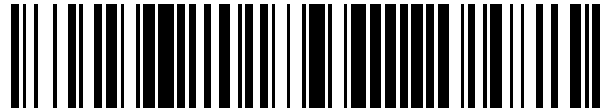


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 957**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2010 E 10711357 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015 EP 2399317**

54 Título: **Método de almacenamiento de energía eléctrica en líquidos iónicos**

30 Prioridad:

18.02.2009 DE 102009009357

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2015

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**NOACK, JENS;
TÜBKE, JENS y
PINKWART, KARSTEN**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 539 957 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de almacenamiento de energía eléctrica en líquidos iónicos

5 **[0001]** La energía eléctrica puede ser almacenada por medio de distintos procesos. Una posibilidad es la transformación de energía eléctrica en energía química mediante reacciones químicas en superficies de electrodos por medio de corriente eléctrica. Esta clase de almacenamiento de energía se usa técnicamente a gran escala en baterías secundarias (acumuladores).

10 **[0002]** En la publicación Journal of Power Sources 109 (2002) se describe en las páginas 327 a 332 la reacción redox en sistemas salinos fundidos a base de cloruros de 1-etil-3-metilimidazolio-hierro para aplicaciones en baterías.

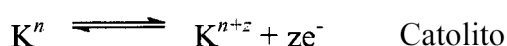
15 **[0003]** La patente US 4.786.567 se refiere a una batería redox de vanadio, así como a procedimientos de carga y procedimientos de obtención de energía usando la batería redox de vanadio.

20 **[0004]** Una batería secundaria es una célula electroquímica que consta de dos semicélulas, que a su vez están separadas mediante un separador conductor de iones. El separador proporciona un equilibrado de la carga, pero impide el paso de sustancia entre las semicélulas. En la semicélula negativa tiene lugar durante el proceso de acumulación una reducción de la sustancia activa, y en la semicélula positiva tiene lugar una oxidación. En el proceso de acumulación circulan con ello electrones de la semicélula positiva a la semicélula negativa, y en el proceso de descarga circulan en dirección inversa.

25 **[0005]** Para permitir un equilibrado de la carga y un movimiento de los iones, en ambas semicélulas es necesaria como conductor de iones una sustancia líquida o una mezcla de sustancias líquidas, que recibe el nombre de electrolito. El electrodo es a todo ello el límite de fase entre conductor eléctrico y conductor iónico. El material activo puede ser el propio electrodo, una sustancia disuelta en el electrolito, o bien sustancias incluidas en el material electrodo.

30 **[0006]** Si el material activo del electrolito negativo (anolito) y del electrolito positivo (catolito) consta de sustancias disueltas en el electrolito, se da entonces el caso de que en este tipo de batería la cantidad de energía y la potencia pueden escalarse independientemente entre sí, puesto que el electrolito puede pasarse por los electrodos procedente de depósitos de almacenamiento. Este tipo de acumulador electroquímico de energía recibe el nombre de batería de flujo redox.

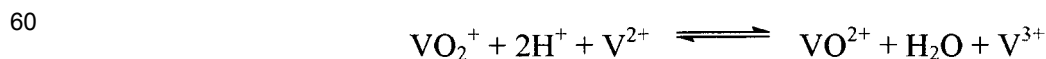
35 **[0007]** Las reacciones químicas generales son las siguientes:



45 **[0008]** El electrolito de las baterías de flujo redox consta típicamente de ácidos minerales o ácidos orgánicos disueltos en agua. Gracias al uso de agua como componente del electrolito, con electrodos de grafito es en comparación con un electrodo de hidrógeno estándar posible una ventana de potencial de aprox. -0,5 V a 1,2 V. Más allá de estos límites llamados ventana de potencial se produce una descomposición de agua y con la misma la destrucción del electrolito basado en agua, una generación de gas y una pérdida de rendimiento. La tensión total de una batería de flujo redox basada en agua con electrodos de grafito queda con ello limitada a un máximo de 1,7 V.

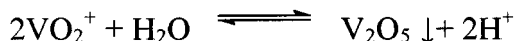
50 **[0009]** Existen sin embargo combinaciones de parejas redox en las que se da una tensión de más de 1,7 V. Para poder usar estas combinaciones de parejas redox como acumuladores electroquímicos de energía, deben aplicarse electrolitos no acuosos, como es posible con ácidos orgánicos, o bien deben hallarse nuevos materiales electrodo con mayor ventana de potencial. Debido a $P = U \cdot I$ va acompañada del incremento de la tensión una creciente densidad de potencia, y debido a $W = U \cdot I \cdot t$ es posible una creciente densidad de energía.

55 **[0010]** La densidad de energía de las baterías de flujo redox es dependiente de la solubilidad de las parejas redox. Para una densidad de energía lo más alta posible las parejas redox se encuentran en el límite de la solubilidad en el electrolito. Un tipo de batería de flujo redox es la batería de flujo redox de vanadio. La ecuación de reacción de una batería de flujo redox de vanadio de este tipo es la siguiente:



[0011] En este acumulador electroquímico de energía se usa en el electrolito positivo (catolito) así como en el electrolito negativo (anolito) vanadio en distintos niveles de oxidación. Al usar ácido sulfúrico acuoso como solvente, la

5 concentración de vanadio queda limitada a aprox. 1,6 moles/l. El motivo de ello radica en la limitada solubilidad de los cationes de divanadilo (VO_2^+) en el ácido sulfúrico acuoso. A temperaturas de más de 40°C se forma según la ecuación en dependencia del tiempo y de la relación de cationes de vanadilo/divanadilo ($\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$) a partir de los cationes de divanadilo (VO_2^+) disueltos pentóxido de vanadio (V_2O_5) en el catolito, que ya no está disponible para las reacciones químicas, reduce debido a ello la potencia y capacidad del acumulador y produce un incremento de presión en el catolito debido a la acción filtrante del fieltro de grafito en la semicélula positiva.



[0012] En una batería de flujo redox de vanadio se producen cationes de divanadilo (VO_2^+) durante el proceso de carga según la siguiente ecuación de reacción:



[0013] En sistemas acuosos el carbono posee en sus modificaciones en forma de diamante, grafito y carbono vidriado una gran ventana electroquímica de potencial. Los materiales electródicos con equiparables ventanas de potencial no deben permitir capas pasivadoras o reacciones secundarias. Por este motivo se usan en las baterías de flujo redox habitualmente electrodos de grafito, para impedir una descomposición del agua. Por otra parte se usan ácidos orgánicos como p. ej. ácido metanosulfónico como componente del electrolito, para poder usar combinaciones de parejas redox más allá del límite de los 1,7 V.

[0014] La ventana electroquímica de potencial, es decir la gama de tensiones entre la formación de oxígeno y hidrógeno, es decir entre la descomposición (electrólisis) del agua con respecto al electrodo de hidrógeno estándar, es dependiente del material del electrodo. Los electrodos metálicos presentan en la mayoría de los casos una ventana de potencial considerablemente más baja en comparación con los electrodos basados en carbono de grafito, o bien forman capas pasivadoras, es decir reductoras de la potencia. Puesto que para el uso de las parejas redox sin embargo se necesita una ventana electroquímica de potencial lo más ancha posible, se recurre, como ya se ha aclarado anteriormente, al carbono en sus modificaciones en forma de diamante, grafito y carbono vidriado. Los electrodos puramente de grafito poseen en comparación con los metales una sensiblemente menor resistencia y conductividad eléctrica. Para incrementar la estabilidad se hace uso de materiales compuestos hechos a base de mezclas de grafito y polímero. El uso de polímeros conduce sin embargo de nuevo a una reducción de la conductividad eléctrica y con ello a pérdidas de potencia debido a pérdidas de resistencia.

[0015] En general la densidad de energía de una batería de flujo redox depende directamente de la solubilidad de las parejas redox en el electrolito. Para incrementar la solubilidad, se usan a elevadas concentraciones ácidos o bases como componentes del electrolito, o bien se añaden estabilizadores.

[0016] Como ya se ha discutido anteriormente, la precipitación de pentóxido de vanadio en las baterías de flujo redox de vanadio representa un problema. Para impedir tales precipitaciones de pentóxido de vanadio, en el estado de la técnica se aplican habitualmente cuatro medidas.

1. La temperatura de trabajo del sistema de batería se establece entre $0^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$. A $T < 0^\circ\text{C}$ el electrolito acuoso empieza a pasar al estado sólido en forma de agregado, aumentando la viscosidad del electrolito de la zona de trabajo al descender la temperatura. Una congelación del electrolito produce una destrucción de la batería. A temperaturas de más de 40°C se producen irreversibles precipitaciones de pentóxido de vanadio sólido. Una limitación de la temperatura dentro de esta gama de temperaturas de trabajo significa una supervisión de la temperatura y una regulación de la temperatura de la instalación. Por un lado p. ej. mediante calefacción debe garantizarse que el electrolito no se congele, destruyendo con ello la instalación, y por otro lado la temperatura en el espacio de reacción no deberá aumentar hasta más de 40°C . Esto debe dado el caso garantizarse mediante refrigeración.

2. La precipitación de pentóxido de vanadio sólido es dependiente de la relación de cationes de vanadilo/divanadilo. Cuanto más alta sea la concentración de cationes de divanadilo, que aumenta en el proceso de carga, tanto más alta será la probabilidad de precipitación de pentóxido de vanadio sólido incluso dentro de los límites de temperatura de $0^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$. Por este motivo, a una concentración de vanadio $> 1,6$ moles/l en el proceso de carga tan sólo aproximadamente un 80% de los cationes de vanadilo es transformado en cationes de divanadilo, lo que corresponde a un estado de carga de un 80%.

3. La concentración estándar del electrolito de vanadio es de 1,6 moles/l en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 3M. Esto constituye una solución de compromiso entre una viscosidad incrementada a más altas concentraciones de ácido sulfúrico (incremento del consumo de energía para bombas, y con el mismo, pérdida de rendimiento) y la densidad de energía. En los límites de temperatura la precipitación de pentóxido de vanadio se impide mediante aprox. 0,05 moles/l de ácido fosfórico.

4. Debido a un incremento de la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito es posible una escasamente más alta solubilidad de cationes de vanadilo/divanadilo. Los límites para ello están situados a aproximadamente vanadio 2M en ácido sulfúrico 4-5M.

[0017] La adopción de las medidas anteriormente perfiladas redundará por consiguiente en menoscabo del funcionamiento de una batería de flujo redox de vanadio.

5 [0018] A este respecto hay también que tener en cuenta que según la *REGLA DE VAN'T HOFF* (Regla RGT), al producirse un incremento de la temperatura de 10°K la velocidad de reacción de las reacciones químicas aumenta en aproximadamente el doble. Un incremento de la velocidad de reacción va ligado a un incremento de la densidad de potencia. En las baterías de flujo redox se trabaja en la medida de lo posible a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. En la batería de flujo redox de vanadio, debido a la precipitación de pentóxido de vanadio está uno limitado a una temperatura de como máximo 40°C.

10 [0019] En general la temperatura de trabajo está limitada a muy por debajo de la temperatura de ebullición del electrolito, puesto que debido a la rápidamente creciente presión parcial del electrolito se produce una acumulación de presión en todo el sistema, lo cual puede conducir a fugas, no pudiendo ya el electrolito participar en la reacción. Por consiguiente, las baterías de flujo redox habituales en la actualidad pueden funcionar tan sólo dentro de una gama de temperaturas perfectamente limitada.

15 [0020] Una finalidad de la presente invención consiste en aportar una batería de flujo redox en la que las desventajas anteriormente descritas sean evitadas en lo posible y se permita una mayor variabilidad al seleccionar los parámetros de funcionamiento tales como p. ej. la temperatura de funcionamiento o la elección del material electrodo.

20 [0021] Esta finalidad es alcanzada según la presente invención mediante la aportación de una batería de flujo redox que comprende un electrolito que contiene al menos un líquido iónico, en donde el anión del (de los) líquido(s) iónico(s) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de halogenuro, fosfato, nitrito, nitrato, sulfato, hidrogenosulfato, carbonato, hidrogenocarbonato, fosfonato, fosfinato, sulfonato, carboxilato, imida, metida o sus mezclas, y el electrolito consta en al menos un 90% en peso del (de los) líquido(s) iónico(s).

25 [0022] Dentro del marco de la presente invención el concepto "batería de flujo redox" se usa con su significado habitual. La forma constructiva de principio de una batería de flujo redox es conocida para el experto en la materia.

30 [0023] La batería de flujo redox almacena energía eléctrica en compuestos químicos y por consiguiente está emparentada con los acumuladores. A diferencia de los acumuladores clásicos, los dos electrolitos acumuladores de energía circulan en dos circuitos separados, entre los que en la batería mediante una membrana, o sea mediante un separador, es posible un intercambio de carga. Los electrolitos se tienen fuera de la batería en depósitos o tanques separados, debido a lo cual la energía almacenada ya no depende del tamaño de la célula, pudiendo con ello escalarse por separado la energía y la potencia.

35 [0024] En coincidencia con una convencional batería de flujo redox, la batería de flujo redox según la invención presenta por consiguiente una semicélula positiva, una semicélula negativa, un separador que separa ambas semicélulas, dos electrodos y dos depósitos de electrolito que se encuentran fuera de las células.

40 [0025] Como ya se ha manifestado anteriormente, el separador permite un intercambio de carga, pero impide el paso de sustancia entre las semicélulas. En la semicélula negativa durante el proceso de acumulación tiene lugar una reducción de la sustancia activa, mientras que en la semicélula positiva tiene lugar una oxidación. En el proceso de acumulación circulan por consiguiente electrodos de la semicélula positiva a la semicélula negativa, y en el proceso de descarga circulan en dirección opuesta.

45 [0026] A modo de ejemplo muestra la Figura 1 la forma constructiva de principio de una batería de flujo redox con (a) un separador conductor de iones, (b) electrodos, (c) depósitos de electrolito, (d) bombas de electrolito, (e) fuente/sumidero de energía eléctrica y (f) semicélula positiva y negativa.

50 [0027] Dentro del marco de la presente invención el concepto de "líquido iónico" se usa con su significado habitual, es decir que se entienden por líquidos iónicos compuestos iónicos orgánicos que se componen de un anión orgánico o inorgánico y un voluminoso catión orgánico. Si el líquido iónico está a menos de 100°C en fusión en estado líquido, se habla de RTILs (Room Temperature Ionic Liquids).

55 [0028] Las propiedades típicas de los líquidos iónicos son las siguientes:

- alta estabilidad química,
- ancha ventana de potencial (alta estabilidad electroquímica),
- 60 - alta conductividad iónica,
- pequeña presión de vapor,
- no combustibles,
- alta estabilidad térmica.

[0029] La gran amplitud de variación de los sustituyentes orgánicos y el gran número de posibilidades de combinación de aniones y cationes permiten influenciar las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos dentro de una amplia gama de valores y adaptarlas apropiadamente a las distintas aplicaciones.

5 [0030] Preferiblemente ambas semicélulas (es decir, la positiva y la negativa) de la batería de flujo redox contienen un líquido iónico, pudiendo los líquidos iónicos ser iguales o distintos.

[0031] En una forma de realización preferida el electrolito contiene menos de un 0,05% en peso de agua, más preferiblemente menos de un 0,02% en peso, y aun más preferiblemente menos de un 0,01% en peso de agua.

10

[0032] Preferiblemente el electrolito está exento de agua.

[0033] Mediante el uso de electrolitos sin agua es realizable una ventana electroquímica de potencial mayor que la de las baterías de flujo redox basadas en agua. Con el incremento de la tensión se incrementan la potencia y la densidad de energía del sistema.

15

[0034] Según la invención el electrolito de la batería de flujo redox consta en al menos un 90% en peso, y preferiblemente en al menos un 100% en peso, del (de los) líquido(s) iónico(s).

20

[0035] Según la invención, el anión del (de los) líquido(s) iónico(s) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de halogenuro, fosfato, como p. ej. hexafluorofosfato, nitrito, nitrato, sulfato como p. ej. alquilsulfato, hidrogenosulfato, carbonato, hidrogenocarbonato, fosfonato, fosfinato, sulfonato como p. ej. tosilato o metanosulfonato, carboxilato como p. ej. formiato, imida como p. ej. bis(trifluorometilsulfonil)imida, metida o sus mezclas.

25

[0036] Como aniones preferidos pueden a modo de ejemplo mencionarse los siguientes: fluoruro, hexafluorofosfato, nitrito, nitrato, sulfato, hidrogenosulfato, carbonato, hidrogenocarbonato, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, vinilfosfonato, dicianamida, bis(pentafluoroetil)fosfinato, tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, tris(heptanofluoropropil)trifluorofosfato, sulfonato orgánico de fórmula general $[R_e-SO_3]^-$, en donde R_e representa a un residuo orgánico, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático con contenido de carbono con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o puede estar sustituido con halógeno o uno o varios grupos funcionales,

30

[0037] Carboxilato de fórmula general $[R_f-COO]^-$, en donde R_f representa a hidrógeno o un residuo orgánico, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático con contenido de carbono con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o puede estar sustituido con halógeno o uno o varios grupos funcionales, (fluoroalquil)fluorofosfato,

35

[0038] Imida de las fórmulas generales $[R_g-SO_2-N-SO_2-R_h]^-$, $[R_j-SO_2-N-CO-R_i]^-$ o $[R_k-CO-N-CO-R_l]^-$, en donde R_g a R_l independientemente entre sí representan a hidrógeno o un residuo orgánico, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático con contenido de carbono con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o puede estar sustituido con halógeno o uno o varios grupos funcionales;

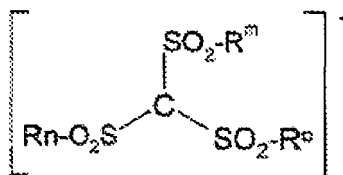
40

metida de fórmula general

45

[0039]

50



55

en donde R_m a R_o independientemente entre sí representan a hidrógeno o un residuo orgánico, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático con contenido de carbono con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o puede estar sustituido con halógeno o uno o varios grupos funcionales; sulfato orgánico de fórmula general $[R_p-O-SO_3]^-$, en donde R_p representa a un residuo orgánico, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático con contenido de carbono con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o puede estar sustituido con halógeno o uno o varios grupos funcionales.

60

[0040] Preferiblemente el catión del (de los) líquido(s) iónico(s) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de imidazolio, piridinio, pirazolio, quinolinio, tiazolinio, triacinio, pirrolidinio, fosfonio, amonio, sulfonio o sus mezclas.

5 [0041] Como cationes preferidos del líquido iónico pueden a título de ejemplo mencionarse los siguientes:
 cationes de amonio cuaternario de fórmula general $[NR_1R_2R_3R_4]^+$, en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser iguales o distintos y significan alquilo de C_{1-12} o fenil- C_{1-4} -alquilo, y/o R_1 y R_2 representan juntos a un residuo alquenileno de C_{4-5} sustituido o insustituido;
 10 cationes de fosfonio cuaternario de fórmula general $[PR_1R_2R_3R_4]^+$, en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser iguales o distintos y significan alquilo de C_{1-12} o fenil- C_{1-4} -alquilo, y/o R_1 y R_2 representan juntos a un residuo alquenileno de C_{4-5} sustituido o insustituido;

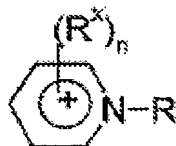
[0042] Cationes de imidazolio de fórmula general

15



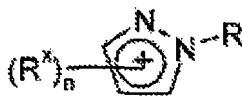
20 [0043] Cationes de piridinio de fórmula general

25



[0044] Cationes de pirazolio de fórmula general

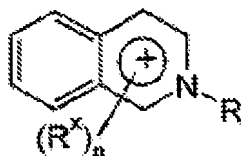
30



35

[0045] Cationes de quinolinio de fórmula general

40



[0046] Cationes de tiazolio de fórmula general

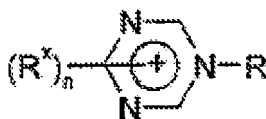
45



50

[0047] Cationes de triacinio de fórmula general

55



60 en donde n , R y R^x tienen el significado siguiente:
 n es 0, 1, 2, 3 o 4;
 R es hidrógeno, alquilo de C_{1-12} o fenil- C_{1-4} -alquilo;
 R^x es alquilo de C_{1-6} , halógeno, amino, ciano, alcoxi de C_{1-4} , carboxilato o sulfonato.

[0048] Los líquidos iónicos ofrecen la posibilidad de disolver las parejas redox y usarlas como electrolito en baterías de flujo redox.

5 **[0049]** Preferiblemente, para la semicélula positiva la pareja redox es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de V^{4+}/V^{5+} , F_2/F^- , O_2/O^{2-} , O_3/O_2 , Ag^2+/Ag^+ , Co^{3+}/Co^{2+} , N_2O/N_2 , Ce^{4+}/Ce^{3+} , Au^+/Au , Mn^{7+}/Mn^{4+} , Ni^{4+}/Ni^{2+} , Mn^{3+}/Mn^{2+} , Pb^{4+}/Pb^{2+} , Au^{3+}/Au^+ , Cl_2/Cl^- , Ti^{3+}/Ti^{2+} , Mn^{4+}/Mn^{2+} , Cu^{2+}/Cu^+ , Pu^{5+}/Pu^{4+} , Br_2/Br^- , I^{5+}/I^- , Fe^{3+}/Fe^{2+} , Pu^{4+}/Pu^{3+} , Hg^{2+}/Hg_2^{2+} , Hg^{2+}/Hg , U^{5+}/U^{4+} , Ag^{2+}/Ag^+ , V^{4+}/V^{3+} , Ru^{3+}/Ru^{2+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} , Cl_2/Cl^- o I_2/I^- .

10 **[0050]** Preferiblemente, para la semicélula negativa la pareja redox es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de V^{3+}/V^{2+} , Np^{4+}/Np^{3+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} , Sr^{2+}/Sr , Ba^{2+}/Ba , Ce^{3+}/Ce , Zn^{2+}/Zn , As^{5+}/As^{3+} , U^{4+}/U^{3+} , Sb^{5+}/Sb^{3+} , S^{4+}/S^{2+} , Ti^{4+}/Ti^{2+} , In^{3+}/In^{2+} , Ni^{4+}/Ni^{2+} , S/S^{2-} , Cr^{3+}/Cr^{2+} , In^{2+}/In^+ , Ti^{3+}/Ti^{2+} , Eu^{3+}/Eu^{2+} , Pb^{2+}/Pb , Tl^+/Tl , Ti^{4+}/Ti^{3+} , Na^+/Na , Li^+/Li , K^+/K , Mg^+/Mg , Mg^{2+}/Mg , Ca^+/Ca , Ca^{2+}/Ca , Sr^+/Sr o Be^{2+}/Be .

15 **[0051]** En una forma de realización preferida, en cuanto a la batería de flujo redox se trata de una batería de flujo redox de vanadio, es decir que para la semicélula positiva se usa V^{4+}/V^{5+} como pareja redox y para la semicélula negativa se usa V^{3+}/V^{2+} como pareja redox.

[0052] En otras formas de realización preferidas pueden mencionarse a título de ejemplo las siguientes baterías de flujo redox:

- 20 - Batería de flujo redox de cromo-hierro
Semicélula positiva: Fe^{2+}/Fe^{3+} ; semicélula negativa: Cr^{2+}/Cr^{3+}
- Batería de flujo redox de vanadio-cerio
Semicélula positiva: Ce^{3+}/Ce^{4+} ; semicélula negativa: V^{2+}/V^{3+}
- 25 - Batería de flujo redox de titanio-hierro
Semicélula positiva: Fe^{2+}/Fe^{3+} ; semicélula negativa: Ti^{3+}/Ti^{4+}
- Batería de flujo redox de bromuro-polisulfuro
Semicélula positiva: Br_2/Br^- ; semicélula negativa: S_4^{2-}/S_2^{2-}
- Batería de flujo redox de bromuro-vanadio
Semicélula positiva: Br_2/Br^- ; semicélula negativa: V^{2+}/V^{3+}
- 30 - Batería de flujo redox de bromo-cinc
Semicélula positiva: Zn/Zn^{2+} ; semicélula negativa: Br_2/Br^-

[0053] En una forma de realización preferida la batería de flujo redox de vanadio presenta una temperatura de funcionamiento situada dentro de la gama de temperaturas que va desde $-30^\circ C$ hasta $400^\circ C$, y más preferiblemente situada dentro de la gama de temperaturas que va desde $-20^\circ C$ hasta $200^\circ C$. En una forma de realización preferida la temperatura de funcionamiento de la batería de flujo redox de vanadio es de más de $40^\circ C$, y aun más preferiblemente, de más de $50^\circ C$.

40 **[0054]** Preferiblemente, en la batería de flujo redox de vanadio la concentración de los iones de vanadio en el electrolito está situada dentro de la gama de valores que va desde 0,1 moles/l hasta 10 moles/l, y aun más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde 0,1 moles/l hasta 5 moles/l. En una forma de realización preferida la concentración de los iones de vanadio en el electrolito es de más de 2 moles/l, y aun más preferiblemente de más de 3 moles/l.

45 **[0055]** Como ya se ha discutido anteriormente, en la convencional batería de flujo redox de vanadio se produce formación de pentóxido de vanadio sólido a temperaturas de más de $40^\circ C$ y a concentraciones de vanadio de más de 1,6 moles/l. Mediante el uso de líquidos iónicos, y preferiblemente de líquidos iónicos exentos de agua, no tiene lugar la formación de pentóxido de vanadio sólido. Con ello pueden alcanzarse más altas concentraciones de vanadio en el electrolito. Esto conduce a más altas densidades de energía en una batería de flujo redox de vanadio. Además el campo de trabajo de la batería puede extenderse hasta más de $40^\circ C$, lo cual conduce a una más alta densidad de potencia.

50 **[0056]** Los líquidos iónicos poseen puntos de fusión y de ebullición distintos de los del agua y los de los ácidos y bases disueltos en agua. Con ello se tienen otras gamas de valores de trabajo, que no pueden ser alcanzadas con electrolitos acuosos. Así pueden alcanzarse temperaturas de funcionamiento considerablemente superiores al punto de ebullición del agua ($100^\circ C$), y con las mismas más altas densidades de potencia. Puede prescindirse de eventuales dispositivos de refrigeración y supervisión. Del mismo modo, con líquidos iónicos pueden alcanzarse temperaturas de funcionamiento inferiores al punto de congelación del agua ($0^\circ C$). Con ello puede prescindirse de un eventual calentamiento de la instalación.

60 **[0057]** En una forma de realización preferida, al menos en una semicélula, y más preferiblemente en ambas semicélulas de la batería de flujo redox la pareja redox es formada por el líquido iónico.

[0058] Los líquidos iónicos pueden por sí mismos formar las parejas redox. Gracias a ello ya no es necesario disolver sustancias como parejas redox hasta el límite de su solubilidad en un líquido, sino que el propio solvente puede usarse como electrolito y pareja redox.

5 **[0059]** Esto ofrece la ventaja de que la densidad de energía del sistema ya no depende de la solubilidad de las parejas redox en el electrolito y de la tensión, sino de la masa molar de los líquidos iónicos y de la tensión que se produce. Con ello pueden alcanzarse densidades de energía considerablemente más altas que las de los sistemas actuales con electrolitos acuosos.

10 **[0060]** En una forma de realización preferida la batería de flujo redox según la invención presenta electrodos metálicos. El metal es preferiblemente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de hierro, aleaciones de hierro, cobre, aleaciones de cobre, níquel, aleaciones de níquel, cinc, aleaciones de cinc, plata, aleaciones de plata, aluminio y aleaciones de aluminio.

15 **[0061]** Gracias al uso de líquidos iónicos con muy bajo contenido de agua o de líquidos iónicos exentos de agua puede impedirse por completo o al menos en gran medida la descomposición de agua. La ventana de potencial se encuentra dentro de la descomposición de los líquidos iónicos. Con ello pueden usarse electrodos metálicos, contrariamente a lo que sucede en el caso de los electrolitos acuosos.

20 **[0062]** Como alternativa, en otra forma de realización preferida el electrodo es de diamante o de óxido de indio-estaño (ITO). Estos materiales electródicos son químicamente inertes frente a un gran número de sustancias y mecánicamente estables.

25 **[0063]** Los electrodos son aplicados a un sustrato adecuado mediante conocidos procedimientos de recubrimiento (como p. ej. CVD, PVD), o bien se fabrican aparte y se prensan con el sustrato. La variante mencionada en último lugar se aplica cuando para el sustrato deseado no se dispone de procedimientos de recubrimiento.

30 **[0064]** Para el ajuste de la deseada conductividad eléctrica, los electrodos de diamante se dopan preferiblemente con boro, nitrógeno y/o fósforo. Mediante la elección del agente dopante y del grado de dopado puede adaptarse la conductividad eléctrica.

35 **[0065]** En una forma de realización preferida el electrolito de la batería de flujo redox según la invención no presenta adición alguna de agentes estabilizadores y/o ácidos o bases.

40 **[0066]** Las parejas redox presentan en los líquidos iónicos solubilidades distintas de las que presentan en sistemas acuosos. Además las solubilidades se diferencian también muy marcadamente de los líquidos iónicos entre sí. Las parejas redox pueden presentar en líquidos iónicos una solubilidad más alta que la que sería posible en sistemas acuosos. Puede prescindirse de los agentes estabilizadores o de la adición de ácidos o bases.

45 **[0067]** Preferiblemente el separador entre ambas semicélulas es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de NAFION; Fumasep FAP, FAD, FAB, FKE, FKS, FKB, FTAM-A, FTAM-E, FKL, FAA, FTAM-E, FTAM-A, FAS, FBM y separadores microporosos.

50 **[0068]** Según otro aspecto la presente invención se refiere al uso de un electrolito que contiene un líquido iónico, en una batería de flujo redox, en donde el anión del (de los) líquido(s) iónico(s) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de halogenuro, fosfato, nitrito, nitrato, sulfato, hidrogenosulfato, carbonato, hidrogenocarbonato, fosfonato, fosfinato, sulfonato, carboxilato, imida, metida o sus mezclas; y el electrolito consta en al menos un 90% en peso del (de los) líquido(s) iónico(s).

55 **[0069]** Con respecto a las preferidas propiedades del líquido iónico, del electrolito y de la batería de flujo redox puede hacerse referencia a lo anteriormente expuesto.

60 **[0070]** Se aclara a continuación más en detalle la presente invención por medio de los ejemplos que se describen a continuación.

Ejemplos

65 **[0071]** En el ejemplo que se describe a continuación se usó formiato de 2-hidroxietilo como líquido iónico y solvente para sales inorgánicas en una batería de flujo redox.

70 **[0072]** Sendas porciones de 0,5 moles de cloruro de vanadio(III) (VCl_3) fueron disueltas en 2 x 50 ml de formiato de 2-hidroxietilamonio. En ambas soluciones el vanadio trivalente fue reducido y oxidado electrolíticamente en electrodos de carbono mediante una célula de paso para ser así convertido en V^{2+} y V^{4+} . Otra solución de 0,5 moles de VCl_3 en 50 ml de formiato de 2-hidroxietilamonio sirvió con la solución de V^{4+} producida electrolíticamente de electrolito de partida para los ensayos de acumulación de energía y toma de energía.

5 [0073] La solución de V^{3+} sirvió de anolito y mediante una bomba fue introducida en la semicélula negativa de una célula de paso electroquímica. La solución de V^{4+} sirvió de catolito y fue introducida en la semicélula positiva de la célula de paso. Las soluciones no siguieron siendo bombeadas en el circuito a través de la célula. Mediante un sistema de pruebas de baterías la célula fue cargada y descargada estáticamente con una máxima densidad de corriente de 5 mA/cm^2 dentro de los límites de $0,5 \text{ V} - 1,65 \text{ V}$. Se hicieron con ello aproximadamente 9000 ciclos. En la Figura 2 está registrada la curva de tensión de los primeros 10 ciclos de carga y descarga.

10 [0074] En la Figura 3 está representado el curso de la capacidad de descarga, referida a la primera capacidad de descarga, de los primeros 5000 ciclos de carga y descarga.

15 [0075] La Figura 2 muestra las diez primeras curvas de carga y descarga de una batería de flujo redox de vanadio estacionaria con formiato de 2-hidroxietilamonio como solvente. La célula fue cargada galvanostáticamente con una intensidad constante de $0,25 \text{ A}$ hasta una tensión de $1,65 \text{ V}$. A continuación se pasó a carga potencioestática a una tensión de $1,65 \text{ V}$ hasta una intensidad de corriente de $0,15 \text{ A}$. A continuación de ello tuvo lugar de inmediato el proceso de descarga. A una intensidad de corriente de $0,25 \text{ A}$ la batería fue descargada galvanostáticamente hasta una tensión de $0,5 \text{ V}$. A continuación de ello tuvo lugar la descarga potencioestática a una tensión de $0,5 \text{ V}$ hasta alcanzar un límite de intensidad inferior de $0,15 \text{ A}$. Tras el proceso de descarga tuvo lugar un paso con la medición de la tensión en bornes por espacio de 60 segundos sin carga. En este paso la tensión de la batería sube hasta aprox. $0,7 \text{ V}$. Estos ciclos de carga/descarga fueron realizados 5000 veces como está representado en la Figura 3. Además en la Figura 3 está representada la capacidad calculada a partir de las mediciones de intensidad, tensión y tiempo referida a la primera capacidad de descarga. La capacidad de descarga del primer proceso de descarga en amperios-horas (Ah) fue establecida en 1 y la capacidad de descarga de los ciclos siguientes fue referida al primer valor. Durante los primeros 1000 ciclos se registra un fuerte descenso de la capacidad, que sin embargo a continuación se recupera en corto espacio de tiempo hasta más arriba del valor de partida. Incluso después de 5000 ciclos es aún mensurable una capacidad de aproximadamente un 20% de la capacidad de partida.

20

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Batería de flujo redox que comprende un electrolito que contiene al menos un líquido iónico, en donde el anión del (de los) líquido(s) iónico(s) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de halogenuro, fosfato, nitrito, nitrato, sulfato, hidrogenosulfato, carbonato, hidrogenocarbonato, fosfonato, fosfinato, sulfonato, carboxilato, imida, metida o sus mezclas, y el electrolito consta al menos en un 90% en peso del (de los) líquido(s) iónico(s).
- 10 2. Batería de flujo redox según la reivindicación 1, en donde ambas semicélulas de la batería de flujo redox contiene un líquido iónico y los líquidos iónicos pueden ser iguales o distintos.
- 15 3. Batería de flujo redox según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el electrolito contiene menos de un 0,02% en peso de agua, y preferiblemente está exento de agua.
- 15 4. Batería de flujo redox según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el catión del (de los) líquido(s) iónico(s) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de imidazolio, piridinio, pirazolio, quinolinio, tiazolinio, triacinio, pirrolidinio, fosfonio, amonio, sulfonio o sus mezclas.
- 20 5. Batería de flujo redox según una de las reivindicaciones precedentes, en donde para la semicélula positiva la pareja redox es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de V^{4+}/V^{5+} , F_2/F^- , O_2/O^{2-} , O_3/O_2 , Ag^{2+}/Ag^+ , Co^{3+}/Co^{2+} , N_2O/N_2 , Ce^{4+}/Ce^{3+} , Au^+/Au , Mn^{7+}/Mn^{4+} , Ni^{4+}/Ni^{2+} , Mn^{3+}/Mn^{2+} , Pb^{4+}/Pb^{2+} , Au^{3+}/Au^+ , Cl_2/Cl^- , Ti^{3+}/Ti^{2+} , Mn^{4+}/Mn^{2+} , Cu^{2+}/Cu^+ , Pu^{5+}/Pu^{4+} , Br_2/Br^- , I^5+/I^- , Fe^{3+}/Fe^{2+} , Pu^{4+}/Pu^{3+} , Hg^{2+}/Hg_2^{2+} , Hg^{2+}/Hg , U^{5+}/U^{4+} , Ag^{2+}/Ag^+ , V^{4+}/V^{3+} , Ru^{3+}/Ru^{2+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} , Cl_2/Cl^- o I_2/I^- .
- 25 6. Batería de flujo redox según una de las reivindicaciones precedentes, en donde para la semicélula negativa la pareja redox es seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de V^{3+}/V^{2+} , Np^{4+}/Np^{3+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} , Sr^{2+}/Sr , Ba^{2+}/Ba , Ce^{3+}/Ce , Zn^{2+}/Zn , As^{5+}/As^{3+} , U^{4+}/U^{3+} , Sb^{5+}/Sb^{3+} , S^{4+}/S^{2+} , Ti^{4+}/Ti^{2+} , In^{3+}/In^{2+} , Ni^{4+}/Ni^{2+} , S/S^{2-} , Cr^{3+}/Cr^{2+} , In^{2+}/In^+ , Ti^3/Ti^{2+} , Eu^{3+}/Eu^{2+} , Pb^{2+}/Pb , Tl^+/Tl , Ti^{4+}/Ti^{3+} , Na^+/Na , Li^+/Li , K^+/K , Mg^+/Mg , Mg^{2+}/Mg , Ca^+/Ca , Ca^{2+}/Ca , Sr^+/Sr o Be^{2+}/Be .
- 30 7. Batería de flujo redox según una de las reivindicaciones precedentes, en donde para la semicélula positiva se usa V^{4+}/V^{5+} como pareja redox y para la semicélula negativa se usa V^{3+}/V^{2+} como pareja redox.
- 35 8. Batería de flujo redox según la reivindicación 7, en donde la temperatura de funcionamiento está situada dentro de la gama de temperaturas que va desde $-30^\circ C$ hasta $400^\circ C$.
9. Batería de flujo redox según la reivindicación 7 u 8, en donde la concentración de los iones de vanadio en el electrolito está situada dentro de la gama de valores que va desde 0,1 moles/l hasta 10 moles/l.
- 40 10. Batería de flujo redox según una de las reivindicaciones 1-4, en donde en al menos una semicélula, y preferiblemente en ambas semicélulas de la batería de flujo redox la pareja redox es formada por el líquido iónico.
- 45 11. Batería de flujo redox según una de las reivindicaciones precedentes, en donde los electrodos son seleccionados de entre los miembros del grupo que constan de electrodos metálicos, electrodos de diamante o electrodos de óxido de indio-estaño.
- 50 12. Batería de flujo redox según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el electrolito no contiene adición alguna de agentes estabilizadores y/o ácidos o bases.
- 55 13. Uso de un electrolito que contiene un líquido iónico en una batería de flujo redox, en donde el anión del (de los) líquido(s) iónico(s) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de halogenuro, fosfato, nitrito, nitrato, sulfato, hidrogenosulfato, carbonato, hidrogenocarbonato, fosfonato, fosfinato, sulfonato, carboxilato, imida, metida o sus mezclas; y el electrolito consta en al menos un 90% en peso del (de los) líquido(s) iónico(s).

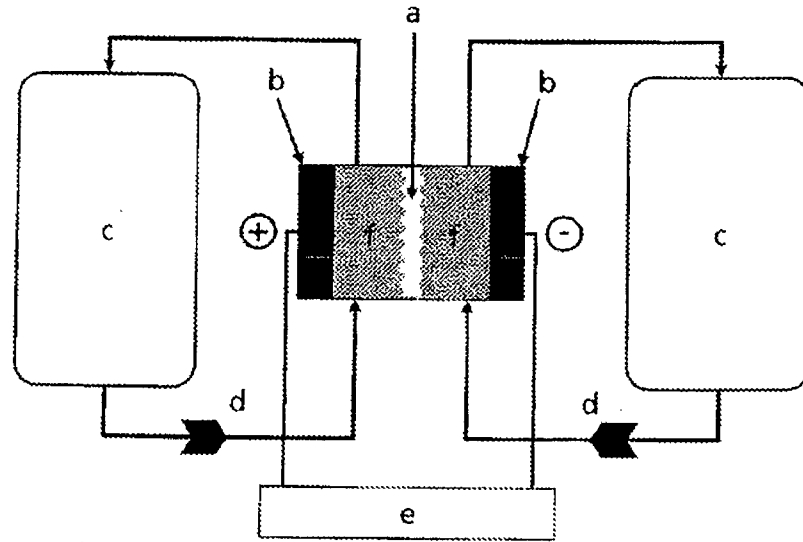


Figura 1

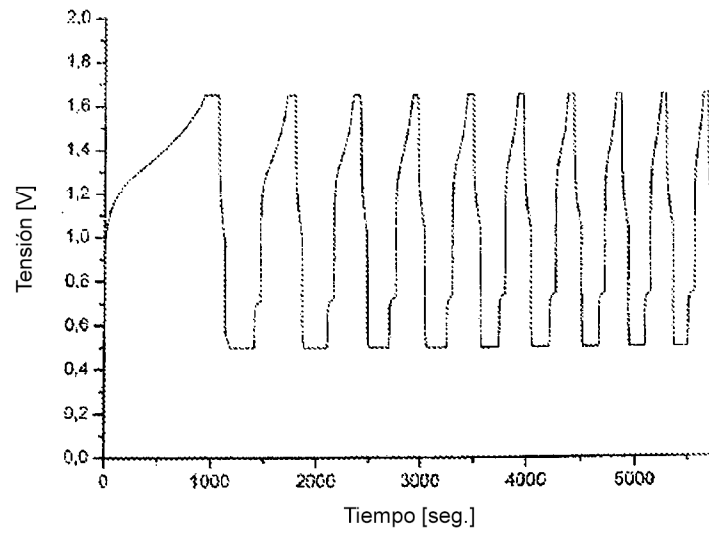


Figura 2

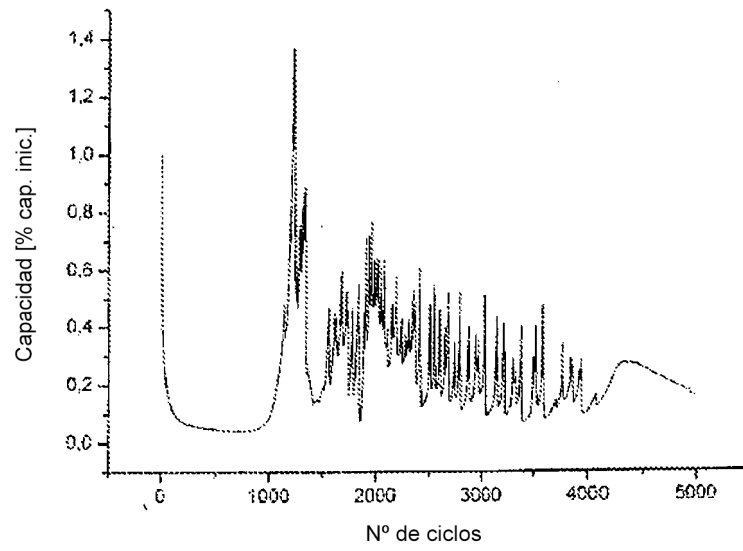


Figura 3