

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 354**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2013 PCT/IB2013/051199**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14125331**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2013 E 13713539 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 2973826**

54 Título: **Sistema de batería de flujo redox solo de vanadio que emplea un par redox V^{+4}/V^{+5} y un par redox auxiliar Ce^{+3}/Ce^{+4} con ácido metanosulfónico en la solución electrolítica positiva**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2021

73 Titular/es:
**HYDRAREDOX TECHNOLOGIES HOLDINGS LTD.
(100.0%)
Twelve Quays House, Egerton Wharf
Wirral CH41 1LD, GB**

72 Inventor/es:
**SPAZIANTE, PLACIDO, MARIA y
DICHAND, MICHAEL**

74 Agente/Representante:
DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 807 354 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

Sistema de batería de flujo redox solo de vanadio que emplea un par redox V^{+4}/V^{+5} y un par redox auxiliar Ce^{+3}/Ce^{+4} con ácido metanosulfónico en la solución electrolítica positiva

5

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Sector técnico

La presente invención hace referencia, en general, a sistemas de batería de flujo redox (RFB, *Redox Flow Battery*) para almacenamiento de energía y, en concreto, al llamado sistema RFB solo de vanadio. La presente invención aborda el problema de la descarga accidental de oxígeno en un electrodo positivo a base de carbono durante la carga, y de precipitaciones indebidas en una solución electrolítica positiva sobrecargada.

15 Técnica relacionada

Los sistemas RFB de almacenamiento de energía [1-7] son reconocidos como candidatos especialmente eficientes y flexibles para las necesidades de almacenamiento de energía a gran escala de las redes inteligentes de distribución de energía que se están desarrollando.

20

El sistema RFB solo de vanadio (V/V) que utiliza los pares redox V^{+2}/V^{+3} en la solución electrolítica negativa y V^{+4}/V^{+5} en la solución electrolítica positiva es probablemente el que ha tenido importantes aplicaciones industriales que aún se están estudiando más extensamente. Se han estudiado otros sistemas RFB similares, tales como Fe/V, V/Br, Cr/Fe, Zn/Ce, polisulfuro/Br, pero no han tenido una aceptación comercial comparable. Una característica común de estos sistemas es que, para soportar densidades de corriente económicamente aceptables, se necesitan electrodos porosos y permeables a los fluidos. Además, la inercia química de los materiales del electrodo que es necesario mantener cuando se cambia de polarización catódica a polarización anódica durante un ciclo de carga y descarga del sistema de almacenamiento redox, y la necesidad de tener una sobretensión de descarga de H^+ relativamente alta cuando se polariza negativamente con respecto a la solución electrolítica y una sobretensión de descarga de OH^- alta cuando se polariza positivamente con respecto a la solución electrolítica, obliga a utilizar electrodos a base de carbono.

25

30

Sin embargo, prevenir la descarga parásita de OH^- y/o la descarga parásita de H^+ en caso de agotamiento localizado de iones de vanadio oxidables y reducibles de los respectivos pares redox en las dos soluciones debido al transporte no uniforme de masa y/o a un potencial eléctrico a través de fieltros porosos de electrodo, de fibras de carbón activado no tejidas, en general, intercaladas entre la membrana de separación de celdas permeable a los iones y la superficie de una placa conductora de distribución de corriente, sigue siendo un aspecto crítico.

35

La descarga parásita de oxígeno en el electrodo de carbono puede convertirse accidentalmente en la principal reacción anódica de soporte de corriente si el límite de densidad máxima de corriente de diseño se supera por alguna razón, o si el proceso de carga se prolonga accidentalmente más allá de la oxidación completa del vanadio en la solución electrolítica positiva para dar V^{+5} . En este último caso, otro efecto grave puede comenzar a manifestarse, en concreto, una precipitación gradual de pentóxido de vanadio según la reacción: $2VO_2^+ + H_2O = V_2O_5 + 2H^+$.

40

La primera de estas ocurrencias peligrosas puede conducir a una rápida destrucción del fieltro de carbono y de las placas colectoras de corriente a base de carbono mediante oxígeno naciente con generación de CO y CO₂. Por esta razón, se han identificado muchas sustancias como agentes que envenenan la evolución del oxígeno en los ánodos de carbono en las soluciones electrolíticas de ácido sulfúrico habituales de los RFB de vanadio, tales como el antimonio (Sb^{+3}), el bórax y el teluro (Te^{+4}), preferentes, en general, porque, además de elevar la sobretensión de la evolución del oxígeno, también envenenan la descarga de H^+ en caso de migración/contaminación de la solución electrolítica negativa. La segunda ocurrencia, si no está verificada, provoca una obstrucción, especialmente difícil de remediar, especialmente en los poros del electrodo de fieltro de carbono, y un desequilibrio de los electrolitos. Como es bien conocido, la evolución parásita del hidrógeno en una celda de almacenamiento de energía de RFS de vanadio puede verse favorecida por la contaminación accidental de las soluciones electrolíticas con metales que tienen una baja sobretensión de hidrógeno, tales como Fe, Ni, Co, Pt, Pd, y así sucesivamente, que se pueden depositar en la estructura del electrodo de carbono, y/o cuando el V^{+3} se ha reducido completamente para dar V^{+2} , en cuyo caso la única reacción del electrodo que puede soportar la circulación de corriente eléctrica resulta ser la electrólisis del agua.

45

50

55

60

La monitorización específica de las condiciones de funcionamiento en las celdas es indispensable, y sus defectos han sido la causa de costosos fallos. Se han desarrollado formas más sofisticadas y fiables de controlar el funcionamiento de los sistemas RFB de almacenamiento de energía.

La solicitud de Patente de la técnica anterior N° PCT/IB2012/057342, de los mismos solicitantes, da a conocer un sistema de monitorización fiable de las condiciones de funcionamiento, que proporciona una detectabilidad

65

largamente buscada a nivel de celda individual, imposible con las pilas bipolares de múltiples celdas típicas de las baterías redox de flujo de solo vanadio industriales conocidas.

OBJETIVOS Y CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

5 Sin perjuicio de la monitorización instrumental de los parámetros de funcionamiento y del procesamiento en tiempo real de los datos obtenidos para generar alarmas y/o realizar de manera automática medidas de corrección efectivas, la capacidad de amortiguación automática cómodamente intrínseca de un sistema redox de flujo electroquímico basado en la utilización del par redox V^{+4}/V^{+5} en la solución electrolítica positiva de un sistema RFB de almacenamiento de energía en caso de superación accidental de una condición, incluso en un sentido localizado, de la conversión completa del vanadio disuelto para dar V^{+5} , sería de gran valor.

15 Según la invención, se añaden un par redox auxiliar Ce^{+3}/Ce^{+4} y ácido metanosulfónico a la solución electrolítica positiva que contiene el par redox V^{+4}/V^{+5} de un sistema RFB de almacenamiento de energía, en un contenido en moles suficiente para soportar la corriente de carga en caso de agotamiento localizado de iones V^{+4} oxidables en la doble capa del ánodo en una superficie humedecida del electrodo de carbono a una tensión de polarización cercana a 1,5 V, limitando de este modo cualquier aumento adicional que conduciría a una descarga masiva de OH^- en el electrodo de carbono.

20 Dicha función de "amortiguación" de la fracción de iones Ce^{+3} oxidables, sustitutos de los iones V^{+4} oxidables que ya no están presentes, puede continuar eventualmente después de una oxidación sustancialmente completa para dar V^{+5} del vanadio del par redox principal V^{+4}/V^{+5} en la solución electrolítica positiva y, para este fin, también se añade a la solución electrolítica negativa una cantidad en moles de equilibrio de un par redox reducible. Por supuesto, las fracciones (concentraciones) añadidas del elemento o de los elementos del par redox auxiliar en las dos soluciones electrolíticas se determinarán en función del intervalo de tiempo mínimo después de la oxidación completa de la carga de vanadio, el sistema puede permanecer funcionando antes de que se detenga un proceso de carga involuntario (sobrecarga máxima tolerable).

30 En el caso de un sistema RFB solo de vanadio que emplea un par redox V^{+2}/V^{+3} en la solución electrolítica negativa, será suficiente disponer la presencia de una cantidad en moles de equilibrio de iones V^{+3} que se reducirá siempre que se alcanza una oxidación completa del vanadio para dar V^{+5} en la solución electrolítica positiva.

35 De manera alternativa, también se puede añadir una cantidad en moles de equilibrio del par redox auxiliar Cr^{+2}/Cr^{+3} al par redox principal V^{+2}/V^{+3} en la solución electrolítica negativa. Esta alternativa tiene la ventaja de contribuir a mejorar la tensión de circuito abierto de la celda debido al potencial de reducción estándar más negativo del Cr^{+3} (-0,41 V) en comparación con el del V^{+3} de la solución electrolítica negativa, lo que se suma a la mejora debido al potencial de oxidación estándar más positivo del Ce^{+3} (1,46 V) en comparación con el del V^{+4} de la solución electrolítica positiva.

40 Según una realización adicional, en lugar de una solución electrolítica positiva de ácido sulfúrico habitual que contiene una cantidad determinada de vanadio disuelto del par redox principal V^{+4}/V^{+5} y de una cantidad menor de cerio disuelto del par redox auxiliar Ce^{+3}/Ce^{+4} , y pequeñas cantidades, como mínimo, de un agente que envenena la evolución del oxígeno en los ánodos de carbono del grupo que comprende antimonio (Sb^{+3}), bórax y telurio (Te^{+4}), la solución ácida es de ácido metanosulfónico o de una mezcla de ácido sulfúrico y ácido metanosulfónico. La presencia de ácido metanosulfónico aumenta la solubilidad del cerio, permitiendo concentraciones de cerio muy superiores a 100 mmol/litro, que serían un límite máximo en una solución electrolítica positiva de ácido sulfúrico estándar de vanadio sin una fracción de ácido metanosulfónico añadida a la misma. Aunque sería perfectamente posible utilizar una solución de ácido metanosulfónico, preferentemente, debido a su mayor coste en comparación con el ácido sulfúrico, la fracción de ácido metanosulfónico puede estar comprendida, en general, entre el 5 y el 50 % en peso.

55 Las evidencias de pruebas preliminares parecen indicar que la presencia de iones de cerio dificulta la precipitación del pentóxido de vanadio mediante la reacción: $2VO_2^+ + H_2O = V_2O_5 + 2H^+$, alterando probablemente el mecanismo de polimerización de las moléculas nacientes de V_2O_5 , y esto parece ser un resultado secundario beneficioso de la adición de cerio en la solución electrolítica positiva.

60 En cualquier caso, la amortiguación de los iones V^{+5} en la solución electrolítica positiva mediante la adición de un compuesto de base de Lewis, donador de electrones, soluble en la solución electrolítica ácida, tal como piridina, bipyridina o derivados del benceno, evitará en la práctica la precipitación del pentóxido de vanadio.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La **figura 1** es un diagrama del potencial electroquímico de la zona redox del vanadio y de la zona redox del cerio.

La **figura 2** es un diagrama que muestra la curva característica del potencial electroquímico y la tensión de circuito abierto de la celda para las distintas fases de carga y descarga de un sistema RFB de vanadio con par redox de cerio auxiliar en la solución electrolítica positiva, según la presente invención.

5 DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES

En la presente memoria descriptiva, la notación del estado de ionización V^{+4} del vanadio en la solución ácida se utiliza a menudo en lugar de la notación iónica del óxido VO^{+2} correspondiente, y la notación del estado de ionización V^{+5} en lugar de la notación iónica del óxido VO_2^+ correspondiente.

10 El electrolito habitual utilizado en un sistema de batería de flujo redox (RFB) solo de vanadio de la técnica anterior es una solución acuosa que contiene entre 1 y 2 moles de vanadio y entre 4 y 5 moles de ácido sulfúrico (en concreto, la parte libre real de ácido sulfúrico cambia durante el acondicionamiento y, posteriormente, durante los procesos de carga y descarga). Durante la carga, cuando el vanadio contenido en la solución electrolítica positiva se oxida casi
15 por completo para dar vanadio pentavalente y la tensión de circuito abierto de la celda alcanza el intervalo comprendido entre 1,50 y 1,55 V, la única reacción que puede ocurrir en el electrodo positivo (que se polariza anódicamente durante la carga) es la evolución altamente perjudicial del gas oxígeno.

20 Según la presente invención, a la solución electrolítica positiva ácida de sulfato de vanadio se le añade una pequeña cantidad en moles de cerio, soluble en la solución de ácido sulfúrico y vanadio, cuyo par iónico redox Ce^{+3}/Ce^{+4} tiene un potencial redox estándar de 1,46 V, que es mayor que el potencial redox del par redox V^{+4}/V^{+5} , y un compuesto inhibidor (un veneno) de la evolución del oxígeno en el electrodo de carbono (ánodo) de la celda.

25 En el funcionamiento normal del RFB, los iones de cerio Ce^{+3} añadidos no comenzarán a oxidarse hasta que una cantidad significativa de iones V^{+4} se siga oxidando para dar V^{+5} ni interfiera con dicha reacción de electrodo hasta que el vanadio esté completamente oxidado a V^{+5} .

30 Considerando que el potencial estándar de oxidación del contenido de vanadio es de aproximadamente 1,0 V (estándar significa cuando la concentración de V^{+4} es igual a la concentración de V^{+5}), entonces el potencial requerido para comenzar a oxidar (es decir, a cargar eléctricamente la solución electrolítica positiva) V^{+4} para dar V^{+5} es de 1,0 V, y el potencial de oxidación aumenta gradualmente en la proporción de V^{+5} frente a V^{+4} , siguiendo la relación logarítmica de Nernst. Cuando sustancialmente todos los iones V^{+4} se han oxidado a V^{+5} , el potencial de oxidación habrá alcanzado aproximadamente 1,4 V, y, a esta tensión, los iones Ce^{+3} comenzarán a oxidarse para
35 dar Ce^{+4} . La **figura 1** proporciona una ilustración gráfica del potencial de oxidación característico de un proceso de carga en la solución electrolítica positiva de un sistema RFB, según una realización básica de la presente invención.

A dicho nivel umbral de potencial de oxidación, se puede evitar una reacción anódica parásita de descarga de oxígeno (evolución) aumentando el exceso de potencial de oxígeno en el electrodo positivo con aditivos específicos en la solución electrolítica positiva.

40 Por ejemplo, una pequeña cantidad de metales, tales como Au, In, Pb, Sb, Te o $Na_2B_4O_7$, inhibirá la evolución del oxígeno elevando la sobretensión de descarga en el electrodo de carbono muy por encima de 2,0 V. A este respecto, los aditivos más efectivos son antimonio (Sb^{+5}) y bórax, debido a su capacidad para aumentar la sobretensión de oxígeno en más de 70 mV, mientras que el Te⁺⁴ la elevaría en tan solo 30 mV, el Au⁺³ en 20 mV y el In⁺³ en 10 mV. La utilización de Au impone precauciones, porque si accidentalmente contamina la solución electrolítica negativa, favorecería la evolución parásita de hidrógeno en el electrodo polarizado negativamente.

50 No obstante, una razón decisiva para limitar la elección entre antimonio, bórax y, en menor grado, telurio, es el hecho de que, al igual que el plomo, tienen un efecto inhibidor similar también en la evolución parásita de hidrógeno que puede tener lugar durante el proceso de descarga cuando el electrodo de carbono se polariza catódicamente frente a la misma solución electrolítica positiva. El Sb^{+5} aumenta la sobretensión de hidrógeno en 300 mV, el bórax en 220 mV y el Te⁺⁴ en 150 mV, y el plomo, aunque también es un fuerte inhibidor de la evolución del hidrógeno, tiende a precipitar como PbO_2 en el electrodo de carbono al potencial de oxidación de Ce^{+3} para dar Ce^{+4} .

55 Las cantidades introducidas de estos inhibidores de la evolución parásita de oxígeno e hidrógeno en la solución o las soluciones electrolíticas pueden estar comprendidas en un intervalo de pocos miligramos por litro de solución y, en cualquier caso, dentro del límite de solubilidad de los iones seleccionados.

60 La solubilidad del sulfato de cerio (tanto de las sales de $Ce_2(SO_4)_3$ como de $Ce(SO_4)_2$) disminuye al aumentar la concentración de ácido sulfúrico libre y, para los objetivos de la presente invención, puede permanecer por debajo de 100 mmol/litro. Tanto el Ce^{+3} como el Ce^{+4} forman complejos con ácido sulfúrico, y estos complejos solubilizan los iones de cerio. Los iones de cerio se pueden unir a menos o más grupos SO_4^- creando iones complejos solubles negativos o positivos. La cinética relativamente lenta y el complejo mecanismo de precipitación del sulfato de cerio permiten el funcionamiento de las reacciones redox en zonas de soluciones sobresaturadas de la solubilidad
65 característica del sulfato de cerio, de manera similar a lo que ocurre normalmente en el sistema RFB solo de vanadio.

Según una realización de implementación con ácido sulfúrico solamente, la concentración de cerio puede estar limitada a un intervalo comprendido entre aproximadamente 100 y 500 mmol/litro. Considerando que normalmente hay 1.500 mmol/litro de vanadio, la contribución del cerio añadido a la capacidad de almacenamiento de electricidad estará limitada aproximadamente a entre el 7 % y el 30 %, pero la función real (principal) del cerio es proporcionar una situación de amortiguación de seguridad que evitará la descarga de iones de oxígeno en caso de agotamiento accidental general o localizado de iones V^{+4} oxidables a V^{+5} . El cerio añadido actuará como un amortiguador para mantener la tensión de polarización del ánodo con respecto a la solución electrolítica por debajo del nivel de la sobretensión de oxidación del par Ce^{+3}/Ce^{+4} mediante la absorción de electrones durante un período de tiempo sustancial vinculado a la corriente de carga y al contenido en moles de cerio.

Según otra realización, el ácido utilizado en la solución electrolítica puede no ser ácido sulfúrico, sino ácido metanosulfónico que, además del vanadio, puede solubilizar el cerio cómodamente hasta, e incluso por encima de, 500 mmol/litro.

Este ácido se ha utilizado para solubilizar el cerio (como el par redox del lado positivo) en el zinc/cerio, denominado "Plurion", así como para solubilizar el sulfato de plomo en otros sistemas semi-RFB propuestos, utilizando plomo como el par redox del lado positivo.

Otra realización más es utilizar una mezcla de ácido sulfúrico y ácido metanosulfónico en una proporción suficiente para permitir una mayor solubilidad del sulfato de cerio. Una fracción aumentada de ácido metanosulfónico con respecto a ácido sulfúrico traerá a la solución cantidades crecientes de sulfato de cerio.

Aunque también se puede añadir una misma cantidad en moles de equilibrio del cerio en la solución electrolítica negativa de vanadio para proporcionar un par auxiliar Cr^{+3}/Cr^{+2} de manera similar, capaz de soportar la reacción catódica en caso de agotamiento general o localizado de iones V^{+3} reducibles, o una sobrecarga accidental del sistema RFB de vanadio, evitando la descarga parásita de hidrógeno (envenenada por los inhibidores indicados anteriormente). No obstante, para el lado negativo, el mismo equilibrio se realiza preferentemente y de manera más económica mediante un aumento proporcional de la cantidad en moles de vanadio (es decir, del par redox principal V^{+2}/V^{+3}) en la solución electrolítica negativa.

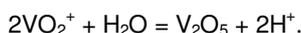
Por ejemplo, si se añaden 0,3 moles/litro de cerio a una solución electrolítica positiva que contiene 1,5 moles/litro de vanadio, el volumen de la misma solución electrolítica de vanadio en el circuito de solución electrolítica negativa se puede aumentar en 1/5 (lo que corresponde a una proporción volumétrica de 1,25 litros de solución electrolítica negativa por cada litro de solución electrolítica positiva).

La **figura 2** muestra los potenciales electroquímicos en los electrodos de la celda y la tensión de circuito abierto de la celda a través de los procesos de carga y descarga. La tensión de la celda será de aproximadamente 1,2 V cuando los electrolitos estén completamente descargados, y de 1,9 V cuando estén completamente cargados.

Tal como se ha descrito en la solicitud anterior mencionada anteriormente de los mismos solicitantes, las posibles diferencias accidentales de la tensión real de la celda entre celdas individuales y las diferencias de densidad de corriente entre electrodos de celda ya no constituyen situaciones de riesgo ocultas con un enfoque arquitectónico de celdas monopolares del sistema RFB solo de vanadio y la protección intrínseca frente a sobrecargas accidentales, así como frente a situaciones localizadas de corta duración y apenas indetectables de agotamiento excesivo de iones V^{+4} anódicamente oxidables en los electrodos de carbono positivos y/o de iones V^{+3} catódicamente reducibles en los electrodos de carbono negativos evitan la degradación rápida de los electrodos positivos, además de aumentar la eficiencia galvánica y evitar problemas de desgasificación y otros inconvenientes.

Un efecto beneficioso adicional notable de la adición de cerio en la solución electrolítica positiva parece ser una consecuencia de la introducción en la solución de vanadio y ácido sulfúrico de sustancias, tales como Ce^{+3} y Ce^{+4} , y ácido metanosulfónico. Los resultados experimentales preliminares muestran que la presencia de iones de cerio, así como la presencia de ácido metanosulfónico, es un obstáculo para la tendencia a precipitar del pentóxido de vanadio. Una posible explicación de este efecto puede estar vinculada al hecho de que la precipitación del pentóxido de vanadio parece ocurrir a través de un proceso de polimerización de las moléculas de óxido de vanadio. Cualquier perturbación en el proceso de formación del polímero dificultaría/retrasaría el proceso. De hecho, la presencia de iones de cerio puede alterar la polimerización de las moléculas de óxido de vanadio, por lo tanto, retardándola. Incluso la presencia de ácido metanosulfónico parece tener un efecto retardador, posiblemente debido a una acción anticoagulante de los iones VO_2^+ .

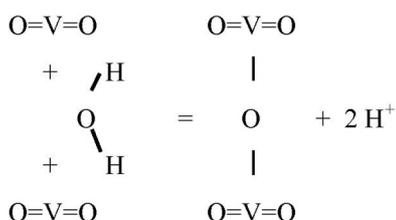
La precipitación del pentóxido de vanadio se produce según la reacción:



Una alta concentración de H^+ retrasa, pero no impide, la precipitación, que finalmente comienza a manifestarse a temperaturas superiores a 50 °C. La concentración de vanadio también influirá en la cinética de esta reacción: una

menor concentración retrasará la precipitación, pero a una temperatura comprendida entre 80 y 100 °C, incluso a una concentración de 0,1 moles/litro, se producirá la precipitación de pentóxido de vanadio.

En la opinión de los solicitantes, la precipitación se produce porque el ion VO_2^+ es un fuerte agente oxidante o, en otras palabras, un aceptor de electrones fuerte, y es atraído por las moléculas donadoras de electrones. El ácido sulfúrico, o mejor el ion SO_4^{2-} , es un donador de electrones de resistencia media y, en cierta medida, satisface las necesidades de VO_2^+ produciendo aductos de solvatación estables, pero a temperaturas superiores a 50 °C, el VO_2^+ comienza a atacar y a oxidar las moléculas de agua (restando electrones del oxígeno de las moléculas de agua) según la siguiente reacción:



Al proporcionar una sustancia donadora de electrones fuerte en la solución ácida, el VO_2^+ compartirá los electrones del donador de electrones fuerte en lugar de atacar la molécula de agua.

La profesora María Kazacos dio a conocer un número abrumadoramente grande de moléculas orgánicas donadoras de electrones, pero la mayoría de ellas no resisten el fuerte poder de oxidación del VO_2^+ . El V^{+4} oxida el azúcar a 100 °C en presencia de un catalizador, mientras que el V^{+5} puede oxidar cualquier compuesto orgánico débil (alifático) a temperatura ambiente, sin ningún catalizador.

Al profesor Larsson le fue mejor para la celda de SuFu, en la que el VO_2^+ , producido por la oxidación de V^{+4} utilizando aire a 100 °C, tiene que permanecer estable en solución a esa temperatura para fluir en el compartimento del electrodo negativo de la celda, donde se reduce catódicamente para dar V^{+4} en los electrodos. Para conseguir esto, el profesor Larsson utilizó un compuesto donador muy fuerte: la piridina. De hecho, el anillo orgánico de la piridina es muy estable y no es oxidado por el VO_2^+ .

La piridina actúa como base de Lewis, donando su par de electrones a un ácido de Lewis, tal como en el complejo de trióxido de azufre y piridina.

Los solicitantes han verificado experimentalmente que, al añadir piridina, bipyridina o benceno a la solución electrolítica positiva que contiene los pares redox $\text{V}^{+4}/\text{V}^{+5}$ y $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ de los sistemas RFB de vanadio de la presente invención, la precipitación de pentóxido de vanadio (VO_2^+) se evita de manera efectiva, incluso a temperaturas tan altas como de 100 °C.

Las diversas realizaciones descritas anteriormente se pueden combinar para dar a conocer realizaciones adicionales. Se pueden hacer otros cambios a las realizaciones a la luz de la descripción detallada anteriormente. En general, en las siguientes reivindicaciones, los términos utilizados no deben ser interpretados como limitativos de las reivindicaciones a las realizaciones específicas dadas a conocer en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, sino que deben ser interpretados para incluir todas las realizaciones posibles junto con el alcance completo de equivalentes a los que otorgan derecho dichas reivindicaciones. En consecuencia, las reivindicaciones no están limitadas por la invención.

REFERENCIAS

[1]. Review of "Redox flow cells for energy conversion", C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D.A. Szanto, F.C. Walsh, Elsevier, Journal of Power Sources 160 (2006), páginas: 716 a 732;

[2]. "Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery", Maria Skyllas-Kazacos, Elsevier, Journal of Power Sources 124 (2003), páginas: 299 a 302;

[3]. "A study of the Ce(III)/Ce(IV) redox couple for redox flow battery application", B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, M. Kumagai, Elsevier, Electrochimica Acta 47 (2002), páginas 3971 a 3976;

[4]. "Chromium redox couples for application to redox flow batteries", C.-H. Bae, E.P.L. Roberts, R.A.W. Dryfe, Pergamon, Electrochimica Acta 48 (2002), páginas: 279 a 287;

- [5]. "Redox potentials and kinetics of the Ce^{3+}/Ce^{4+} redox reaction and solubility of cerium sulphates in sulphuric acid solutions", A. Paulenova, S.E. Creager, J.D. Navratil, Y. Weic, Elsevier, Journal of Power Sources 109 (2002), páginas: 431 a 438;
- 5 [6]. "A novel flow battery-A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II)IV. The influence of additives", Ahmed Hazza, Derek Pletcher, Richard Wills, Elsevier, Article in Press, Journal of Power Sources xxx (2005) xxx-xxx;
- 10 [7]. "A novel flow battery-A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II)III. The influence of conditions on battery performance", Elsevier, Journal of Power Sources 149 (2005) 96 a 102.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sistema de almacenamiento de energía en una batería de flujo redox, que emplea un par redox V^{+4}/V^{+5} en una solución electrolítica positiva y un par redox V^{+2}/V^{+3} en una solución electrolítica negativa de celdas electroquímicas de flujo redox de dicho sistema, estando presente un par redox auxiliar en dicha solución electrolítica positiva en un contenido en moles suficiente para soportar una corriente de carga en el caso de una oxidación sustancialmente completa del vanadio del par redox principal en la solución, y una cantidad en moles de equilibrio de un par redox reducible en dicha solución electrolítica negativa, **caracterizado por que** dicha solución electrolítica positiva contiene ácido metanosulfónico, y dicho par redox auxiliar es Ce^{+3}/Ce^{+4} .
- 10 2. Sistema de almacenamiento de energía en una batería de flujo redox, según la reivindicación 1, en el que dicha solución electrolítica positiva es una mezcla de soluciones de ácido sulfúrico y ácido metanosulfónico, y dicho par redox auxiliar está presente en una cantidad, como mínimo, de 100 mmol/litro en dicha solución electrolítica positiva.
- 15 3. Sistema de almacenamiento de energía en una batería de flujo redox, según la reivindicación 1 o 2, en el que, como mínimo, dicha solución electrolítica positiva comprende, además, una pequeña cantidad de antimonio, bórax o telurio, para aumentar la sobretensión de descarga de oxígeno.
- 20 4. Sistema de almacenamiento de energía en una batería de flujo redox, según la reivindicación 1 o 2, en el que dichos contenidos en moles auxiliares y adicionales de las dos soluciones electrolíticas están adaptados para soportar una corriente de carga más allá de la oxidación completa del vanadio durante un límite de tiempo máximo determinado, impidiendo la descarga accidental de oxígeno en el electrodo positivo de la celda electroquímica de flujo redox.
- 25 5. Sistema de almacenamiento de energía en una batería de flujo redox, según la reivindicación 1 o 2, en el que dicha cantidad en moles de equilibrio de un par redox reducible añadida en la solución electrolítica negativa pertenece al grupo compuesto por V^{+2}/V^{+3} , Cr^{+2}/Cr^{+3} .
- 30 6. Sistema de almacenamiento de energía en una batería de flujo redox, según la reivindicación 1, que comprende, además, un agente anticoagulante en dicha solución electrolítica positiva y/o medios magnéticos adaptados para someter la solución electrolítica positiva en difusión a un campo magnético.
- 35 7. Sistema de almacenamiento de energía en una batería de flujo redox, según la reivindicación 6, en el que dicho agente anticoagulante en dicha solución electrolítica positiva es un compuesto de base de Lewis, donador de electrones, soluble en la solución electrolítica ácida.
- 40 8. Sistema de almacenamiento de energía en una batería de flujo redox, según la reivindicación 6, en el que dicho agente anticoagulante en dicha solución electrolítica positiva pertenece al grupo compuesto por piridina, bupiridina y benceno.

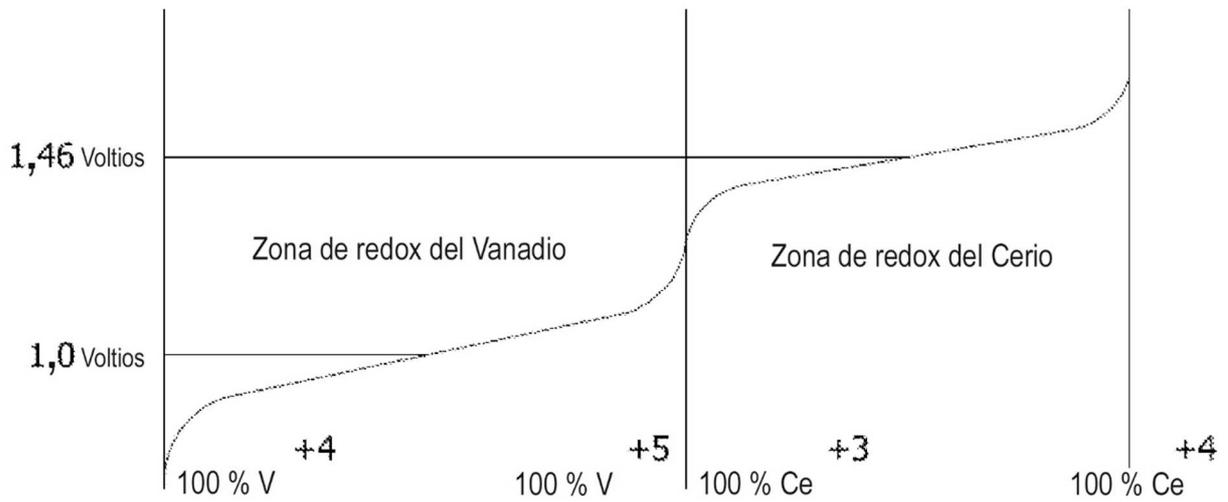


FIG. 1

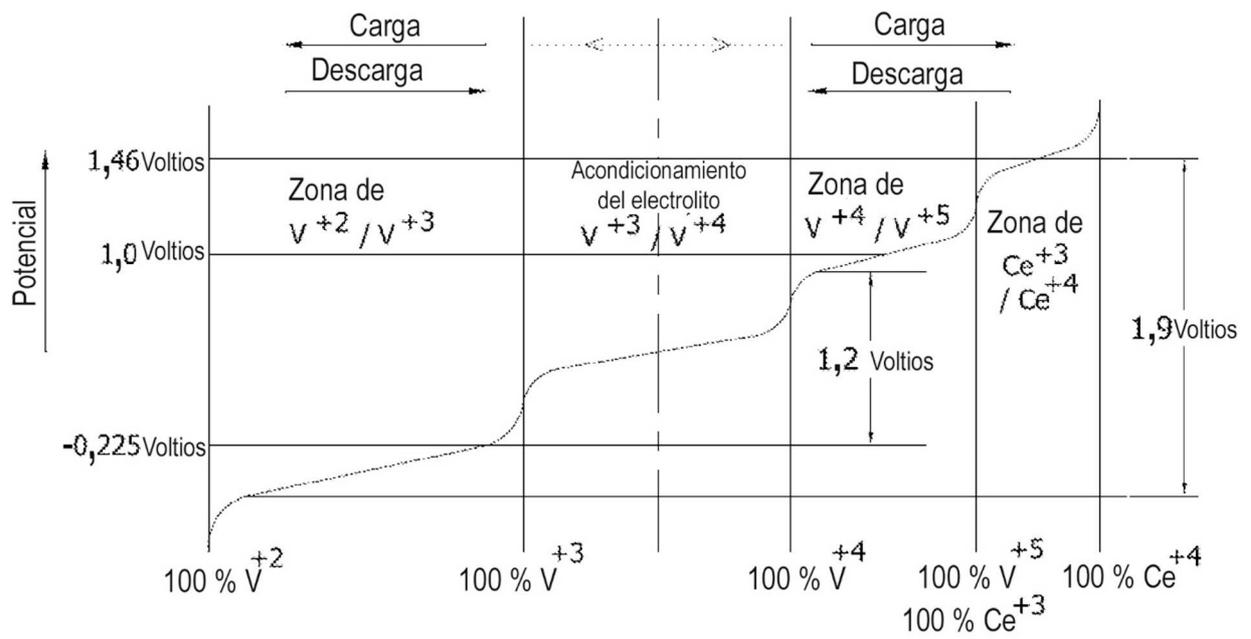


FIG. 2

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

10

- WO 2012057342 W

Literatura no patente citada en la descripción

15

- Redox flow cells for energy conversion. **C. PONCE DE LEON ; A. FRIAS-FERRER ; J. GONZALEZ-GARCIA ; D.A. SZANTO ; F.C. WALSH.** Journal of Power Sources. Elsevier, 2006, vol. 160, 716-732
- Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery. **MARIA SKYLLAS-KAZACOS.** Journal of Power Sources. Elsevier, 2003, vol. 124, 299-302
- A study of the Ce(III)/Ce(IV) redox couple for redox flow battery application. **B. FANG ; S. IWASA ; Y. WEI ; T. ARAI ; M. KUMAGAI.** Electrochimica Acta. Elsevier, 2002, vol. 47, 3971-3976
- Chromium redox couples for application to redox flow batteries. **C.-H. BAE ; E.P.L. ROBERTS ; R.A.W. DRYFE.** Electrochimica Acta. Pergamon, 2002, vol. 48, 279-287
- Redox potentials and kinetics of the Ce³⁺/Ce⁴⁺ redox reaction and solubility of cerium sulphates in sulphuric acid solutions. **A. PAULENOVAA ; S.E. CREAGERB ; J.D. NAVRATILA ; Y. WEIC.** Journal of Power Sources. Elsevier, 2002, vol. 109, 431-438
- A novel flow battery-A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II)IV. The influence of additives. **AHMED HAZZA ; DEREK PLETCHER ; RICHARD WILLS.** Journal of Power Sources. Elsevier, 2005
- A novel flow battery-A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II) III. The influence of conditions on battery performance. Journal of Power Sources. Elsevier, 2005, vol. 149, 96-102