combinar entre sí. Así, es particularmente posible que también el ánodo comprenda dos capas en el primer ejemplo de ejecución. Todas las realizaciones del ánodo mencionadas también se pueden transferir al cátodo. En particular, se puede disponer un cátodo plano 30 con elevaciones 27 en la primera cámara 4 y un ánodo poroso en una unidad de flujo redox 2. Además, las elevaciones 27 en el electrodo pueden presentar diferentes formas en los tres ejemplos de ejecución. Las diferentes formas se ilustran en las figuras 5 a 9 en base al ánodo 16. Sin embargo, las mismas también se pueden transferir al cátodo 30.

La figura 5 muestra elevaciones 27 tal como están dispuestas en el primer y segundo ejemplo de ejecución para el ánodo 16 y en el tercer ejemplo de ejecución para el cátodo 30. Las elevaciones conforman un canal de flujo 26 con forma de meandro.

La figura 6 muestra canales de flujo 26, que están conformados por cavidades en elevaciones cilíndricas o cuboides 27. Dichos canales de flujo 26 presentan un tiempo de permanencia muy acotado para los electrolitos en el electrodo. El tiempo de permanencia aquí es similar a una superficie completamente plana, esencialmente lisa, de un electrodo. Un electrodo de este tipo también es concebible, pero aquí no se muestra.

El ánodo 16 comprende, en la figura 7, elevaciones 31 semiesféricas, en la figura 8, elevaciones piramidales 34 y en la figura 9, elevaciones cúbicas. El número de las elevaciones puede ser diferente. Mientras más elevaciones estén dispuestas en el ánodo 16, más elevado será el tiempo de permanencia del anolito en el ánodo 16.

REIVINDICACIONES

1. Batería de flujo redox recargable eléctricamente (1) con una primera cámara (4) y una segunda cámara (5); en donde la primera cámara (4) está separada de la segunda cámara (5) mediante una membrana (3); en donde la primera cámara (4) comprende un cátodo (30) y la segunda cámara (5) comprende un ánodo (16); y en donde una primera superficie plana del cátodo (30) y/o una segunda superficie plana del ánodo (16) presenta elevaciones (27) para el aumento de la superficie y dichas elevaciones (27) son adecuadas para conformar canales de flujo (26) para un primer y/o segundo electrolito de la batería de flujo redox (1); en donde el cátodo (30) y/o el ánodo (16) comprende al menos un primer material (25) que comprende plomo o bismuto; en donde el primer material (25) comprende plomo o bismuto en una proporción de peso de al menos 20%.
2. Batería de flujo redox (1) según la reivindicación 1, en donde las elevaciones (27) presentan un primer lado largo y un segundo lado corto (36).
3. Batería de flujo redox (1) según una de las reivindicaciones precedentes, en donde las elevaciones (27) están dispuestas en paralelo o en forma de meandro.
4. Batería de flujo redox (1) según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el primer material (25) comprende plomo o bismuto en una proporción de peso de al menos 40%.
5. Batería de flujo redox (1) según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el cátodo (30) y/o el ánodo (16) tocan directamente la membrana (3) al menos parcialmente.
6. Batería de flujo redox (1) según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el cátodo (30) y/o el ánodo (16) comprenden un segundo material (28) y en donde el segundo material (28) comprende fibras de polímero o fibras de carbono.
7. Batería de flujo redox (1) según la reivindicación 6, en donde la proporción del segundo material alcanza al menos 10%.
8. Batería de flujo redox (1) según la reivindicación 7, en donde el primer material (25) está dispuesto como una capa sobre el segundo material (28).
9. Batería de flujo redox (1) según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el cátodo (16) y/o el ánodo (30) es un electrodo de bola o un electrodo de barra.
10. Procedimiento para el funcionamiento de una batería de flujo redox (1) con los siguientes pasos:
 - preparación de una batería de flujo redox (1) con una primera cámara (4) y una segunda cámara (5); en donde la primera cámara (4) está separada de la segunda cámara (5) mediante una membrana (3); en donde la primera cámara (4) comprende un cátodo (30) y la segunda cámara (5) comprende un ánodo (16); en donde una primera superficie del cátodo (30) y/o una segunda superficie del ánodo (16) presenta elevaciones (27) para el aumento de la superficie y dichas elevaciones (27) son adecuadas para conformar canales de flujo (26) para un primer y/o segundo electrolito de la batería de flujo redox (1) y el cátodo (30) y/o el ánodo (16) comprende al menos un primer material (25) que comprende plomo o bismuto; en donde el primer material (25) comprende plomo o bismuto en una proporción de peso de al menos 20%;
 - conducción de un primer electrolito a la primera cámara (4) y conducción de un segundo electrolito a la segunda cámara (5);
 - carga o descarga de la batería de flujo redox (1).
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en donde como un par de reducción-oxidación en el electrolito se utiliza polioxometalato.

FIG 1

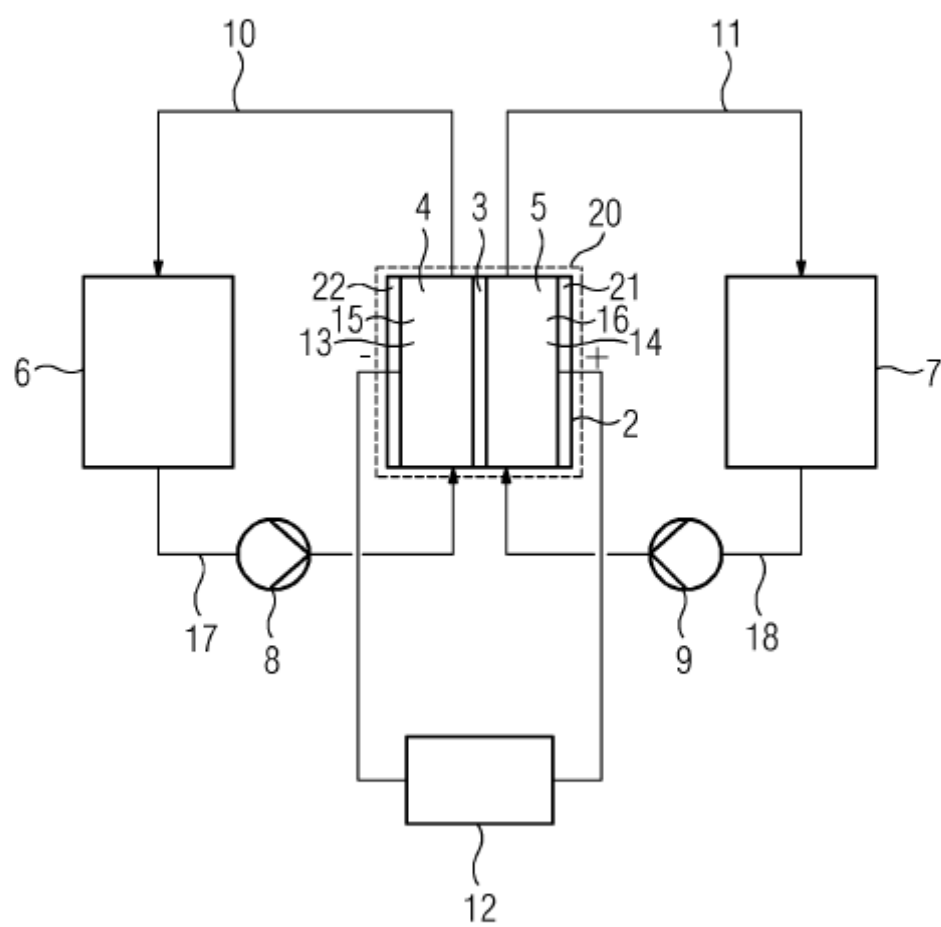


FIG 2

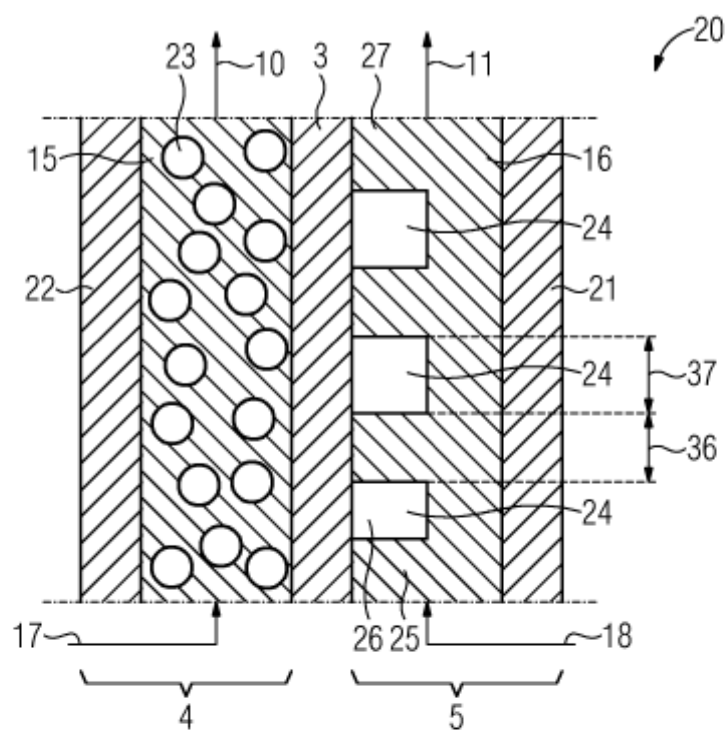


FIG 3

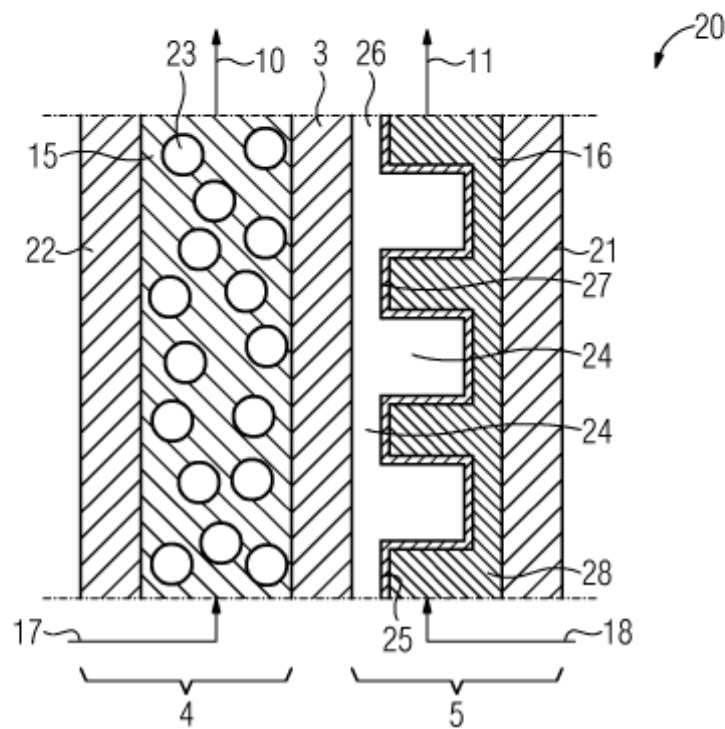


FIG 4

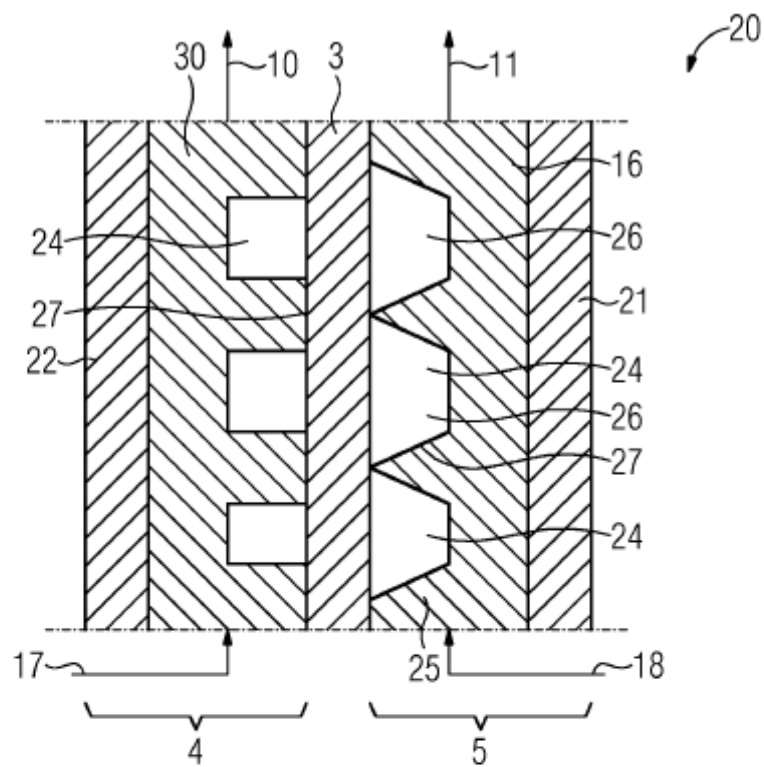


FIG 5

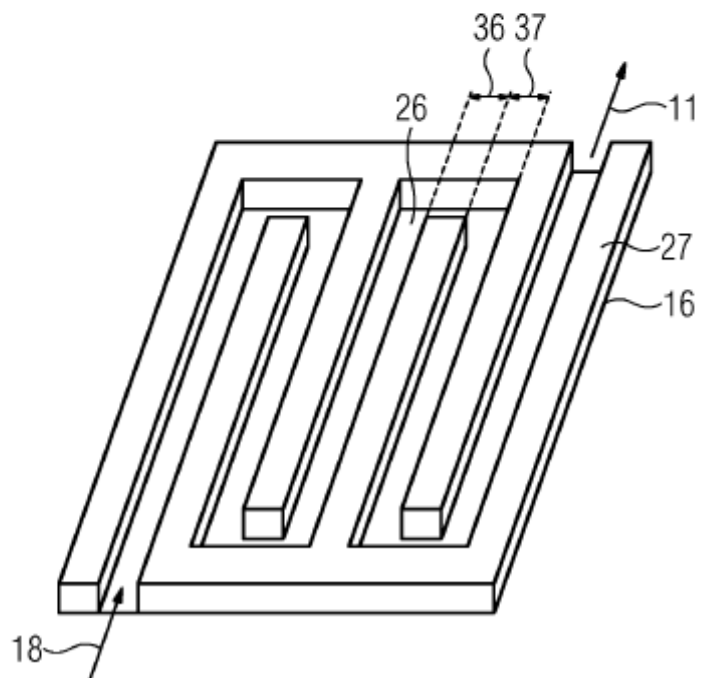


FIG 6

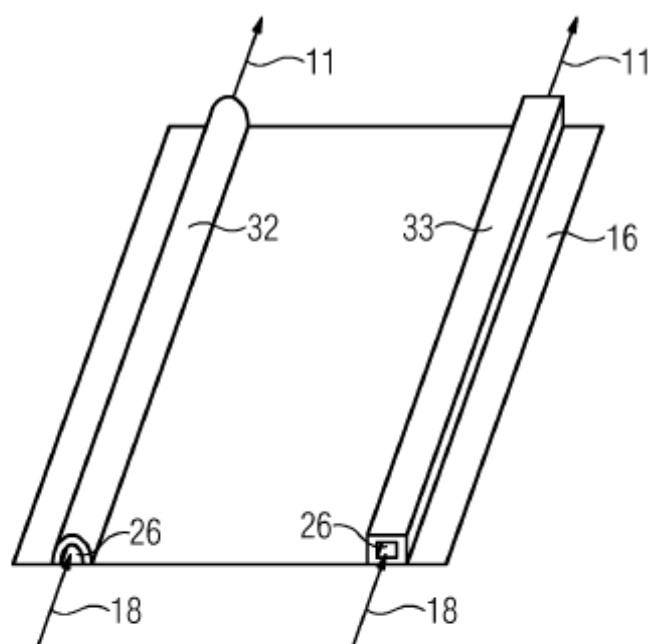


FIG 7

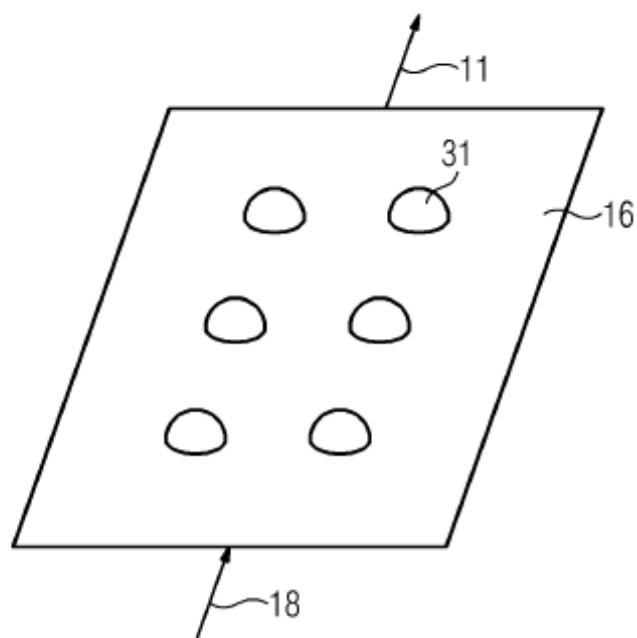


FIG 8

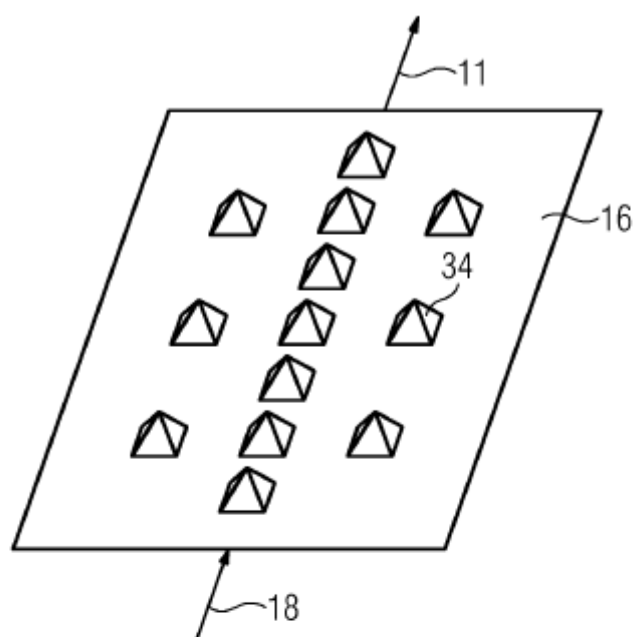


FIG 9

