

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 943 139**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2019 PCT/EP2019/086203**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020 WO20127661**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2019 E 19828730 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2023 EP 3900094**

54 Título: **Batería de flujo redox para almacenamiento de energía**

30 Prioridad:

21.12.2018 EP 18382971

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

09.06.2023

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN IMDEA ENERGÍA (100.0%)
Avenida Ramón de la Sagra 3 Parque
Tecnológico de Móstoles
28935 Móstoles (Madrid), ES**

72 Inventor/es:

**VENTOSA, EDGAR;
PAEZ, TERESA y
PALMA, JESÚS**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 943 139 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 para almacenamiento de energía

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de las baterías. Más específicamente, la presente invención se refiere al campo de baterías de flujo redox.

10 **Antecedentes**

Debido al aumento del consumo de energía y la demanda mundial, la generación potencia de energía renovable, tal como de energía solar y eólica, es altamente atractiva, pero su naturaleza intermitente es problemática. Para compensar este inconveniente, el uso y desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía apropiados se han perseguido fuertemente. Las tecnologías de almacenamiento de energía existentes se clasifican como energía hidroeléctrica por bombeo, almacenamiento de energía de aire comprimido, baterías electroquímicas, condensadores, volante de inercia, almacenamiento de energía magnética superconductora y almacenamiento de energía térmica.

Dispositivos de almacenamiento electroquímico, particularmente baterías de flujo redox (RFB) se han propuesto como opciones prometedoras para los sistemas de almacenamiento a escala de red eléctrica debido a las ventajas únicas que presentan, tal como su diseño modular flexible y tiempo de respuesta rápido (Wang *et al.* Adv Func Mater, 2013, 23(8):970-986). Las RFB son una de las clases de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, que se caracterizan por las reacciones redox. El nombre "redox" se refiere a reacciones químicas de reducción y oxidación a través de las cuales se almacena energía en disoluciones líquidas de electrolito, que fluyen a través de una batería de celdas electroquímicas durante la carga y descarga. Durante la descarga, un electrón se libera a través de una reacción de oxidación desde un estado de alto potencial químico en el lado negativo o ánodo de la batería. El electrón se mueve a través de un circuito externo para hacer un trabajo útil. Finalmente, el electrón se acepta a través de una reacción de reducción en un estado de potencial químico más bajo en el lado positivo o cátodo de la batería. El sentido de la corriente y las reacciones químicas se invierten durante la carga.

Existen diferentes tipos de sistemas de RFB tales como hierro-cromo, bromo-polisulfuro, hierro-vanadio, totalmente de vanadio, vanadio-bromo, vanadio-oxígeno, cinc-bromo que han sido objeto de intensas investigaciones (Weber *et al.* J. Appl. Electrochem. 2011, 41 (10): 1137). A pesar de ser ventajosas, estas baterías de flujo redox se enfrentan a desafíos en términos de coste, disponibilidad y compatibilidad con el medio ambiente (Viswanathan *et al.* J. Power Sources, 2014, 247:1040-1051). Las baterías de flujo redox totalmente de hierro presentan una solución atractiva debido al uso de materiales económicos, hierro abundantemente disponible y naturaleza no tóxica del sistema.

El ferrocianuro es una especie parcialmente soluble que es capaz de almacenar energía de manera reversible a través de una reacción redox electroquímica. Como tal, esta especie se ha utilizado en el compartimento positivo de una variedad de baterías de flujo redox, por ejemplo, $\text{ZnO/K}_4\text{Fe(CN)}_6$ [patente estadounidense n.º 4180623, 25 de diciembre de 1979], antraquinona/ $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ [Lin *et al.* Science, 2015, 349, 1529-1532], benzoquinona/ $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ [Z. Yang *et al.* Advanced Energy Materials, 2017, 17, 1702056], fenazinas/ $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ [A. Hollas *et al.* Nature Energy, 2018, 3, 508-514] o vitamina B/ $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ [K. Lin *et al.* Nature Energy, 2016, 1, 16102]. Todos estos sistemas usan normalmente electrolitos acuosos alcalinos basados en hidróxido de potasio altamente cáustico, KOH. La alta alcalinidad se usa para mantener una alta conductividad iónica entre los electrodos, mientras se minimiza la corrosión. En todos estos casos, la densidad de energía del sistema está limitada de manera precisa por la baja solubilidad del ferrocianuro en medios alcalinos (0,4 M equivalente a 10 Ah l^{-1}). Esto se debe al hecho de que la densidad de energía de las especies disueltas en una disolución aumenta con el aumento de la concentración de especies activas (ecuación 1: la densidad de energía define la capacidad de batería en volumen (Ah l^{-1}) ((Amperios x hora)/litro).

50

$$Q = n \cdot F \cdot C \quad (\text{ecuación 1})$$

donde Q, n, F y C son la capacidad de almacenamiento de carga (Ah l^{-1}), número de electrones intercambiados, constante de Faraday (Ah mol^{-1}) y concentración de especies activas (mol/l).

55

Por lo tanto, la densidad de energía del compartimento positivo de las baterías de flujo redox basadas en ferrocianuro mencionadas anteriormente del estado de la técnica está limitada por este número (10 Ah l^{-1}). Se han dedicado esfuerzos a aumentar la densidad de energía del compartimento positivo en baterías de flujo redox alcalino basadas en ferrocianuro. Se han propuesto dos estrategias principales que se basan ambas en aumentar la solubilidad del ferrocianuro. En primer lugar, reduciendo el pH de la disolución electrolítica [patente estadounidense n.º 9929425 B2, 6 de mayo de 2014]. La solubilidad y, por lo tanto, la densidad de energía de una disolución electrolítica de ferrocianuro aumenta al disminuir el pH. Por ejemplo, la solubilidad de ferrocianuro de potasio aumenta desde 0,4 M hasta 1 M cuando la concentración de hidróxido de potasio disminuye desde 1 M hasta 0,1 M. Sin embargo, es probable que la disminución del pH después de este primer enfoque disminuya la vida útil de calendario de la batería debido a la mejora de corrosión. En segundo lugar, evitando el efecto iónico común [patente estadounidense n.º 9368824 B2, 14

65

de junio de 2016]. Dado que el ferrocianuro es un anión, la solubilidad es mayor cuando el catión de la sal de soporte de la disolución es diferente del contracatión del anión ferrocianuro. Por ejemplo, la solubilidad del ferrocianuro de potasio ($K_4Fe(CN)_6$) es mayor cuando se usa hidróxido de sodio como sal de electrolito que cuando se usa hidróxido de potasio. Sin embargo, este enfoque requiere $Na_4Fe(CN)_6$ para la preparación de electrolitos, que es más caro que $K_4Fe(CN)_6$ usado normalmente.

El documento US2017271703A1 describe una batería de flujo redox que incluye una celda electroquímica, un tanque de anolito, un tanque de catolito, una primera suspensión portadora de anolito, una segunda suspensión portadora de anolito, una primera suspensión portadora de catolito, una segunda suspensión portadora de catolito, y un circuito de generación de potencia. El documento US2015048777A1 describe una celda voltaica que comprende un hierro en ánodo alcalino donde el hierro metálico se oxida a hidróxido de hierro II y un ferricianuro en cátodo alcalino donde el ferricianuro se reduce a ferrocianuro. El documento US2018366757A1 describe un electrolito acuoso que comprende una base y un derivado de fenazina y baterías de flujo redox que incluyen dicho electrolito. El documento US2018366280A1 da a conocer dispositivos de almacenamiento de energía que comprenden electrodos basados en carbono que comprenden materiales faradaicos energéticamente densos y electrolitos de reducción y oxidación (redox).

Por lo tanto, a pesar de los sistemas mencionados anteriormente, todavía es deseable desarrollar alternativas para aumentar aún más la densidad de energía del compartimento positivo en baterías de flujo alcalino basadas en ferrocianuro.

Breve descripción de la invención

Los autores de la presente invención han diseñado una batería de flujo redox basada en el par ferrocianuro/ferricianuro que tiene una densidad de energía aumentada mediante el uso de un material electroactivo en fase sólida que está confinado dentro de un contenedor de depósito de catolito externo.

El aumento de la densidad de energía ($Ah l^{-1}$) de la batería de la presente invención conduce a un menor coste de material ya que el coste del material para la carga de almacenamiento [$€Ah^{-1}$] es menor en comparación con otras baterías de flujo redox del estado de la técnica.

Por lo tanto, un primer aspecto de la invención se dirige a una batería de flujo redox que comprende:

a) un compartimento positivo que comprende un electrodo positivo y un catolito, en donde dicho catolito es una disolución de ferrocianuro alcalina;

b) un contenedor de depósito de catolito conectado en comunicación de fluido con el compartimento positivo a través de al menos un conducto y comprendiendo dicho contenedor catolito y un material electroactivo sólido, en donde dicho material electroactivo sólido está confinado dentro del contenedor y se selecciona del grupo que consiste en un óxido metálico, un hidróxido metálico, un oxihidróxido metálico o una combinación de los mismos;

c) un compartimento negativo que comprende un electrodo negativo y un anolito, en donde el que anolito es una disolución alcalina;

d) un contenedor de depósito de anolito conectado en comunicación de fluido con el compartimento negativo a través de al menos un conducto y comprendiendo dicho contenedor anolito; y

e) una fuente de potencia/carga.

La batería de flujo redox de la presente invención está configurada para actuar como un sistema de almacenamiento y suministro de energía. En particular, la batería de flujo redox es una batería secundaria o recargable, es decir, está configurada para cargarse y descargarse de manera reversible.

Por lo tanto, en un segundo aspecto, la presente invención se dirige a un sistema de almacenamiento y/o suministro de energía que comprende al menos una batería de flujo redox como se definió anteriormente.

Además, en un tercer aspecto, la presente invención se dirige a un método para almacenar electricidad que comprende las etapas de:

a) proporcionar una batería de flujo redox como se definió anteriormente;

b) oxidar las especies de ferrocianuro del catolito en el compartimento positivo a ferricianuro mientras que las especies activas de anolito se reducen al estado reducido correspondiente en el compartimento negativo;

c) dejar fluir el catolito oxidado de la etapa (b) al interior del contenedor de depósito de catolito y el anolito reducido de la etapa (b) al interior del contenedor de depósito de anolito; y

d) almacenar carga en el material electroactivo sólido en el contenedor de depósito de catolito mediante transferencia de carga entre el catolito oxidado y el material electroactivo sólido de modo que las especies de ferricianuro del catolito oxidado de la etapa (c) se reducen de nuevo a ferrocianuro mediante oxidación del material electroactivo sólido en el contenedor de depósito de catolito.

Un cuarto aspecto de la presente invención se dirige a un método para suministrar electricidad que comprende las etapas de:

a) proporcionar una batería de flujo redox como se definió anteriormente;

b) reducir el ferricianuro del catolito en el compartimento positivo a ferrocianuro mientras que las especies activas de anolito reducido se oxidan de nuevo al estado oxidado correspondiente en el compartimento negativo;

c) dejar fluir el catolito reducido de la etapa (b) al interior del contenedor de depósito de catolito y el anolito oxidado de la etapa (b) al interior del contenedor de depósito de anolito; y

d) suministrar la carga almacenada en el material electroactivo sólido en su estado oxidado en el contenedor de depósito de catolito mediante transferencia de carga entre el catolito reducido y el material electroactivo sólido oxidado de modo que las especies de ferrocianuro del catolito reducido de la etapa (c) se oxidan de nuevo a ferricianuro mediante reducción del material electroactivo sólido en el contenedor de depósito de cátodo.

Aspectos adicionales de la presente invención se dirigen al uso de la batería de flujo redox como se definió anteriormente para almacenar o suministrar energía, y al uso de la batería de flujo redox como se definió anteriormente en los sectores de energía renovable y electromovilidad.

Figuras

Figura 1. Esquema de una batería de flujo redox según una realización particular de la presente invención.

Figura 2. Representación esquemática del mecanismo de transferencia de carga entre el cátodo (11) situado en el compartimento positivo (10) y el material activo sólido (14), por ejemplo, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ubicado en el contenedor de depósito de catolito (12) de una batería de flujo redox (1). El par ferrocianuro/ferricianuro actúa como portador de carga.

Figura 3. Se muestran tres fotogramas de un vídeo en el que se demuestra la transferencia de carga espontánea entre ferrocianuro/ferricianuro y $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, en donde (a) muestra una muestra de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ colocada en un filtro de papel; (b) muestra que se añade ferricianuro a la muestra de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, lo que conduce a un cambio del color, que indica la oxidación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiOOH ; y (c) muestra que se añade ferrocianuro a la muestra, lo que provoca la reducción de NiOOH de nuevo a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ recuperando su color inicial.

Figura 4. Confirmación de la espontaneidad de la transferencia de carga entre ferrocianuro/ferricianuro y $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ usando una celda de flujo para oxidar y reducir el ferrocianuro/ferricianuro, en donde (a) es una muestra de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sumergida en el depósito de catolito externo de una celda de flujo redox según la presente invención en presencia de ferrocianuro; (b) es ferrocianuro oxidado electroquímicamente a ferricianuro, que reacciona espontáneamente con $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en el depósito de catolito externo generando NiOOH (la reacción se evidencia por el cambio de color de la muestra); y (c) es ferricianuro, generado previamente, que se reduce electroquímicamente de nuevo a ferrocianuro, que reacciona espontáneamente con NiOOH , volviendo a su estado reducido inicial $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (la reacción se evidencia por el cambio de color de la muestra).

Figura 5. Esquema que ilustra las condiciones requeridas para la espontaneidad de la transferencia de carga entre especies redox disueltas y material electroactivo sólido: $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durante el proceso de carga, y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ y NiOOH durante el proceso de descarga. El potencial redox de la disolución de catolito que contiene ferrocianuro y ferricianuro debe estar por encima del de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ durante el proceso de carga, y por debajo del de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ durante el proceso de descarga, de modo que se produce una transferencia espontánea de carga entre líquido y sólido.

Figura 6. Evolución del potencial redox que se midió en circuito abierto al 50 % de estado de carga (SOC) con la concentración de KOH. La relación no es completamente lineal porque el potencial redox depende de la actividad de las especies, en lugar de la concentración. A alta concentración, el coeficiente de actividad diverge de la unidad.

Figura 7. Evolución de la carga de almacenamiento reversible en función de la concentración de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en el electrolito ($\text{g}_{\text{sólido}}/\text{l}_{\text{electrolito}}$). Cada g de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{electrodo}$ contiene aproximadamente 0,5 g de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, y almacena $125 \text{ mAh}_{\text{electrodo}}^{-1}$. Por lo tanto, 4 g y 8 g de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{electrodo}$ deberían aumentar la carga almacenada en 500 mAh y 1000 mAh, respectivamente. En este experimento, la carga almacenada aumentó 194 y 398 para 4 g y 8 g de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{electrodo}$, respectivamente, en 30 ml de electrolito (catolito). La concentración de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ fue de 65 y 130 $\text{g}_{\text{Ni}(\text{OH})_2}/\text{l}_{\text{electrolito}}^{-1}$, respectivamente. Se añadió un gran exceso de especies activas al compartimento negativo de una

celda simétrica (800 mAh para compartimento negativo frente a 240 mAh para compartimento positivo) para hacer que el compartimento positivo sea el lado limitante.

Figura 8. Carga almacenada reversible durante los primeros 20 ciclos de una batería de flujo redox de 2,6-dihidroxi-antraquinona (45 ml, 0,2 M)/K₄Fe(CN)₆ (30 ml, 0,3 M) según la presente invención. Los triángulos corresponden a la batería de flujo redox en ausencia de Ni(OH)₂ sólido en el contenedor de depósito de catolito externo (12), mientras que los círculos corresponden a la batería de flujo redox en presencia de Ni(OH)₂ sólido en el contenedor de depósito de catolito externo (12). Debe indicarse que la carga teórica máxima almacenada en el electrolito (catolito) en ausencia de Ni(OH)₂ sólido es 240 mAh.

Figura 9. Carga almacenada reversible durante los primeros 5 ciclos de una batería de flujo redox de derivado de fenazina (10 ml, 0,3 M)/K₄Fe(CN)₆ (10 ml, 0,3 M) según la presente invención. Los triángulos corresponden a la batería de flujo redox en ausencia de Ni(OH)₂ sólido en el contenedor de depósito de catolito externo (12), mientras que los círculos corresponden a la batería de flujo redox en presencia de Ni(OH)₂ sólido en el contenedor de depósito de catolito externo (12). Debe indicarse que la carga teórica máxima almacenada en el electrolito (catolito) en ausencia de electrodo de Ni(OH)₂ sólido es 80,4 MAh.

Figura 10. Carga almacenada reversible durante los primeros 20 ciclos de una batería de flujo redox de ZnO (13 ml, 0,5 M)/K₄Fe(CN)₆ (13 ml, 0,3 M) según la presente invención. Los triángulos corresponden a la batería de flujo redox en ausencia de Ni(OH)₂ sólido en el contenedor de depósito de catolito externo (12), mientras que los círculos corresponden a la batería de flujo redox en presencia de Ni(OH)₂ sólido en el contenedor de depósito de catolito externo (12). La disminución en la densidad de corriente aplicada dio como resultado un aumento adicional en la carga de almacenamiento reversible de la batería (cuadrados), lo que indica que es posible una mayor tasa de utilización del sólido si se mejora la cinética de transferencia de carga entre el electrolito (catolito) y el sólido. Debe indicarse que la carga teórica máxima almacenada en el electrolito (catolito) en ausencia de Ni(OH)₂ sólido es de 104 mAh.

Figura 11. Evolución de (a) densidad de energía y (b) coste de una batería de flujo redox de antraquinona/K₄Fe(CN)₆ según la presente invención en función de la cantidad de Ni(OH)₂ sólido añadido al electrolito (catolito). Se obtienen cuatro curvas para diferentes tasas de utilización de Ni(OH)₂ sólido. El valor de la batería de flujo redox de antraquinona/K₄Fe(CN)₆ sin Ni(OH)₂ sólido se incluye como referencia.

Descripción detallada de la invención

En el contexto de la presente invención, el término "batería de flujo" se pretende que se refiera a un sistema de batería en el que los reactivos y los productos se transportan dentro y fuera de la batería. El término "flujo redox" se refiere a reacciones químicas de reducción y oxidación que ayudan a almacenar energía en disoluciones líquidas de electrolito que fluyen a través de una batería durante la carga y la descarga.

La batería de flujo redox de la invención está configurada para actuar como un sistema de almacenamiento y suministro de energía. En particular, la batería de flujo redox es una batería secundaria o recargable, es decir, está configurada para cargarse y descargarse de manera reversible.

Como se ha definido anteriormente, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una batería de flujo redox (1) que comprende:

a) un compartimento positivo (10) que comprende un electrodo positivo (11) y un catolito, en donde dicho catolito es una disolución de ferrocianuro alcalina;

b) un contenedor de depósito de catolito (12) conectado en comunicación de fluido con el compartimento positivo (10) a través de al menos un conducto (13) y comprendiendo dicho contenedor (12) catolito y un material electroactivo sólido (14), en donde dicho material electroactivo sólido está confinado dentro del contenedor (12) y se selecciona del grupo que consiste en óxido metálico, un hidróxido metálico, un oxihidróxido metálico o una combinación de los mismos;

c) un compartimento negativo (20) que comprende un electrodo negativo (21) y un anolito, en donde dicho anolito es una disolución alcalina;

d) un contenedor de depósito de anolito (22) conectado en comunicación de fluido con el compartimento negativo (20) a través de al menos un conducto (23) y comprendiendo dicho contenedor (22) anolito; y

e) una fuente de potencia/carga (40).

Una realización a modo de ejemplo de la batería de flujo redox (1) de la invención se ilustra en la figura 1.

Compartimento positivo

Como se ha definido anteriormente, el compartimento positivo (10) comprendido en la batería de flujo redox (1) de la presente invención comprende:

- un electrodo positivo (11); y
- un catolito.

El electrodo positivo (o cátodo) (11) es donde tiene lugar la oxidación y la reducción de especies activas de catolito disueltas.

Ejemplos no limitantes de electrodos positivos adecuados (11) en la batería de flujo redox de la presente invención (1) son fieltro de grafito, fieltro de carbono, nanotubos de carbono y otras matrices carbonosas porosas.

En una realización preferida, el electrodo positivo (11) está hecho de grafito, más preferiblemente fieltro de grafito.

El catolito comprendido en el compartimento positivo (10) de la batería de flujo redox (1) de la presente invención es una disolución de ferrocianuro alcalino. La alcalinidad del catolito (y el anolito) se usa para mantener una alta conductividad iónica entre los electrodos, mientras se minimiza la corrosión.

En una realización preferida, dicha alcalinidad se obtiene usando un medio conductor de iones hidroxilo, más preferiblemente un hidróxido de metal alcalino, incluso más preferiblemente, el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de potasio (KOH).

Por lo tanto, en una realización preferida, el catolito es una disolución de ferrocianuro de potasio.

La disolución de catolito puede tener diferentes proporciones de ferrocianuro e hidróxido de metal alcalino, sin embargo, es deseable una alta concentración de ferrocianuro desde el punto de vista de escalado y para obtener densidades de energía más altas, cinética de transferencia de carga mejorada entre electrolito redox y material electroactivo sólido y, en general, mejores resultados.

Por lo tanto, en una realización preferida, la concentración de ferrocianuro oscila desde 0,1 hasta 1,5 M, más preferiblemente desde 0,3 hasta 1 M, mientras que la concentración de hidróxido de metal alcalino puede oscilar desde 0,5 hasta 5 M, más preferiblemente desde 1 hasta 3 M, prefiriéndose el uso de KOH en una concentración de 1,5 M.

Contenedor de depósito de catolito

El contenedor o tanque de depósito de catolito (12) comprendido en la batería de flujo redox (1) de la presente invención es un contenedor externo configurado para almacenar y recibir catolito (como ferricianuro o ferrocianuro dependiendo del modo de carga o descarga de la batería) desde el compartimento positivo (10). Antes del funcionamiento de la batería (1), el contenedor de depósito de catolito (12) comprende catolito en su estado descargado (ferrocianuro). Además, el contenedor de depósito de catolito (12) está conectado en comunicación de fluido con el compartimento positivo (10) a través de al menos un conducto (13) para poder recibir catolito desde el compartimento positivo (10). Por lo tanto, durante el funcionamiento de la batería, el contenedor de depósito de catolito (12) recibe catolito (desde el compartimento positivo (10)) en estado oxidado o reducido, dependiendo del modo de funcionamiento de la batería (carga o descarga).

La distribución del flujo es realmente importante ya que debe ser homogénea en toda la batería para garantizar un buen transporte de material a los electrodos. Existen muchos mecanismos en el estado de la técnica para permitir dicha distribución, comúnmente conocidos como colectores. Este mecanismo incluye, por ejemplo, un alimentador de llave gravitatorio o una bomba. Preferiblemente, dicho mecanismo es una bomba.

Por lo tanto, en una realización preferida, la batería de flujo redox (1) como se definió anteriormente comprende además al menos una bomba conectada a al menos los conductos (13) y/o (23).

El contenedor de depósito de catolito (12) está configurado para ser modular, reemplazable y escalable independientemente del resto de los componentes de batería. En una realización particular, el contenedor de depósito de catolito es un contenedor de depósito de catolito externo (es decir, independiente del resto de los componentes de batería). Como se mencionó anteriormente, aumentar la cantidad de ferrocianuro en la disolución alcalina generalmente aumenta la energía que la batería de flujo redox puede almacenar y proporcionar. Por consiguiente, cuanto mayor sea el volumen del tanque (12), más energía pueda almacenar y proporcionar la batería.

En una realización particular, el compartimento positivo (10) puede acoplarse a múltiples contenedores de depósito de catolito (12), proporcionando de ese modo una mayor capacidad de almacenamiento.

Generalmente, el contenedor de depósito de catolito (12) puede disponerse adyacente al compartimento positivo (10) o ubicarse a una distancia desde el compartimento positivo (10), de modo que el contenedor de depósito de catolito (12) está en comunicación de fluido con el compartimento (10) a través de al menos un conducto o tubería (13).

5 En una realización particular, el contenedor de depósito de catolito (12) está hecho de un material plástico (por ejemplo, polipropileno, polietileno, etc.) o un material recubierto de plástico (por ejemplo, un tanque de acero recubierto de plástico) para evitar sustancialmente la corrosión debida al par galvánico. En otra realización particular, el contenedor de depósito de catolito (12) está hecho de cualquier material metálico que evite la corrosión, tal como níquel o aleaciones de níquel.

10 El contenedor de depósito de catolito (12) comprende:

- catolito; y

15 - un material sólido electroactivo (14).

En una realización particular, el contenedor de depósito de catolito (12) comprende medios para confinar el material sólido electroactivo (14) mientras se mantiene la comunicación de fluido con el compartimento (10). En una realización más particular, los medios para confinar el material sólido electroactivo (14) mientras se mantiene la comunicación de fluido con el compartimento (10) se seleccionan de filtros y/o contenedores de lecho fluidizado.

20 Las especies electroactivas en fase sólida pueden almacenar cantidades mucho mayores de carga por volumen que disoluciones electrolíticas que contienen especies activas disueltas. Por ejemplo, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que se usa comúnmente en baterías de vehículos eléctricos híbridos tiene una capacidad de almacenamiento de carga de 1180 Ah l^{-1} , que es dos magnitudes más altas que el valor máximo de una disolución de ferrocianuro. Sin embargo, no pueden usarse materiales activos sólidos en baterías de flujo ya que se requiere contacto eléctrico entre el cátodo ubicado en el compartimento positivo y el material sólido ubicado en el depósito externo. Usualmente, especies electroactivas de baterías de flujo se almacenan en los depósitos externos mientras que la transferencia de carga se produce en el compartimento positivo de modo que se desacoplan la energía (tamaño de los depósitos) y la potencia (tamaño del compartimento positivo). Por lo tanto, el compartimento positivo y el depósito externo están separados usualmente decenas de centímetros o incluso metros entre sí, lo que evita la transferencia de carga entre el electrodo y el material electroactivo sólido.

35 Sin embargo, los autores de la presente invención se han dirigido a diseñar una batería (1) en la que se produce una transferencia de carga mediada por el par ferricianuro/ferrocianuro entre el cátodo y un material electroactivo sólido en un depósito externo; en particular un material electroactivo sólido confinado en un depósito externo.

40 Para este fin, el material electroactivo sólido está confinado dentro del contenedor (12) de tal manera que está en contacto directo con el catolito almacenado y está fluyendo dentro del compartimento del depósito de catolito (12). En una realización particular, el material electroactivo sólido está en el contenedor de depósito (es decir, el material electroactivo sólido no fluye al compartimento positivo o negativo). En una realización más particular, el compartimento positivo o el compartimento negativo no comprende material electroactivo sólido. Además, durante el proceso de almacenamiento de la batería (modo de carga), las especies activadas de catolito (par ferrocianuro/ferricianuro) no solo actúan como especies electroactivas para almacenar carga, sino también como portador de carga entre el cátodo (11) en el compartimento positivo (10) y el material electroactivo sólido (14) ubicado en el contenedor de depósito de catolito (12). De esta manera, la carga transferida desde el cátodo (11) hasta la especie activa de catolito (como ferrocianuro) se desplaza al contenedor de depósito de catolito (12) donde la carga se transfiere de nuevo desde la especie activa de catolito (como ferricianuro) hasta el material activo sólido. Después de que la carga se transfiere desde el electrolito hasta el sólido, la especie activa de catolito recupera su estado inicial (como ferrocianuro) y vuelve al cátodo (11), donde es capaz de tomar y transportar otra carga desde el cátodo (11) hasta el material activo sólido (14) ubicado en el contenedor de depósito de catolito (12). Este transporte de carga mediado por el par ferrocianuro/ferricianuro permite almacenar cargas en el material sólido ubicado en el depósito (12), dando como resultado un aumento en la densidad de energía global de la batería. Dicha transferencia de carga es altamente reversible en el caso de usar una disolución de ferrocianuro de potasio como catolito y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ como material electroactivo sólido, ambos en disolución acuosa de hidróxido de potasio como se explica a continuación.

55 Para la transferencia de carga espontánea entre el catolito y el material sólido electroactivo (14) se necesitan condiciones específicas. La espontaneidad de transferencia de carga entre el catolito y el material sólido (14) se explica basándose en la energía libre de Gibbs (ecuación 2) y la ecuación de Nernst (ecuación 3). En resumen, una reacción es espontánea cuando ΔE es positiva (ecuación 2).

$$\Delta G = -n F \Delta E \quad (\text{ecuación 2})$$

65 donde ΔG , n , F y ΔE son energía libre de Gibbs, número de electrones de intercambio, constante de Faraday y potencial de celda ($E_{\text{reducción}} - E_{\text{oxidación}}$)

$$E = E^0 + RT/nF \cdot \ln(C_O/C_R) \text{ (ecuación 3)}$$

donde E, E^0 , R, T, n, F, C_O y C_R son potencial redox, potencial estándar, constante de los gases ideales, temperatura, número de electrones de intercambio, constante de Faraday, actividad de especies oxidadas y reducidas.

Durante el proceso de carga de la batería (1), la transferencia de carga entre el catolito y el material electroactivo sólido se produce espontáneamente cuando el potencial redox del catolito es mayor que el del material electroactivo sólido (14). Durante el proceso de descarga de la batería (1), la transferencia de carga entre el catolito y el material electroactivo sólido se produce espontáneamente cuando el potencial redox del catolito es menor que el del material electroactivo sólido (14).

Por ejemplo, en el caso de usar una disolución de ferrocianuro de potasio como catolito y $Ni(OH)_2$ como material electroactivo sólido ambos en disolución acuosa de hidróxido de potasio, durante el proceso de carga, ΔE corresponde a la diferencia $E_{ferri} - E_{Ni(OH)_2}$, que es la reducción de ferricianuro y la oxidación de $Ni(OH)_2$, respectivamente. Durante el proceso de descarga, ΔE corresponde a la diferencia $E_{NiOOH} - E_{ferro}$, que es la reducción de $NiOOH$ y la oxidación de ferrocianuro, respectivamente. El potencial del par $Ni(OH)_2/NiOOH$ no varía significativamente con el estado de carga, pero el potencial de las especies disueltas (el par ferrocianuro/ferricianuro) varía con el estado de carga según la ecuación de Nernst (ecuación 3). Esto implica que las reacciones entre ferrocianuro/ferricianuro y $Ni(OH)_2/NiOOH$ son espontáneas solo en ciertos intervalos de estado de carga.

Por lo tanto, las condiciones de trabajo de la batería (1) de la presente invención pueden ajustarse dependiendo de la aplicación final para aumentar la fuerza de accionamiento de transferencia de carga durante el proceso de carga o el proceso de descarga.

Por lo tanto, en una realización preferida, el potencial redox del material electroactivo sólido al 50 % de estado de carga y el catolito al 50 % de estado de carga no debe diferir más de 200 mV para que la transferencia de carga entre electrolito redox y el material electroactivo sólido sea termodinámicamente reversible. Dicho estado de carga representa la cantidad de carga que queda en la batería con respecto a la cantidad máxima de carga almacenable.

El material electroactivo sólido es un material que puede almacenar carga de manera reversible. En particular, el material electroactivo sólido es un óxido metálico, un hidróxido metálico, un oxihidróxido metálico o una combinación de los mismos. El material electroactivo sólido permanece en fase sólida tanto en estado oxidado como reducido.

En una realización particular, el material electroactivo sólido se selecciona del grupo que consiste en un hidróxido metálico, un oxihidróxido metálico o una combinación de los mismos; preferiblemente es un hidróxido metálico.

Ejemplos no limitantes de materiales electroactivos sólidos adecuados en la batería de flujo redox de la presente invención (1) son $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ y $Ni_xMn_yCo_z(OH)_2$, en donde x, y y z varían entre 0 y 1.

En una realización preferida, el material electroactivo sólido es $Ni(OH)_2$.

El material electroactivo sólido generalmente se incorpora al contenedor de depósito de catolito (12) antes del funcionamiento de la batería (1), pero también puede añadirse durante el funcionamiento.

En una realización preferida, la concentración de ferrocianuro oscila desde 0,1 hasta 1,5 M, más preferiblemente desde 0,3 hasta 1 M, mientras que la concentración de material electroactivo sólido puede oscilar desde 50 g/l hasta 1.000 g/l, más preferiblemente desde 150 g/l hasta 500 g/l.

En una realización particular, la batería de flujo redox como se definió anteriormente presenta una densidad de energía entre 10 y 100 Ahl⁻¹.

Compartimento negativo

El compartimento negativo (20) comprendido en la batería de flujo redox (1) de la presente invención comprende:

- un electrodo negativo (21); y
- un anolito.

El electrodo negativo (21) es donde tiene lugar la reducción y la oxidación de especies activas de anolito.

Ejemplos no limitantes de electrodos negativos adecuados (21) en la batería de flujo redox de la presente invención (1) son fieltro de grafito, fieltro de carbono, nanotubos de carbono y otras matrices carbonosas porosas.

En una realización preferida, el electrodo negativo (o ánodo) (21) está hecho de grafito, más preferiblemente fieltro de grafito.

El anolito comprendido en el compartimento negativo (20) de la batería de flujo redox (1) de la presente invención es una disolución alcalina.

En cuanto al catolito, la alcalinidad del anolito se usa para mantener una alta conductividad iónica entre los electrodos, mientras se minimiza la corrosión. En una realización preferida, dicha alcalinidad se obtiene usando un medio conductor de iones hidroxilo, más preferiblemente un hidróxido de metal alcalino, incluso más preferiblemente, el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de potasio (KOH).

Ejemplos no limitantes de disoluciones alcalinas adecuadas como anolito en la batería de flujo redox de la presente invención (1) son disoluciones alcalinas de óxido de zinc, benzoquinonas, antraquinona, fenazinas, aloxazinas y vitaminas.

En una realización preferida, el anolito es una disolución acuosa de hidróxido de potasio de óxido de zinc, antraquinona o un derivado de fenazina.

Durante el proceso de carga de la batería (1) de la presente invención, el anolito fluye a través del electrodo negativo y se reducen las especies de anolito.

Contenedor de depósito de anolito

El contenedor o tanque de depósito de anolito (22) comprendido en la batería de flujo redox (1) de la presente invención es un contenedor externo configurado para almacenar y recibir anolito (en estado oxidado o reducido dependiendo del modo de carga o descarga de la batería) desde el compartimento negativo (20). Antes del funcionamiento de la batería (1), el contenedor de depósito de anolito (22) comprende anolito en su estado descargado (estado oxidado). Además, el contenedor de depósito de anolito (22) está conectado en comunicación de fluido con el compartimento negativo (20) a través de al menos un conducto (23) para poder recibir anolito desde el compartimento negativo (20). Por lo tanto, durante el funcionamiento de la batería, el contenedor de depósito de anolito (22) recibe anolito (desde el compartimento negativo (20)) en estado oxidado o reducido, dependiendo del modo de funcionamiento de la batería (carga o descarga).

El contenedor de depósito de anolito (22) está configurado para ser modular, reemplazable y escalable independientemente del resto de los componentes de batería. El aumento de la cantidad de especies activas de anolito en la disolución alcalina generalmente aumenta la energía que la batería de flujo redox puede almacenar y proporcionar. Por consiguiente, cuanto mayor sea el volumen del tanque (22), más energía pueda almacenar y proporcionar la batería.

En una realización particular, el contenedor de depósito de anolito (22) comprende anolito y un material electroactivo sólido, en el que dicho material electroactivo sólido está confinado dentro del contenedor y se selecciona del grupo que consiste en un óxido metálico, un hidróxido metálico, un oxihidróxido metálico o una combinación de los mismos. En una realización particular, el material electroactivo sólido se selecciona del grupo que consiste en un hidróxido metálico, un oxihidróxido metálico o una combinación de los mismos; preferiblemente es un hidróxido metálico. Particularmente, el material electroactivo sólido permanece en fase sólida tanto en estado oxidado como reducido. Ejemplos no limitantes de materiales electroactivos sólidos adecuados en la batería de flujo redox de la presente invención (1) son $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$, en donde x, y y z varían entre 0 y 1. En una realización preferida, el material electroactivo sólido es $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

En una realización particular, el contenedor de depósito de anolito (22) comprende medios para confinar el material sólido electroactivo mientras se mantiene la comunicación de fluido con el compartimento (20). En una realización más particular, los medios para confinar el material sólido electroactivo mientras se mantiene la comunicación de fluido con el compartimento se seleccionan de filtros y/o contenedores de lecho fluidizado.

En una realización particular, el compartimento negativo (20) puede acoplarse a múltiples contenedores de depósito de anolito (22), proporcionando de ese modo una mayor capacidad de almacenamiento.

Generalmente, el contenedor de depósito de anolito (22) puede disponerse adyacente al compartimento negativo (20) o ubicarse a una distancia desde el compartimento negativo (20), de modo que el contenedor de depósito de anolito (22) está en comunicación de fluido con el compartimento (20) a través de al menos un conducto o tubería (23).

En una realización particular, el contenedor de depósito de anolito (22) está hecho de un material plástico (por ejemplo, polipropileno, polietileno, etc.) o un material recubierto de plástico (por ejemplo, un tanque de acero recubierto de plástico) para evitar sustancialmente la corrosión debida al par galvánico. En otra realización particular, el contenedor de depósito de anolito (22) está hecho de cualquier material metálico que evite la corrosión, tales como níquel o aleaciones de níquel.

Elemento separador

5 La batería de flujo redox (1) de la presente invención puede comprender opcionalmente un elemento separador (30) dispuesto entre el compartimento positivo (10) y el compartimento negativo (20).

Elementos separadores adecuados en la batería de flujo redox (1) de la presente invención son películas o membranas porosas delgadas generalmente hechas de un material polimérico.

10 En una realización particular, este elemento separador es una membrana de intercambio iónico o una membrana de exclusión por tamaño (microporosa) que permite el paso de iones cargados positiva o negativamente desde el ánodo o el cátodo dependiendo del modo de funcionamiento de la batería (modo de carga o descarga) para mantener la electroneutralidad.

15 En una realización preferida, el elemento separador es una membrana de intercambio iónico tal como una membrana de Nafion.

Fuente de potencia/carga

20 La batería de flujo redox (1) de la presente invención también comprende una fuente de potencia/carga (40). La fuente de potencia/carga (40) es cualquier dispositivo eléctrico externo tal como una red eléctrica, un vehículo eléctrico, un aparato electrodoméstico o un sensor, que extrae/transfiere energía de/a la batería. En general, la fuente de potencia/carga tiene voltajes controlables y/o suministros o captaciones de corriente.

Funcionamiento de la batería

25 Como se mencionó anteriormente, la batería de flujo redox (1) de la presente invención está configurada para actuar como un sistema de almacenamiento y suministro de energía, es decir, está configurada para cargarse y descargarse de manera reversible.

30 Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención se dirige a un método para almacenar electricidad que comprende las etapas de:

35 a) proporcionar una batería de flujo redox (1) como se define anteriormente;

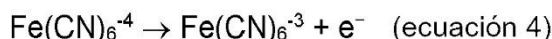
b) oxidar las especies de ferrocianuro del catolito en el compartimento positivo (10) a ferricianuro mientras que las especies activas de anolito se reducen al estado reducido correspondiente en el compartimento negativo (20);

40 c) dejar fluir el catolito oxidado de la etapa (b) al interior del contenedor de depósito de catolito (12) y el anolito reducido de la etapa (b) al interior del contenedor de depósito de anolito (22); y

45 d) almacenar carga en el material electroactivo sólido en el contenedor de depósito de catolito mediante transferencia de carga entre el catolito oxidado y el material electroactivo sólido (14) de modo que las especies de ferrocianuro del catolito oxidado de la etapa (c) se reducen de nuevo a ferrocianuro por oxidación del material electroactivo sólido en el contenedor de depósito de catolito (12).

A continuación se describe un ejemplo ilustrativo de cómo funciona la batería de flujo redox (1) de la invención como sistema de almacenamiento (modo de carga).

50 Durante el proceso de carga de la batería (1) de la presente invención, el catolito fluye a través del electrodo positivo (etapa (b) del método para almacenar electricidad de la presente invención) y las especies de ferrocianuro se oxidan a especies de ferricianuro a través de la siguiente reacción (ecuación 4):



55 El electrón liberado a través de la reacción anterior en el cátodo de la batería (1) de la presente invención se mueve a través de un circuito externo, es decir, la fuente de potencia/carga, para hacer un trabajo útil.

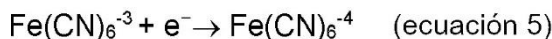
60 Al mismo tiempo, las especies activas de anolito se reducen al estado reducido correspondiente en el compartimento negativo (20) (etapa (b) del método para almacenar electricidad de la presente invención).

Después de la finalización de la oxidación, el catolito se extrae al contenedor de depósito de catolito (12) (etapa (c) del método para almacenar electricidad de la presente invención). Al mismo tiempo, el anolito reducido de la etapa (b) fluye al interior del contenedor de depósito de anolito (22).

65

A continuación, el catolito oxidado (como ferricianuro) recibido desde el compartimento positivo se reduce de nuevo a ferrocianuro por transferencia de electrones desde el material electroactivo sólido (etapa (d) del método para almacenar electricidad de la presente invención). Por consiguiente, el material electroactivo se oxida.

- 5 Como ejemplo, si se usa $\text{Ni}(\text{OH})_2$ como material electroactivo sólido (figura 2), las siguientes reacciones (ecuaciones 5 y 6) están implicadas durante el proceso de carga:



10



Después de que el ferricianuro se reduce de nuevo a ferrocianuro en el contenedor de depósito de catolito (12) durante el proceso de carga, vuelve al compartimento positivo (10) en su estado descargado (ferrocianuro). Una vez que el material activo sólido está completamente oxidado (cargado), el ferricianuro se acumula hasta que la batería está completamente cargada.

15

Como se mencionó anteriormente, la batería de flujo redox (1) de la presente invención también está configurada para actuar como sistema de suministro, es decir, está configurada para descargarse.

- 20 Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención se dirige a un método para suministrar electricidad que comprende las etapas de:

a) proporcionar una batería de flujo redox como se definió anteriormente;

- 25 b) reducir el ferricianuro del catolito en el compartimento positivo (10) a ferrocianuro mientras que las especies activas de anolito reducido se oxidan de nuevo al estado oxidado correspondiente en el compartimento negativo (20);

c) dejar fluir el catolito reducido de la etapa (b) al interior del contenedor de depósito de catolito (12) y el anolito oxidado de la etapa (b) al interior del contenedor de depósito de anolito (22); y

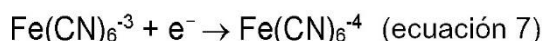
30

d) suministrar la carga almacenada en el material electroactivo sólido en su estado oxidado en el contenedor de depósito de catolito mediante transferencia de carga entre el catolito reducido y el material electroactivo sólido oxidado (14) de modo que las especies de ferrocianuro del catolito reducido de la etapa (c) se oxiden de nuevo a ferricianuro mediante reducción del material electroactivo sólido en el contenedor de depósito de cátodo (12).

35

Durante el proceso de descarga de la batería (1) de la presente invención, el catolito fluye a través del electrodo positivo (etapa (b) del método para suministrar electricidad de la presente invención) y las especies de ferricianuro se reducen a especies de ferrocianuro a través de la siguiente reacción (ecuación 7):

40



El electrón empleado en la reacción anterior en el cátodo de la batería (1) de la presente invención proviene de un circuito externo, es decir, la fuente de potencia/carga.

- 45 Al mismo tiempo, las especies activas de anolito reducido se oxidan al estado oxidado correspondiente en el compartimento negativo (20) (etapa (b) del método para suministrar electricidad de la presente invención).

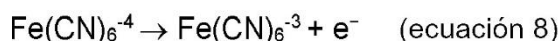
Después de la finalización de la reducción, el catolito se extrae al contenedor de depósito de catolito (12) (etapa (c) del método para suministrar electricidad de la presente invención). Al mismo tiempo, el anolito oxidado de la etapa (b) fluye al interior del contenedor de depósito de anolito (22).

50

A continuación, el catolito reducido (como ferrocianuro) recibido desde el compartimento positivo se oxida de nuevo al ferrocianuro mediante transferencia de electrones con el material electroactivo sólido (etapa (d) del método para almacenar electricidad de la presente invención). Por consiguiente, se reduce el material electroactivo.

55

Como ejemplo, si se usa $\text{Ni}(\text{OH})_2$ como material electroactivo sólido (figura 2), las siguientes reacciones (ecuaciones 7 y 8) están implicadas durante el proceso de descarga:



60



Después de que el ferrocianuro se oxida de nuevo a ferricianuro en el contenedor de depósito de catolito (12) durante el proceso de descarga, vuelve al compartimento positivo (10) en su estado cargado (ferricianuro). Una vez que el

material activo sólido está completamente reducido (descargado), el ferrocianuro se acumula hasta que la batería está completamente descargada.

Aplicaciones

Aspectos adicionales de la presente invención se dirigen al uso de la batería de flujo redox (1) como se definió anteriormente para almacenar o suministrar energía. Para este fin, la batería de flujo redox (1) de la presente invención puede usarse individualmente, como sistema de batería de flujo redox modular, o en combinación con otras tecnologías de almacenamiento de energía (por ejemplo, supercondensadores, etc.) y pueden integrarse en o con diversos sistemas y/o dispositivos para mejorar la eficiencia, abordar demandas de energía, etc.

Además, la batería de flujo redox (1) de la invención puede usarse en una variedad de aplicaciones que tienen diferentes necesidades de almacenamiento y/o suministro de energía, incluyendo, pero sin limitarse a, aplicaciones a gran escala (por ejemplo, redes de distribución, que funcionan como una fuente de energía verde para una red eléctrica inteligente, almacenamiento de energía para su uso en combinación con recursos de energía renovable tales como energía eólica y solar, etc.) y aplicaciones más pequeñas (por ejemplo, energía de reserva, energía residencial, sector de electromovilidad, etc.).

Ejemplos

Ejemplo 1 - Evaluación de espontaneidad y reversibilidad de reacciones electroquímicas entre el par ferrocianuro/ferricianuro y $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$

Se evaluó la espontaneidad de reacciones electroquímicas entre el par ferrocianuro/ferricianuro y $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ como material electroactivo sólido (14). Las diferencias de color entre $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y NiOOH permiten observar transformaciones entre estas dos fases [M. K. Carpenter *et al.* Solar Energy Materials, 1987, 16, 333-346]. La figura 3 muestra tres fotogramas de un vídeo para el siguiente experimento. Se colocó una muestra de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sólido en un filtro de papel (figura 3a). Se añadió una disolución de ferricianuro a la muestra. Cuando se añade el ferricianuro, las partículas cambiaron de color (figura 3b), lo que indica oxidación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiOOH . Después de enjuagar la muestra con disolución de KOH 1 M, se añadió ferrocianuro a la muestra de NiOOH . La adición de ferrocianuro condujo a otro cambio de color (figura 3c), lo que indica la reducción de NiOOH de nuevo a $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Este experimento muestra que el ferricianuro es capaz de oxidar $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiOOH , mientras que el ferrocianuro es capaz de reducir NiOOH a $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Para confirmar que estos procesos también son reversibles en una batería de flujo redox, los inventores ensamblaron una celda de flujo electroquímica que contenía una disolución de ferrocianuro. En un depósito externo, se sumergió una muestra de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (figura 4a). El ferrocianuro en la disolución se oxidó electroquímicamente a ferricianuro en el cátodo (11). Cuando el ferricianuro generado electroquímicamente alcanzó el depósito externo (12), oxidó las partículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiOOH , cambiando el color de la muestra (figura 4b). Una vez que se finalizó la primera etapa, la disolución de ferricianuro que se generó previamente se redujo electroquímicamente a ferrocianuro en una segunda etapa. Cuando el ferrocianuro generado electroquímicamente alcanzó el depósito externo (12), redujo NiOOH a $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que se visualizó por el cambio de color (figura 4c).

Las reacciones reversibles entre ferrocianuro/ferricianuro y $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ son espontáneas solo en determinados intervalos de estado de carga como se ilustra en la figura 5. Por lo tanto, el potencial redox del material electroactivo sólido al 50 % de estado de carga y el catolito al 50 % de estado de carga no debe diferir más de 200 mV para que la transferencia de carga entre electrolito redox y el material electroactivo sólido sea termodinámicamente reversible.

La figura 6 muestra la evolución del potencial redox en función de la concentración de KOH que se midió experimentalmente al 50 % de estado de carga para una disolución de ferrocianuro y material electroactivo sólido de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Las condiciones óptimas se encontraron para KOH 1 M. Sin embargo, puede aumentarse la cinética de transferencia de carga durante el proceso de carga, en detrimento del proceso de descarga, aumentando la concentración de KOH por encima de 1 M. Este caso sería de interés para aplicaciones en las que se requiere que la carga sea más rápida que la descarga. Del mismo modo, puede aumentarse la cinética de transferencia de carga durante el proceso de descarga, en detrimento del proceso de carga, disminuyendo la concentración de KOH por debajo de 1 M. Este caso sería de interés para aplicaciones en las que se requiere que la descarga sea más rápida que la carga.

Ejemplo 2 - Demostración electroquímica en una celda simétrica de flujo.

Se sometió a prueba una celda de flujo simétrica en la que la disolución de ferrocianuro y la disolución de ferricianuro se colocaron en el compartimento positivo (10) y el compartimento negativo (20), respectivamente. Se añadió un gran exceso de ferricianuro (tres veces la cantidad de ferrocianuro) de modo que el compartimento positivo (10) se convirtió en el lado limitante, lo que permitió una evaluación fácil de las reacciones que ocurren en ese compartimento. Además, se evitaron interferencias de evolución de hidrógeno y reducción de oxígeno (Luo *et al.* Nano Energy. 2017, 42, 215-221). Por lo tanto, todos los valores se refieren al lado limitante, que inicialmente contenía ferrocianuro.

Para cuantificar la cantidad de carga almacenada en el material electroactivo sólido (14), se realizó una serie de experimentos en los que se conocía la cantidad de carga almacenada en el par ferrocianuro/ferricianuro, así como la masa de Ni(OH)_2 añadida a los depósitos externos. Se emplearon electrodos de Ni(OH)_2 tomados de baterías comerciales de Ni-MH. La capacidad de almacenamiento de carga de estos electrodos fue de $125 \text{ mA g}_{\text{electrodo}}^{-1}$, lo que significa que el contenido de Ni(OH)_2 en el electrodo fue aproximadamente el 50 % ya que la capacidad específica de Ni(OH)_2 es $250 \text{ mAh g}_{\text{Ni(OH)}_2}^{-1}$. En ausencia de electrodo de Ni(OH)_2 , la carga almacenada en la disolución de electrolito de ferrocianuro/ferricianuro estaba muy cerca de su valor teórico máximo ya que el valor experimental era de 220 mAh, con respecto al valor teórico máximo de 240 mAh para 30 ml de ferrocianuro 0,3 M. En presencia de electrodo de Ni(OH)_2 en el depósito externo, la carga reversible aumentó significativamente (figura 7). Se almacenaron reversiblemente 414 mAh y 618 mAh cuando se añadieron 4 g y 8 g de electrodo de Ni(OH)_2 , respectivamente. Estos valores corresponden a un aumento de 194 mAh y 398 mAh con respecto a la celda sin electrodo de Ni(OH)_2 , lo que significa una tasa de utilización del 39 % y el 40 % para una concentración de sólido en electrolito de $65 \text{ g}_{\text{Ni(OH)}_2} \text{ l}^{-1}$ y $130 \text{ g}_{\text{Ni(OH)}_2} \text{ l}^{-1}$, respectivamente. En otras palabras, electrodos de Ni(OH)_2 almacenaron 50 mAh $\text{g}_{\text{electrodo}}^{-1}$, con respecto al valor máximo de $125 \text{ mAh g}_{\text{electrodo}}^{-1}$.

La capacidad de almacenamiento de carga se aumentó adicionalmente cambiando la ingeniería de celda y usando un tanque cilíndrico de menor diámetro. Si bien se demostró un valor de 20 Ah/l en el diseño inicial de celda, la reducción del diámetro del tanque cilíndrico permitió aumentar este valor a 28 Ah/l para una concentración de sólido en electrolito de $240 \text{ g}_{\text{Ni(OH)}_2} \text{ l}^{-1}$, lo que muestra que se esperan rendimientos mejorados de la optimización de ingeniería de sistema.

Ejemplo 3 - Batería de flujo de quinona // $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$

La figura 8 muestra la carga almacenada en una batería de flujo redox basada en quinona (9 milimoles de 2,6 dihidroxi-antraquinona suponiendo 1,5 electrones = 360 mAh)/ $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ (9 milimoles y 1 electrón = 240 mAh) en KOH 1,5 M sometida a ciclos entre 0,6 V y 1,38 V durante 20 ciclos. En ausencia de electrodo de Ni(OH)_2 , la carga almacenada reversible estaba limitada por los moles de $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$, lo que implica una carga reversible máxima de 240 mAh. El valor experimental fue de 230 mAh en el primer ciclo, reteniendo el 91 % después de 20 ciclos. Cuando se añadieron 4 g de electrodo de Ni(OH)_2 al depósito externo, la carga almacenada reversible en el primer ciclo fue 340 mAh, reteniendo el 81 % después de 20 ciclos. La carga almacenada reversible en presencia de electrodo de Ni(OH)_2 permaneció por encima del valor máximo de electrolito de ferrocianuro, lo que demuestra que el material sólido es capaz de almacenar carga reversible en un flujo de quinona - $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$.

Ejemplo 4 - Batería de flujo de derivado de fenazina // $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$

La figura 9 muestra la carga almacenada en una batería de flujo basada en fenazina (3 milimoles de fenazina suponiendo 2 electrones = 160 mAh)/ $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ (3 milimoles y 1 electrón = 80 mAh) en KOH 1 M sometida a ciclos entre 0,8 V y 1,65 V durante 100 ciclos. En ausencia de electrodo de Ni(OH)_2 , la carga almacenada reversible estaba limitada por los moles de $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$, lo que implica una carga reversible máxima de 80 mAh. El valor experimental fue de 80 mAh en ausencia de electrodo de Ni(OH)_2 en el depósito. Cuando se añadieron 3 g de electrodo de Ni(OH)_2 al depósito externo, la carga almacenada reversible en el primer ciclo fue 135 mAh, reteniendo el 92 % después de 100 ciclos. La carga almacenada reversible en presencia de electrodo de Ni(OH)_2 permaneció por encima del valor máximo de electrolito de ferrocianuro, lo que demuestra que el material sólido fue capaz de almacenar carga reversible en un flujo de derivado de fenazina // $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$.

Ejemplo 5 - Batería de flujo híbrido de Zn// $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$

La figura 10 muestra la carga almacenada en una batería de flujo basada en ZnO (6,5 milimoles de zinc suponiendo 2 electrones = 348 mAh)/ $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ (3,9 milimoles y 1 electrón = 104 mAh) en KOH 1 M sometida a ciclos entre 0,6 V y 1,9 V durante 20 ciclos. En ausencia de electrodo de Ni(OH)_2 (primeros 9 ciclos), la carga almacenada reversible estaba limitada por los moles de $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$, lo que implica una carga reversible máxima de 104 mAh.

Los valores experimentales fueron aproximadamente 102 mAh en los primeros ciclos. Cuando se añadieron 4 g de electrodo de Ni(OH)_2 al depósito externo, la carga almacenada reversible aumentó a 120 mAh. La carga almacenada reversible en presencia de electrodo de Ni(OH)_2 permaneció por encima del valor máximo de electrolito de ferrocianuro, lo que demuestra que el material sólido es capaz de almacenar carga reversible en un flujo de quinona - $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$. Además, disminuir la densidad de corriente condujo a un aumento adicional en la carga almacenada reversible a 160-170 mAh, lo que mostró que es posible una mayor tasa de utilización del sólido si se mejoran las cinéticas de transferencia de carga entre electrolito y sólido.

REIVINDICACIONES

1. Batería de flujo redox (1) que comprende:
 - a) un compartimento positivo (10) que comprende un electrodo positivo (11) y un catolito, en donde dicho catolito es una disolución de ferrocianuro alcalina;
 - b) un contenedor de depósito de catolito (12) conectado en comunicación de fluido con el compartimento positivo (10) a través de al menos un conducto (13) y comprendiendo dicho contenedor (12):
 - catolito y
 - un material electroactivo sólido (14),en la que dicho material electroactivo sólido está confinado dentro del contenedor;
 - c) un compartimento negativo (20) que comprende un electrodo negativo (21) y un anolito, en donde dicho anolito es una disolución alcalina;
 - d) un contenedor de depósito de anolito (22) conectado en comunicación de fluido con el compartimento negativo (20) a través de al menos un conducto (23) y comprendiendo dicho contenedor (22) anolito; y
 - e) una fuente de potencia/carga (40).
2. Batería de flujo redox según la reivindicación 1, en la que el catolito es una disolución de ferrocianuro de potasio.
3. Batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material electroactivo sólido (14) es $\text{Ni}(\text{OH})_2$.
4. Batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el electrodo positivo (11) está hecho de fieltro de grafito.
5. Batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el anolito es una disolución acuosa de hidróxido de potasio de óxido de zinc, antraquinona o un derivado de fenazina.
6. Batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el electrodo negativo (21) está hecho de fieltro de grafito.
7. Batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además al menos una bomba conectada a al menos los conductos (13) y/o (23).
8. Batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además un elemento separador (30) dispuesto entre el compartimento positivo (10) y el compartimento negativo (20).
9. Batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la concentración de la especie de ferrocianuro en el catolito está en un intervalo entre 0,1 y 1,5 M y la concentración del material electroactivo sólido (14) está en un intervalo entre 50 g/l y 1.000 g/l.
10. Batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la concentración de ferrocianuro oscila desde 0,1 hasta 1,5 M, y la concentración de material electroactivo sólido oscila desde 150 g/l hasta 500 g/l.
11. Sistema de almacenamiento y/o suministro de energía que comprende al menos una batería de flujo redox (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Método para almacenar electricidad que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar una batería de flujo redox (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
 - b) oxidar las especies de ferrocianuro del catolito en el compartimento positivo (10) a ferricianuro mientras que las especies activas de anolito se reducen al estado reducido correspondiente en el compartimento negativo (20);

- c) dejar fluir el catolito oxidado de la etapa (b) al interior del contenedor de depósito de catolito (12) y el anolito reducido de la etapa (b) al interior del contenedor de depósito de anolito (22); y
- 5 d) almacenar carga en el material electroactivo sólido en el contenedor de depósito de catolito mediante transferencia de carga entre el catolito oxidado y el material electroactivo sólido (14) de modo que las especies de ferricianuro del catolito oxidado de la etapa (c) se reducen de nuevo a ferrocianuro por oxidación del material electroactivo sólido en el contenedor de depósito de catolito (12).
- 10 13. Método para suministrar electricidad que comprende las etapas de:
- a) proporcionar una batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
- 15 b) reducir el ferricianuro del catolito en el compartimento positivo (10) a ferrocianuro mientras que las especies activas de anolito reducido se oxidan de nuevo al estado oxidado correspondiente en el compartimento negativo (20);
- c) dejar fluir el catolito reducido de la etapa (b) al interior del contenedor de depósito de catolito (12) y el anolito oxidado de la etapa (b) al interior del contenedor de depósito de anolito (22); y
- 20 d) suministrar la carga almacenada en el material electroactivo sólido en su estado oxidado en el contenedor de depósito de catolito mediante transferencia de carga entre el catolito reducido y el material electroactivo sólido oxidado (14) de modo que las especies de ferrocianuro del catolito reducido de la etapa (c) se oxidan de nuevo a ferricianuro mediante reducción del material electroactivo sólido en el contenedor de depósito de cátodo (12).
- 25 14. Uso de la batería de flujo redox (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para almacenar o suministrar electricidad.
- 30 15. Uso de la batería de flujo redox (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en sectores de energía renovable y electromovilidad.

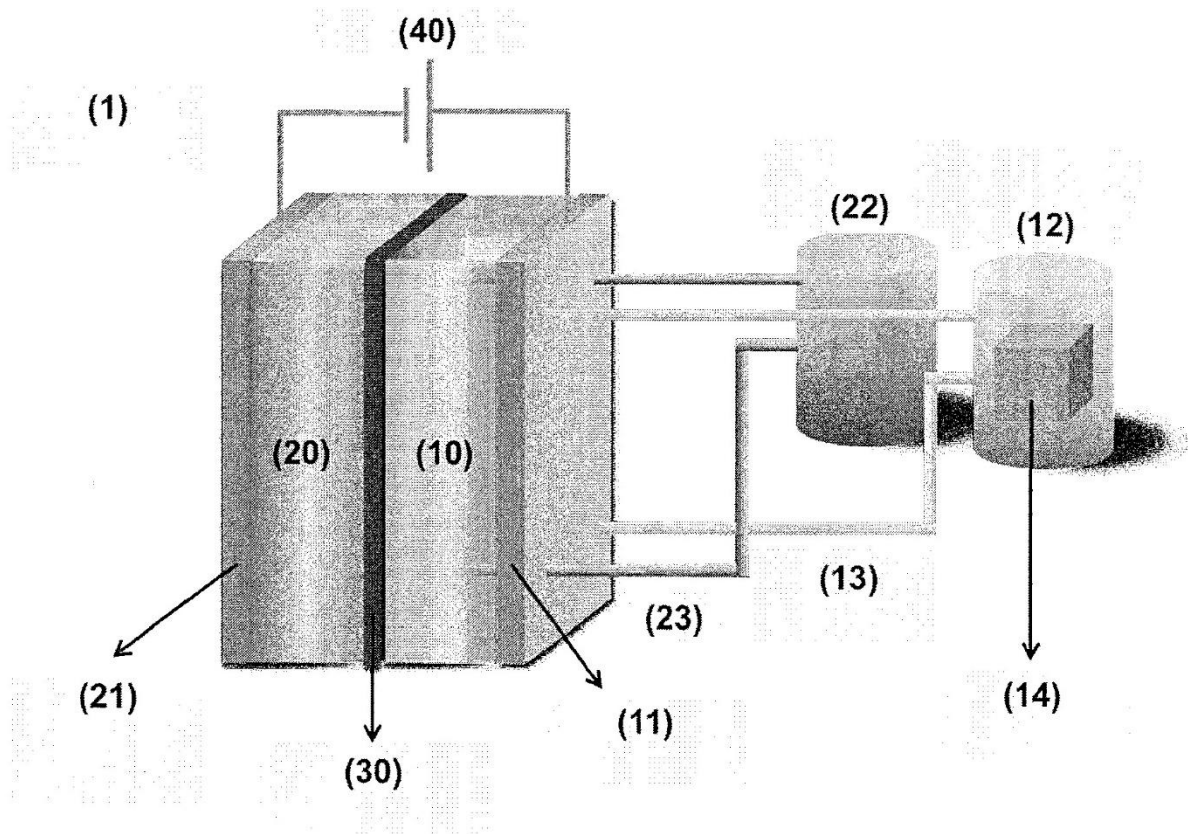


Figura 1

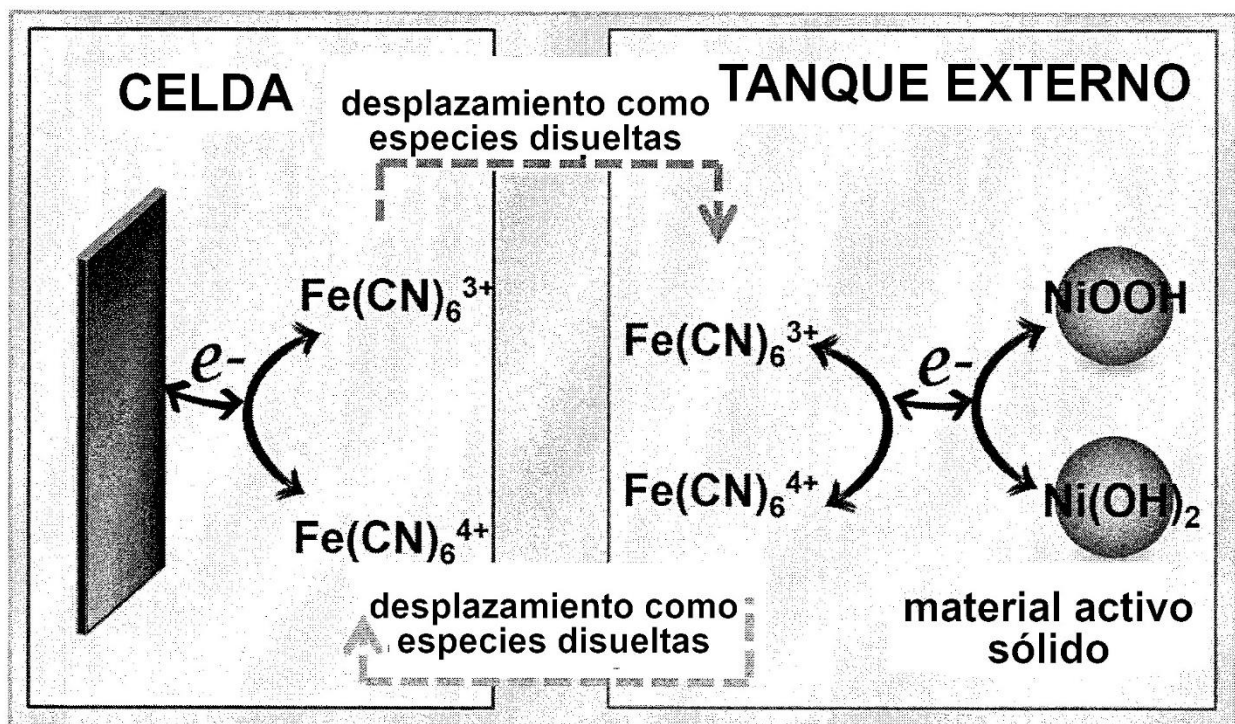


Figura 2

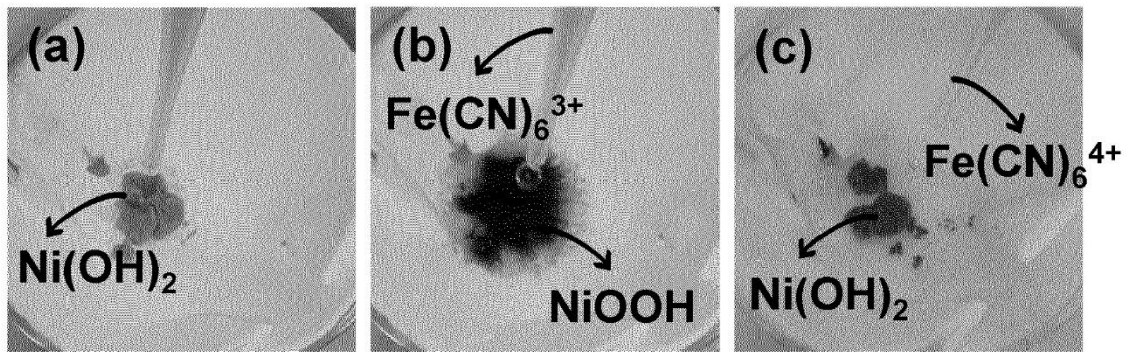


Figura 3

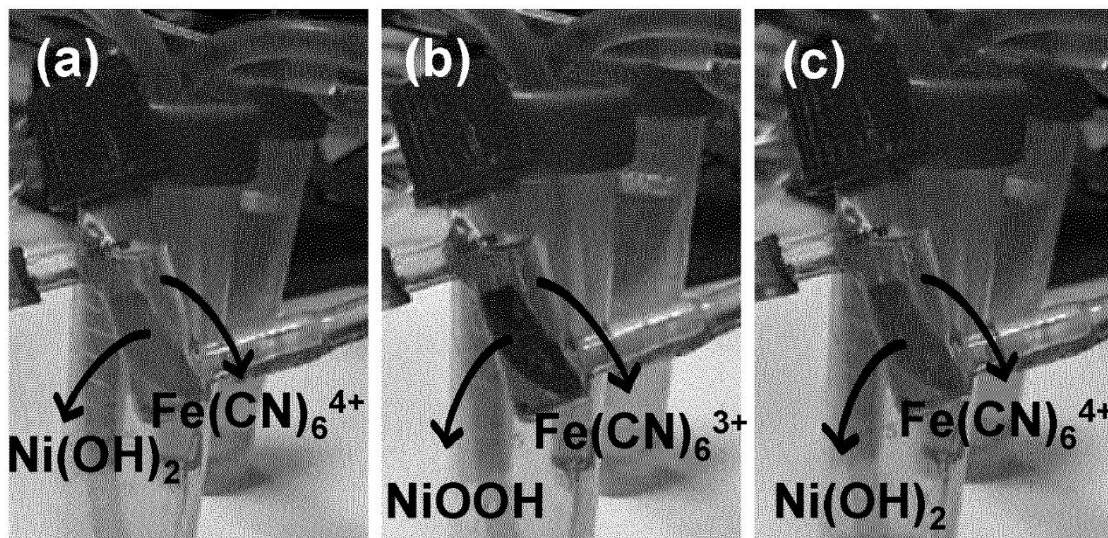


Figura 4

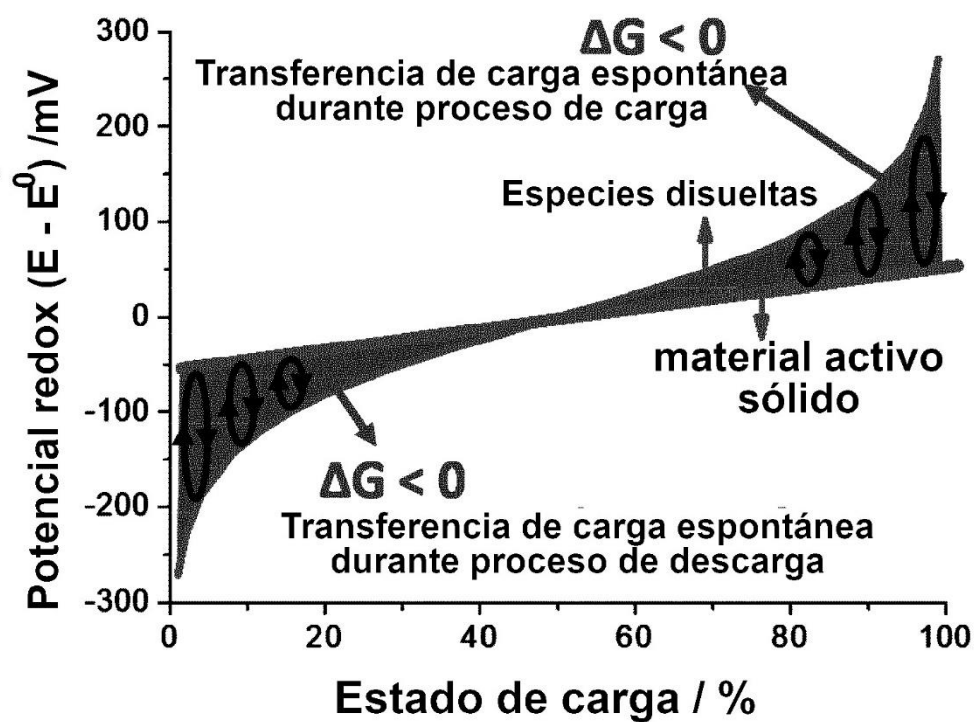


Figura 5

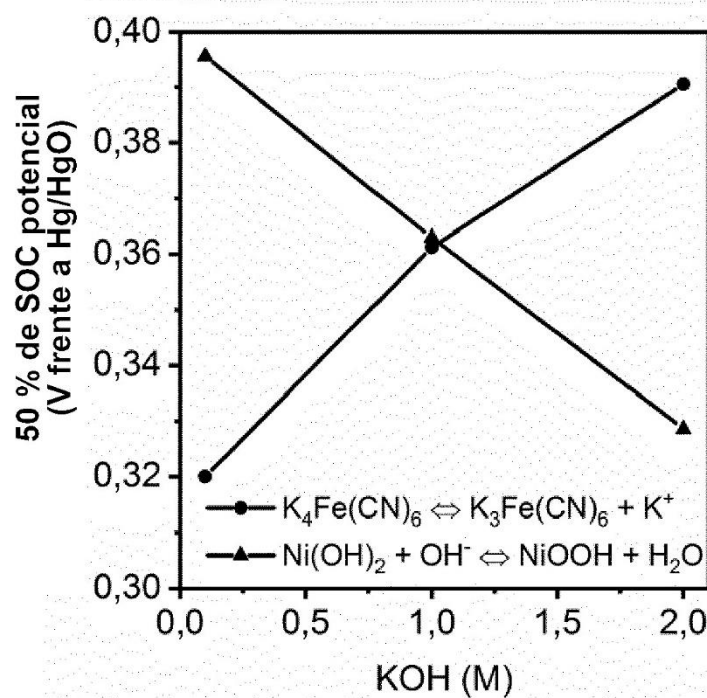


Figura 6

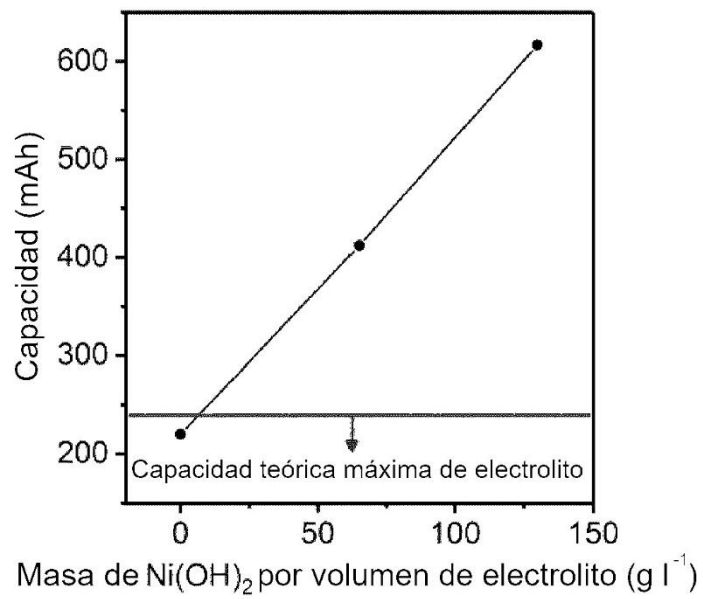


Figura 7

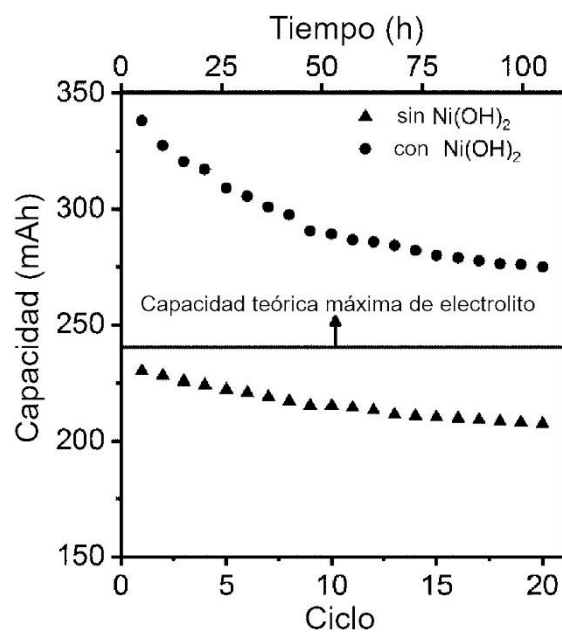


Figura 8

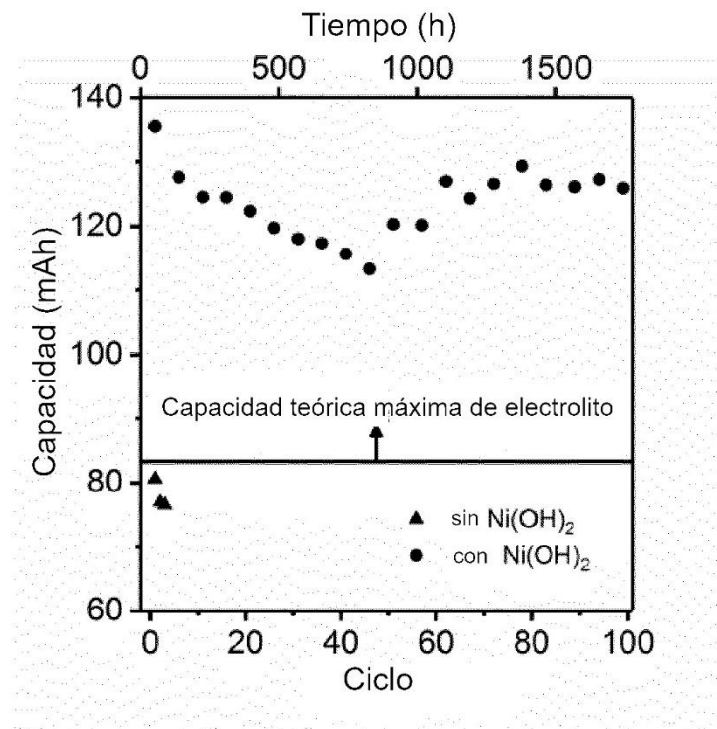


Figura 9

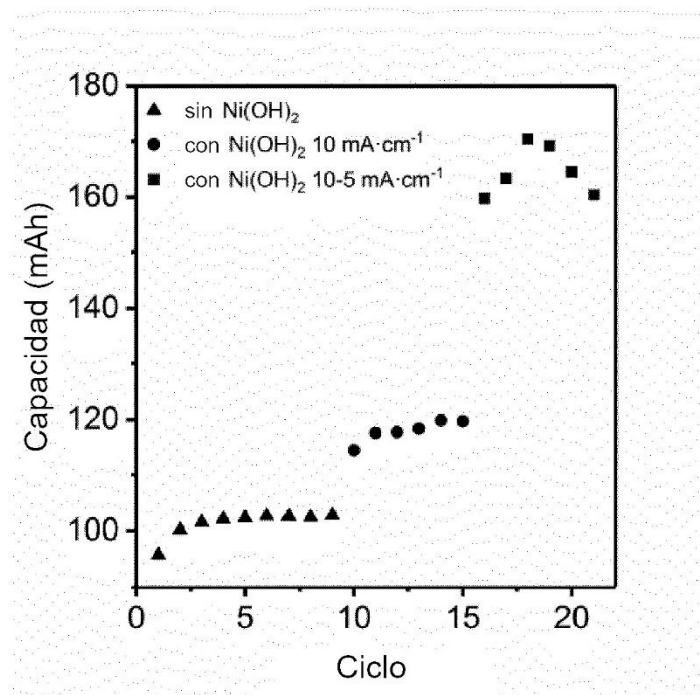
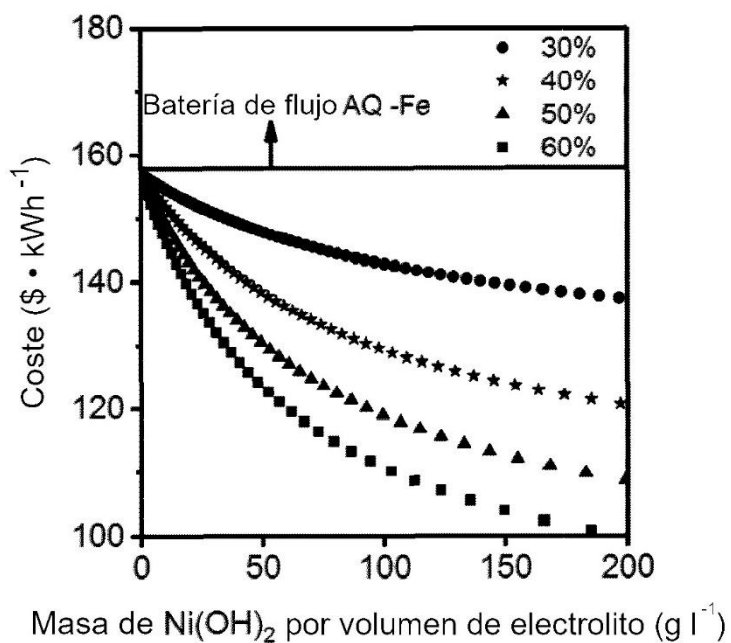
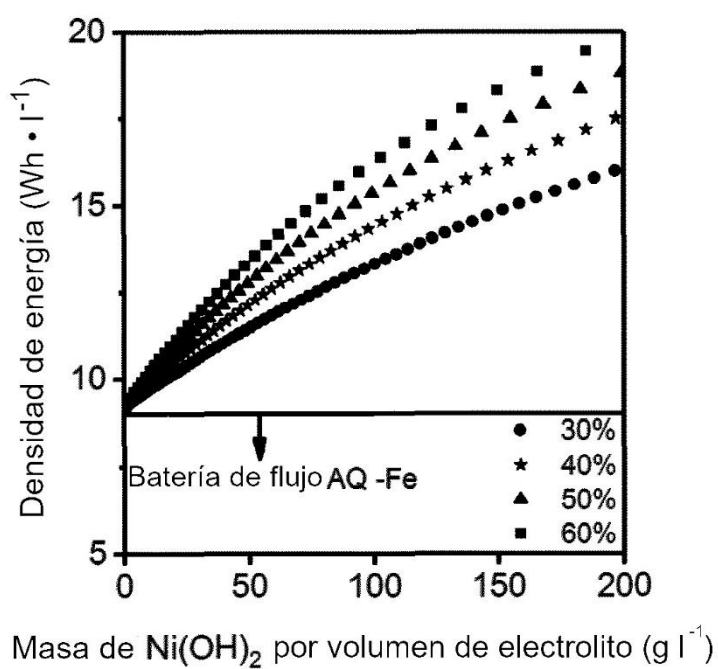


Figura 10

a**b****Figura 11**