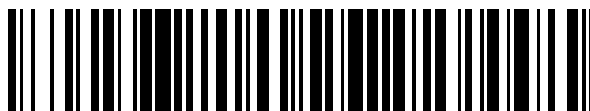


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 859 165**

51 Int. Cl.:

H01M 2/36	(2006.01) H01M 10/46	(2006.01)
C25B 11/04	(2006.01) H01M 16/00	(2006.01)
C25B 1/10	(2006.01) H01M 2/26	(2006.01)
C25B 9/08	(2006.01) H01M 10/42	(2006.01)
C25B 9/20	(2006.01)	
C25B 9/00	(2006.01)	
H01M 4/24	(2006.01)	
H01M 4/32	(2006.01)	
H01M 10/30	(2006.01)	
H01M 10/44	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2017 PCT/NL2017/050870**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2018 WO18117839**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2017 E 17826609 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2020 EP 3560010**

54 Título: **Batería híbrida y electrolizador**

30 Prioridad:

23.12.2016 NL 2018056

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2021

73 Titular/es:

BATTOLYSER HOLDING B.V. (100.0%)
Karel Doormanweg 5
3115 JD Schiedam, NL

72 Inventor/es:

MULDER, FOKKO MARTEN y
WENINGER, BERNHARD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 859 165 T3

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

DESCRIPCIÓN

Batería híbrida y electrolizador

CAMPO DE LA INVENCION

5 La invención se refiere a un aparato para proporcionar energía eléctrica y/o un portador de energía (tal como H₂). La invención también se refiere a un sistema de energía que comprende un aparato de este tipo. La invención se refiere también a un método para proporcionar energía eléctrica y/o un portador de energía (tal como H₂). Todavía, la invención también se refiere al uso del aparato y/o del sistema de energía.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los electrolizadores son conocidos en la técnica. El documento US2015069836, por ejemplo, describe un método para controlar una disposición de alimentación que tiene una instalación de energía eólica para alimentar energía eléctrica a un sistema de suministro eléctrico, que comprende las siguientes etapas: generar energía eléctrica a partir del viento utilizando la instalación de energía eólica, alimentar una primera porción de la energía eléctrica generada en el sistema de suministro eléctrico, suministrando una segunda porción de la energía eléctrica generada a un consumidor eléctrico para consumir la segunda porción suministrada de la energía eléctrica generada, y en el que dependiendo de al menos un estado del sistema monitorizado y/o dependiendo del viento reinante, la segunda porción de la energía eléctrica generada que se suministra al consumidor se reduce total o parcialmente y la primera porción de la energía eléctrica alimentada al sistema de suministro eléctrico se incrementa de manera correspondiente, y a una disposición de alimentación correspondiente. Otros electrolizadores se conocen por los documentos WO 2016/006349 A1, WO 2016/178564 A1, J. Posada et al, Renewable and Sustainable Energy Rev., 68, 1174-1182, ISSN: 1364-0321, y F. M. Mulder et al: "Efficient electricity storage with a battolyser, an integrated Ni-Fe battery and electrolyser", Energy & Environmental Sc., 10 (3), 756-764, ISSN: 1754-5692.

SUMARIO DE LA INVENCION

25 Para albergar cantidades crecientes de electricidad renovable a partir de energía eólica y solar, se requiere un almacenamiento de electricidad de la red nacional de energía eléctrica en escalas diurnas y estacionales. La realización de soluciones asequibles para diferentes tipos de almacenamiento adolece de problemas de vida útil, bajas eficiencias energéticas, pérdidas de conversión y/o costos demasiado elevados si se tiene en cuenta el tiempo operativo completo limitado a lo largo del año debido a la variación del suministro de electricidad renovable.

30 Por lo tanto, es un aspecto de la invención proporcionar un aparato de energía alternativa, el cual preferiblemente, además, al menos evita en parte uno o más de los inconvenientes arriba descritos. Todavía, también es un aspecto de la invención proporcionar un sistema de energía alternativo, que comprende un aparato de energía de este tipo, que preferiblemente además evita, al menos parcialmente, uno o más de los inconvenientes arriba descritos. Además, también es un aspecto de la invención proporcionar un método alternativo para almacenar y regenerar electricidad y/o un portador de energía, que preferiblemente además obvie, al menos parcialmente, uno o más de los inconvenientes arriba descritos. Además, también es un aspecto de la invención proporcionar un sistema y un aparato flexibles que puedan proporcionar una gran libertad para almacenar electricidad y/o gas hidrógeno.

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

40 Aquí, los autores de la invención demuestran que la batería de Ni-Fe puede ser modificada para funcionar como electrolizador con batería integrada, altamente eficiente. Descubrieron que, además de la capacidad total de la batería, se puede utilizar una cantidad de carga igual o mayor para producir hidrógeno con una eficiencia energética global de $\geq 81\%$. Los electrodos de batería cargados, que consisten en NiOOH nanoestructurado y Fe reducido, actúan como catalizadores eficientes de desprendimiento de oxígeno e hidrógeno, respectivamente, generando hidrógeno cuando la batería está llena. De esta manera, el tiempo de funcionamiento del dispositivo se extiende más allá del tiempo de carga de la batería y, por lo tanto, aún puede realizar un almacenamiento útil de energía en forma de la producción de gas. Cuando la producción de electricidad producida por energías renovables disminuye, la batería se carga y está disponible para descargar y suministrar electricidad. De este modo, se posibilita el funcionamiento a largo plazo del dispositivo incluso con un suministro de electricidad variable, en contraposición con una batería única o un electrolizador único que no están integrados en un dispositivo. Además, el calor disipado en sobrepotenciales de la batería se utiliza directamente en la generación de hidrógeno, especialmente cuando se aplica un aislamiento y gestión térmicos para reducir la pérdida de calor al medio ambiente. Obsérvese a este respecto que la producción de hidrógeno y oxígeno por división electrolítica de agua requiere el suministro de calor. El sistema de aislamiento térmico y de gestión térmica puede incluir aislamiento térmico alrededor del electrolizador con batería integrada, así como opcionalmente refrigeración. Dicho aislamiento y gestión térmicos permite el calentamiento por las corrientes que alcanzan, p. ej., 60 °C durante los períodos de carga y desprendimiento de hidrógeno y pueden limitar la temperatura para permanecer por debajo de 60 °C. Por lo tanto, especialmente el aparato de energía puede incluir, además, un

sistema de gestión térmica configurado para mantener la unidad funcional (véase también más adelante) a una temperatura seleccionada en el intervalo de 5-95 °C, especialmente 10-75 °C, tal como en el intervalo de 15-70 °C, tal como a un máximo de 60 °C.

5 Los resultados de los autores de la invención muestran un electrolizador con batería integrada en base a los abundantes elementos Fe, Ni y un electrolito a base de agua de KOH (opcionalmente con LiOH y NaOH) que aborda el almacenamiento de electricidad tanto diurno como estacional. Esto puede proporcionar una solución robusta de almacenamiento de energía de la red nacional de energía eléctrica en un dispositivo intrínsecamente flexible de bajo costo que tiene una aplicabilidad casi permanente: como almacenamiento de energía conmutable ilimitado durante el día, como fuente de electricidad durante la noche.

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

Electrolizadores alcalinos se pueden utilizar para la generación de hidrógeno y oxígeno a una eficiencia típica del 71% (HHV (poder calorífico superior) de hidrógeno producido dividido por la energía eléctrica aplicada). Los principales componentes activos son un electrodo positivo basado en metal Ni y un electrodo negativo de Ni (o Fe recubierto de Ni) que está separado por un diafragma o separador que separa el hidrógeno del oxígeno, al tiempo que transmite los iones en el electrolito alcalino. Los electrodos metálicos tienen un área de superficie aumentada debido a su estructura porosa (níquel Raney) para tasas de producción de gas elevadas. Además, se pueden incorporar metales preciosos tales como Pt o Pt-Ru en el electrodo negativo para disminuir los sobrepotenciales requeridos para la producción de hidrógeno de 200 mV a 50 mV a corrientes de 0,5 A/cm² de superficie del electrodo, por ejemplo, a 80°C. El diafragma puede ser un compuesto cerámico, mientras que el electrolito es nuevamente una solución fuertemente alcalina, especialmente KOH. La eficiencia del electrolizador alcalino está limitada por los sobrepotenciales de generación de O_2 y H_2 , el transporte de carga y el transporte de gas y la formación de burbujas en las superficies de los electrodos.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención proporciona un aparato de energía (en esta memoria también se indica como "aparato"), aparato que puede tener especialmente una funcionalidad de almacenamiento de energía eléctrica y/o una funcionalidad de generación de hidrógeno y/o una funcionalidad de electrólisis, comprendiendo el aparato de energía una o más unidades funcionales, comprendiendo cada una de las unidades funcionales:

- una primera celda, que comprende uno o más primeros electrodos de la celda y una o más primeras aberturas de celda para un primer líquido acuoso de la celda (básico) ("líquido" o "primer líquido") y para un primer gas de la celda;
- 40 - una segunda celda, que comprende uno o más segundos electrodos de la celda y una o más segundas aberturas de la celda para un segundo líquido acuoso de la celda ("líquido" o "segundo líquido") y para un segundo gas de la celda;
- un separador, en donde la primera celda y la segunda celda comparten el separador, en donde el separador está especialmente configurado para bloquear el transporte de uno o más de O_2 y H_2 de una celda a otra, al tiempo que tiene permeabilidad para al menos uno o más de iones hidróxido (OH^-), sodio monovalente (Na^+), litio monovalente (Li^+) y potasio monovalente (K^+);

en donde el aparato de energía comprende uno o más de (a) al menos dos o más primeros electrodos de la celda y (b) al menos dos o más segundos electrodos de la celda, en donde el aparato de energía comprende, además, un elemento eléctrico configurado para aplicar uno o más de (a) una o más diferencias de potencial entre dos o más primeros electrodos de la celda y (b) una o más diferencias de potencial entre dos o más segundos electrodos de la celda.

Con un aparato de este tipo es posible descargar y generar H_2 al mismo tiempo. Además, con un aparato de este tipo es posible almacenar electricidad, cuando se carga el aparato, y generar hidrógeno y oxígeno.

Como se ha indicado anteriormente, la invención proporciona un aparato de energía que puede tener especialmente una funcionalidad de almacenamiento de energía eléctrica. Por lo tanto, cuando se proporciona energía eléctrica al aparato, se puede almacenar energía eléctrica. Alternativa o adicionalmente, el aparato puede tener funcionalidad de generación de hidrógeno. Con el presente aparato, es posible seleccionar entre generación de hidrógeno y/o almacenamiento y/o descarga de energía eléctrica cuando se necesita electricidad, pero también es posible ejecutar dos de estos al mismo tiempo, p. ej., dependiendo de la diferencia de potencial que se puede aplicar entre los primeros electrodos y los segundos electrodos. Por lo tanto, de hecho, al mismo tiempo, el hidrógeno puede almacenarse y

producirse eficazmente. Aquí, la expresión "almacenamiento eficaz" y expresiones similares indican que mediante la reducción de, p, ej., Fe, este Fe reducido puede posteriormente ser utilizado para generar H₂. Por lo tanto, el H₂ se "almacena" en, p. ej., Fe y H₂O.

5 Aún más, en otras realizaciones el aparato puede tener funcionalidad de electrólisis. Por lo tanto, cuando el aparato se carga con la función de electrólisis, la energía eléctrica almacenada en el aparato se puede utilizar para electrolizar agua y generar con ello hidrógeno. Por supuesto, la energía eléctrica almacenada también se puede utilizar para proporcionar energía eléctrica cuando se desee.

10 El aparato de energía comprende una o más unidades funcionales. En realizaciones, el aparato de energía puede incluir una única unidad funcional; en otras realizaciones, el aparato puede incluir una pluralidad de unidades funcionales. Las unidades funcionales se pueden acoplar en paralelo o en serie. Cada una de las unidades funcionales comprende una primera celda, una segunda celda y un separador. Especialmente, una combinación funcional de una primera celda y una segunda celda puede utilizarse como batería o electrolizador.

15 La primera celda comprende uno o más primeros electrodos de la celda y una o más primeras aberturas de la celda para un primer líquido acuoso de la celda y para un primer gas de la celda. Además, la segunda celda comprende uno o más segundos electrodos de la celda y una o más segundas aberturas de la celda para un segundo líquido acuoso de la celda y para un segundo gas de la celda. Aún más, la unidad funcional comprende el separador. La primera celda y la segunda celda comparten el separador, en donde el separador está especialmente configurado para bloquear el transporte de uno o más de O₂ y H₂ de una celda a otra, al tiempo que tiene permeabilidad para al menos uno o más de los iones hidróxido (OH⁻), sodio monovalente (Na⁺), litio monovalente (Li⁺) y potasio monovalente (K⁺).
20 Aquí, el término "celda" en realidad puede referirse a una media celda.

Tal como se indica arriba, el aparato de energía comprende uno o más de (a) al menos dos o más primeros electrodos de la celda y (b) al menos dos o más segundos electrodos de la celda. Esta configuración se puede obtener con dos realizaciones principales, que opcionalmente también se pueden combinar.

25 En primeras realizaciones, la primera celda o la segunda celda, o tanto la primera celda como la segunda celda comprenden una pluralidad de electrodos (primero o segundo, respectivamente). En segundas realizaciones, dos o más primeras celdas proporcionan dichos dos o más primeros electrodos de la celda o dos o más segundas celdas proporcionan dichos dos o más segundos electrodos de la celda, respectivamente. Por lo tanto, cualquier sistema incluye un primer electrodo de la celda y un segundo electrodo de la celda. El primer electrodo de la celda adicional para proporcionar los dos primeros electrodos de la celda también puede indicarse como tercer electrodo. Asimismo,
30 el segundo electrodo de la celda adicional para proporcionar los dos (o más) segundos electrodos de la celda, también puede indicarse como tercer electrodo. Como resultará claro por lo anterior, puede haber una pluralidad de terceros electrodos.

35 Por lo tanto, en la invención, dos primeros electrodos de la celda pueden utilizarse de idénticas maneras o dos primeros electrodos de la celda pueden utilizarse de diferentes maneras. En realizaciones específicas, tal como cuando se descarga el aparato y se produce gas hidrógeno, las diferentes maneras en las que se utilizan los dos primeros electrodos de la celda pueden producirse simultáneamente.

40 Del mismo modo, dos segundos electrodos de la celda se pueden utilizar de idénticas maneras o dos segundos electrodos de la celda se pueden utilizar de diferentes maneras. En realizaciones específicas, tal como cuando se descarga el aparato y se produce gas hidrógeno, las diferentes formas en que se utilizan los dos segundos electrodos de la celda pueden producirse simultáneamente.

El número de primeros electrodos de la celda no es necesariamente el mismo que el número de segundos electrodos de la celda, especialmente cuando se utiliza, p. ej., una pluralidad de primeros electrodos (grandes y pequeños) de la celda, a los que se pueden aplicar diferencias de potencial diferentes a dos subconjuntos diferentes de primeros electrodos de la celda.

45 Tal como se indica adicionalmente arriba, el aparato de energía comprende, además, un elemento eléctrico configurado para la aplicación de uno o más de (a) una o más diferencias de potencial entre dos o más primeros electrodos de la celda y (b) una o más diferencias de potencial entre dos o más segundos electrodos de la celda. Por lo tanto, incluso puede haber una pluralidad de electrodos que se indican como primeros electrodos de la celda o segundos electrodos de la celda, respectivamente, el aparato incluye la configuración que permite la aplicación de
50 diferentes diferencias de potencial entre dos primeros electrodos de la celda diferentes y el segundo electrodo de la celda, o que permite la aplicación de distintas diferencias de potencial entre dos segundos electrodos de diferentes de la celda y el primer electrodo de la celda, o que permiten la aplicación de diferentes diferencias de potencial entre dos primeros electrodos diferentes de la celda y dos segundos electrodos diferentes de la celda, etc. Con configuraciones de este tipo es posible descargar y generar H₂ (y/u O₂) al mismo tiempo.

Como se ha indicado arriba, en realizaciones esto se puede conseguir con una sola unidad funcional o con una pluralidad de unidades funcionales, en donde el efecto se puede conseguir en una o más de esta pluralidad de unidades funcionales.

5 Por lo tanto, en realizaciones, el aparato de energía comprende al menos una unidad funcional que comprende dos o más primeros electrodos de la celda, y dicho elemento eléctrico está configurado para aplicar una diferencia de potencial entre un primer subconjunto de uno o más primeros electrodos de la celda y un segundo subconjunto de uno o más primeros electrodos de la celda. La expresión "dicho elemento eléctrico está configurado para aplicar una diferencia de potencial" puede indicar que en una fase específica se puede aplicar esta diferencia de potencial. Por ejemplo, al descargar (solo), no se aplicará la diferencia de potencial. Sin embargo, cuando tiene lugar tanto la
10 descarga como la producción de hidrógeno, se puede aplicar especialmente la diferencia de potencial. Además, puede que no siempre sea necesario generar H₂ y cargar, p. ej., cuando se necesite un volumen pico de H₂ o cuando no se necesite H₂ y se puede utilizar toda o la mayor parte de la energía eléctrica para cargar el aparato (es decir, la unidad funcional) hasta que se cargue (la carga adicional se puede utilizar para la generación de H₂).

15 Tal como se indicó arriba, el aparato de energía puede comprender, además, un elemento eléctrico configurado para aplicar uno o más de (a) una o más diferencias de potencial entre dos o más primeros electrodos de la celda y (b) una o más diferencias de potencial entre dos o más segundos electrodos de la celda. El elemento eléctrico también puede configurarse para aplicar una diferencia de potencial entre un subconjunto de primeros electrodos y/o para aplicar una diferencia de potencial entre un subconjunto de segundos electrodos. Por lo tanto, la expresión elemento eléctrico también puede referirse en realizaciones a una pluralidad de (diferentes elementos eléctricos).

20 Se pueden obtener especialmente buenos resultados en realizaciones en las que los primeros electrodos de la celda del primer subconjunto y del segundo subconjunto comprenden electrodos basados en hierro. Por lo tanto, en realizaciones de este tipo, los primeros electrodos de la celda pueden ser esencialmente idénticos en propiedades. Sin embargo, en realizaciones de este tipo los electrodos del primer subconjunto también pueden diferir en área de superficie y/o grosor del electrodo, y/o en la capacidad de almacenamiento (en Ah), etc.

25 Los electrodos de los subconjuntos también pueden diferir esencialmente, tal como que comprenden diferentes materiales. En realizaciones de este tipo, un subconjunto puede, p. ej., ser optimizado para cargar el aparato y otro subconjunto puede ser optimizado para la generación de H₂. Por lo tanto, en realizaciones, los primeros electrodos de la celda del primer subconjunto comprenden electrodos basados en hierro, y los primeros electrodos de la celda del segundo subconjunto comprenden electrodos generadores de gas hidrógeno (diferentes de los primeros electrodos de la celda del primer subconjunto). Los electrodos del primer subconjunto pueden diferir en el material del segundo subconjunto. Por ejemplo, en realizaciones, los primeros electrodos de la celda del segundo subconjunto comprenden uno o más materiales de platino (Pt), NiMo, NiFe_x, FeMo_x, NiCoFe, LaNi₅ y de tipo LaNi₅, tales como MmNi_{5-xy}Co_xAl_y, en donde Mm representa una mezcla de dos o más lantánidos y sulfuro de molibdeno (MoS_x). MmNi_{5-xy}Co_xAl_y es un compuesto de tipo LaNi₅. Mm puede comprender especialmente uno o más de Ce, La, Pr y otros elementos de tierras raras (incluyendo Y). Además, x e y se eligen, como se conoce en la técnica, para que sean iguales o mayores que
30 cero. Especialmente, uno o más electrodos del primer subconjunto comprenden Fe y uno o más electrodos del segundo subconjunto comprenden Pt. Otras opciones pueden ser sulfuro de wolframio (WS_x) o seleniuro de wolframio (WSe_x) y sulfuro de molibdeno (MoS_x). Aquí, x está especialmente en el intervalo de 1,9-2,1, o de 1 a 3. Especialmente, estos materiales pueden utilizarse como catalizador (para la adición, p. ej., a electrodos que comprenden Fe). Estos
35 materiales de sulfuro se producen para que tengan un área de la superficie elevada superior a 1 m²/g o 10-50 m²/g o hasta 500 m²/g.
40

45 Tal como se indicó arriba, el primer subconjunto puede estar compuesto por una primera unidad funcional y un segundo subconjunto puede estar compuesto por una segunda unidad funcional. En una realización específica, el primer subconjunto y el segundo subconjunto están compuestos de la misma unidad funcional. El aparato puede incluir una pluralidad de unidades de este tipo.

Arriba se proporcionan especialmente ejemplos en los que hay una pluralidad de primeros electrodos en la unidad funcional, y al menos un segundo electrodo. Puede haber uno o más segundos electrodos. Además, el número de primeros electrodos y segundos electrodos puede ser idéntico. Sin embargo, el número de segundos electrodos puede ser menor, incluyendo incluso una pluralidad de primeros electrodos (incluyendo opcionalmente una pluralidad de subconjuntos diferentes) y un único segundo electrodo.
50

55 Cuando hay diferentes subconjuntos, esto permite diferentes potenciales, con el uso del elemento eléctrico. Por lo tanto, en realizaciones de este tipo en una fase todos los electrodos pueden configurarse al mismo potencial, para proporcionar H₂, mientras que en otras realizaciones los electrodos de un primer subconjunto pueden tener un potencial diferente al de los electrodos de un segundo subconjunto (medido con respecto a un segundo electrodo como "contraelectrodo"), que permite la carga y generación de H₂.

Sin embargo, en realizaciones, el aparato comprende al menos una unidad funcional que comprende dos o más primeros electrodos de la celda y dos o más segundos electrodos de la celda.

Especialmente, realizaciones de este tipo pueden ser útiles cuando se utiliza un aparato que comprende una placa bipolar. Una placa bipolar puede conectar y separar las celdas de diferentes unidades funcionales en serie para formar una pila con la tensión requerida (al descargar, cargar o generar hidrógeno y oxígeno). La placa bipolar puede conducir corriente eléctrica desde el ánodo de una celda de una unidad al cátodo de la siguiente celda de otra unidad funcional.

5 Además, la placa bipolar puede facilitar la gestión del agua dentro de la unidad funcional y puede soportar la membrana y electrodos etc. Por lo tanto, en realizaciones el aparato de energía comprende al menos dos unidades funcionales, en donde un primer electrodo de una primera unidad funcional y un segundo electrodo de una segunda unidad funcional están separados entre sí por una placa bipolar, en donde la placa bipolar es eléctricamente conductora.

10 En aún realizaciones adicionales, la placa bipolar comprende al menos dos secciones de la placa bipolar que están configuradas separadas eléctricamente entre sí, en donde uno o más primeros electrodos de la celda están asociados con una primera sección de la placa bipolar, en donde uno o más primeros electrodos de la celda están asociados con una segunda sección de la placa bipolar, en donde uno o más segundos electrodos de la celda están asociados con dicha primera sección de la placa bipolar y en donde uno o más segundos electrodos de la celda están asociados con dicha segunda sección de la placa bipolar. Esto permite el uso de la placa bipolar para aparatos con secciones de
15 primeros electrodos y secciones de segundos electrodos. De esta manera, la invención también se puede aplicar con aparatos basados en el principio de la placa bipolar.

En las realizaciones anteriores, se dieron algunos ejemplos de aparato en los que uno o más primeros electrodos se basan en hierro. Se pueden obtener resultados especialmente buenos cuando uno o más segundos electrodos están basados en níquel. Por lo tanto, en realizaciones de la invención, uno o más primeros electrodos están basados en hierro y uno o más segundos electrodos de la celda comprenden electrodos basados en níquel.

20 El elemento eléctrico que se puede utilizar para proporcionar diferentes diferencias de potencial a diferentes primeros electrodos (y segundos electrodos), puede ser un suministro de tensión variable o un potencial variable de convertidor CC-CC que puede suministrar potencial variable y/o corriente variable. Por lo tanto, en realizaciones, el elemento eléctrico comprende un suministro de tensión variable. En realizaciones específicas, el elemento eléctrico puede comprender una pluralidad de suministros de tensión variable. El elemento eléctrico puede configurarse para proporcionar dos estados:

- uno en el que no hay diferencia de tensión entre los primeros electrodos (o entre los segundos electrodos; o mutuamente entre los primeros electrodos y mutuamente entre los segundos electrodos, respectivamente). Esto se puede obtener, p. ej., cortocircuitando los primeros electrodos (o los segundos electrodos). Esto se puede hacer con el elemento eléctrico y/o con un interruptor (compuesto por el elemento eléctrico);
- uno en el que se aplica una diferencia de tensión entre los primeros electrodos (o entre los segundos electrodos; o entre los primeros electrodos y los segundos electrodos, respectivamente). Esto se puede obtener, p. ej., con el elemento eléctrico.

35 Además, en realizaciones específicas, el aparato comprende un elemento conector, comprendiendo el elemento conector dicho elemento eléctrico, siendo el elemento conector conmutable en una primera configuración en la que los primeros electrodos del primer subconjunto y los primeros electrodos del segundo subconjunto están cortocircuitados, y una segunda configuración, en la que pueden existir diferentes diferencias de tensión y/o pueden fluir diferentes corrientes eléctricas entre (a) el segundo electrodo y los primeros electrodos del primer subconjunto y (b) el segundo electrodo y los primeros electrodos del segundo subconjunto.

40 En una realización específica, que se explicará también adicionalmente más adelante, del aparato de energía, al menos una unidad funcional comprende:

- una primera celda que comprende una pluralidad de primeros electrodos de la celda y una o más primeras aberturas de la celda para dicho primer líquido acuoso de la celda y para dicho primer gas de la celda, en donde la pluralidad de primeros electrodos comprende electrodos basados en hierro, en donde la pluralidad de primeros electrodos de la celda comprende un primer subconjunto de los primeros electrodos de la celda y un segundo subconjunto de los primeros electrodos de la celda;
- una segunda celda, que comprende dicho segundo electrodo de la celda y una o más segundas aberturas de la celda para dicho segundo líquido acuoso de la celda y para dicho segundo gas de la celda, en donde el segundo electrodo comprende un electrodo basado en níquel;
- dicho separador, en donde la primera celda y la segunda celda comparten el separador, en donde el separador está configurado para bloquear el transporte de uno o más de O₂ y H₂ de una celda a otra, al tiempo que tiene permeabilidad para al menos uno o más de los iones hidróxido (OH⁻), sodio monovalente (Na⁺), litio monovalente (Li⁺) y potasio monovalente (K⁺);
- una primera conexión eléctrica en conexión eléctrica con un primer subconjunto de los primeros electrodos de la celda, una segunda conexión eléctrica en conexión eléctrica con un segundo subconjunto de los primeros electrodos de la celda y una tercera conexión eléctrica en conexión eléctrica con el segundo electrodo de la celda; y
- un elemento conector, que comprende dicho elemento eléctrico, conmutable en una primera configuración en la que los primeros electrodos del primer subconjunto y los primeros electrodos del segundo subconjunto están cortocircuitados, y una segunda configuración, en la que pueden existir diferentes diferencias de tensión y/o diferentes corrientes eléctricas puede fluir entre (a) el segundo electrodo y los primeros electrodos del primer subconjunto y (b)

el segundo electrodo y los primeros electrodos del segundo subconjunto. Obsérvese que los potenciales de los segundos electrodos pueden ser esencialmente idénticos.

5 Por supuesto, en realizaciones el elemento conector puede también ser conmutable en una primera configuración en la que los primeros electrodos del primer subconjunto y los primeros electrodos del segundo subconjunto están cortocircuitados, y una segunda configuración en la que pueden existir diferentes diferencias de tensión y/o pueden fluir diferentes corrientes eléctricas entre (a) el segundo electrodo y los primeros electrodos del primer subconjunto y (b) el mismo segundo electrodo y los primeros electrodos del segundo subconjunto. Por lo tanto, en realizaciones de este tipo se comparte el segundo electrodo. Por lo tanto, en realizaciones hay dos (o más) primeros electrodos (de dos o más subconjuntos diferentes) y un único segundo electrodo. Se aplican dos (o más) potenciales diferentes, pero
10 en ambos casos contra el mismo segundo electrodo o entre los dos subconjuntos diferentes de los primeros electrodos.

Alternativa o adicionalmente, el elemento eléctrico puede utilizarse también para suministrar una magnitud diferente de la corriente a los diferentes subconjuntos. Por lo tanto, la corriente para generar H₂ puede ser mayor o menor que la corriente de descarga.

El elemento conector puede ser el elemento eléctrico; véase también arriba.

15 Para generar una diferencia de tensión y/o una corriente diferente entre un primer electrodo y un segundo electrodo, el aparato puede comprender, además, una fuente de energía. Por lo tanto, en realizaciones, el aparato de energía comprende, además, una fuente de energía. La fuente de energía puede configurarse especialmente para generar una diferencia de tensión y/o una corriente diferente entre (a) el segundo electrodo y los primeros electrodos del primer subconjunto y (b) el segundo electrodo y los primeros electrodos del segundo subconjunto en la segunda configuración. La fuente de energía puede ser otro batallizador, otra fuente de energía o, en una realización con convertidores de tensión y corriente CC-CC, la capacidad de descarga del propio aparato cargado.
20

Por supuesto, en realizaciones la fuente de energía puede estar especialmente configurada para generar una diferencia de tensión y/o una corriente diferente entre (a) el segundo electrodo y los primeros electrodos del primer subconjunto y (b) el mismo segundo electrodo y los primeros electrodos del segundo subconjunto en la segunda configuración. Por lo tanto, en realizaciones de este tipo se comparte el segundo electrodo.
25

Como también se ha indicado arriba, en realizaciones específicas la capacidad del electrodo y el área de superficie de los primeros electrodos puede ser esencialmente mayor que la capacidad del electrodo y el área de superficie de los segundos electrodos. En otras realizaciones, esto puede ser al revés. Sin embargo, las capacidades y áreas también pueden ser esencialmente idénticas. En el aparato basado en placa bipolar, las capacidades y las áreas pueden ser esencialmente idénticas, aunque este no es necesariamente el caso. En otras realizaciones, la capacidad y el área de los primeros electrodos pueden ser esencialmente mayores que la capacidad del electrodo y el área de superficie de los segundos electrodos. Como es conocido en la técnica, la capacidad de un electrodo se mide en capacidad de almacenamiento de carga en [Ah], mientras que el área de superficie en [m²] del electrodo se deduce de su forma externa que encierra los materiales que tienen la capacidad de almacenamiento.
30

35 En realizaciones específicas, el segundo electrodo tiene una segunda capacidad del electrodo y área de superficie (indicada aquí con un símbolo A₂ para el área de superficie e indicada con Ah para la capacidad), y la pluralidad de primeros electrodos tiene una capacidad integrada del primer subconjunto de electrodos (AH₁₁) y un área de superficie (A₁₁) de todos los primeros electrodos dentro del primer subconjunto y una capacidad integrada del segundo subconjunto de electrodos (Ah₁₂) y área de superficie (A₁₂) de todos los primeros electrodos dentro del segundo subconjunto, en donde los valores numéricos correspondientes para (capacidad y) área de superficie $A_1 = A_{11} + A_{12} > A_2$, especialmente en donde $A_{11}/A_2 \geq 2$ y en donde $A_{11}/A_{12} \geq 1$. Por ejemplo, A₁₁ representa el área de superficie del electrodo grande de Fe_{OH}, A₁₂ el área de superficie del electrodo de Fe_H más pequeño para el desprendimiento de H₂, y A₂ representa el área de superficie del electrodo de Ni.
40

45 Sin embargo, también pueden diferir las capacidades de los electrodos y las áreas de superficie de los electrodos de diferentes subconjuntos. Por ejemplo, para la generación de hidrógeno durante la fase de descarga, los electrodos que se utilizan para la generación de hidrógeno pueden ser en realizaciones más pequeños que los de descarga. Durante la etapa de carga, los diferentes primeros electrodos pueden cortocircuitarse. En realizaciones alternativas, se puede aplicar una diferencia de tensión. Especialmente al comienzo del estado de carga, la tensión puede ser baja y difícilmente habrá generación de hidrógeno. Una diferencia de tensión permitiría controlar la generación de hidrógeno.
50

Como también se ha indicado arriba, en realizaciones específicas la capacidad del electrodo en Ah de los primeros electrodos puede ser esencialmente mayor que la capacidad del electrodo de los segundos electrodos. En otras realizaciones, esto puede ser al revés. Sin embargo, las capacidades también pueden ser esencialmente idénticas. En el aparato basado en placa bipolar, las capacidades pueden ser esencialmente idénticas, aunque este no es necesariamente el caso. En otras realizaciones, la capacidad de los primeros electrodos puede ser esencialmente mayor que la capacidad de electrodo de los segundos electrodos.
55

Sin embargo, también pueden diferir las capacidades de electrodo de los electrodos de diferentes subconjuntos. Por ejemplo, para la generación de hidrógeno durante la fase de descarga, los electrodos que se utilizan para la generación de hidrógeno pueden ser en realizaciones de menor capacidad, pero con mayor área de superficie que los de descarga. Los electrodos de generación de hidrógeno también pueden tener una capacidad de descarga despreciable, siempre que las capacidades de generación de hidrógeno sean lo suficientemente altas. Durante la fase de carga, los diferentes primeros electrodos pueden cortocircuitarse para facilitar la carga y la generación de hidrógeno por todos los primeros electrodos.

En realizaciones específicas, el segundo electrodo tiene una segunda capacidad de electrodo (Ah_2), y la pluralidad de primeros electrodos tiene una capacidad integrada del primer subconjunto de electrodos (Ah_{11}) de todos los primeros electrodos dentro del primer subconjunto y una capacidad integrada del segundo subconjunto de electrodos (Ah_{12}) de todos los primeros electrodos dentro del segundo subconjunto, en donde especialmente $Ah_1 = Ah_{11} + Ah_{12} > Ah_2$, incluso más especialmente en donde $Ah_{11}/Ah_2 \geq 2$ y en donde $Ah_{11}/Ah_{12} \geq 1$.

Como también se describirá adicionalmente en esta memoria, en realizaciones específicas del aparato de energía, el aparato comprende una primera conexión eléctrica en conexión eléctrica con el primer electrodo de la celda, y una segunda conexión eléctrica en conexión eléctrica con el segundo electrodo de la celda.

Como también se describirá adicionalmente en esta memoria, en realizaciones específicas del aparato de energía, el aparato comprende un sistema de control de líquido acuoso configurado para la introducción de control de una o más del primer líquido acuoso de la celda y el segundo líquido acuoso de la celda en la unidad funcional.

Como también se describirá todavía adicionalmente en esta memoria, en realizaciones específicas del aparato de energía, el aparato comprende un sistema de almacenamiento configurado para almacenar una o más del primer gas de la celda y del segundo gas de la celda por fuera de dicha unidad funcional.

Como también se describirá adicionalmente en esta memoria, en realizaciones específicas del aparato de energía, el aparato comprende un sistema de presión configurado para controlar uno o más de (a) la presión del primer gas de la celda en la unidad funcional, (b) la presión del primer gas de la celda en el sistema de almacenamiento, (c) la presión del segundo gas de la celda en la unidad funcional y (d) la presión del segundo gas de la celda en el sistema de almacenamiento.

Como también se describirá adicionalmente en esta memoria, en realizaciones específicas del aparato de energía, el aparato comprende:

- una unidad de control de carga configurada para recibir energía eléctrica de una fuente de energía eléctrica externa y configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional durante al menos parte de un tiempo de carga a una diferencia de potencial entre el primer electrodo de la celda y el segundo electrodo de la celda de más de 1,37 V,
- una primera unidad de conector para acoplar funcionalmente a un receptor a ser alimentado eléctricamente y la conexión eléctrica (51, 52), y una segunda unidad de conector para conectar funcionalmente un dispositivo que se ha de proveer de uno o más del primer gas de la celda y del segundo gas de la celda con dicho sistema de almacenamiento; y
- un sistema de control configurado para controlar el sistema de control de líquido acuoso, el sistema de almacenamiento, el sistema de presión y la unidad de control de carga.

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

- una primera celda, que comprende un primer electrodo de la celda y una o más aberturas de la celda para un primer líquido ("líquido") acuoso de primera de la celda (básico) y para un primer gas de la celda, en donde el primer electrodo comprende especialmente un electrodo a base de hierro;
 - una segunda celda, que comprende un segundo electrodo de la celda y una o más segundas aberturas de la celda para un segundo líquido ("líquido") acuoso de la celda (básico) y para un segundo gas de la celda, en donde el segundo electrodo comprende especialmente un electrodo basado en níquel;
 - un separador, en donde la primera celda y la segunda celda comparten el separador, en donde el separador está configurado para bloquear el transporte de uno o más de O_2 y H_2 de una celda a otra, al tiempo que tiene permeabilidad para al menos uno o más de hidróxido monovalente (OH^-), sodio monovalente (Na^+), litio monovalente (Li^+) y potasio monovalente (K^+);
 - una primera conexión eléctrica en conexión eléctrica con el primer electrodo de la celda, y una segunda conexión eléctrica en conexión eléctrica con el segundo electrodo de la celda;
- comprendiendo el aparato de energía, además, opcionalmente uno o más de:
- un sistema de control de líquido acuoso configurado para controlar la introducción de uno o más del primer líquido acuoso de la celda y el segundo líquido acuoso de la celda en la unidad funcional;
 - un sistema de almacenamiento configurado para almacenar uno o más del primer gas de la celda y el segundo gas de la celda por fuera de dicha unidad funcional;

- un sistema de presión configurado para controlar uno o más de (a) la presión del primer gas de la celda en la unidad funcional, (b) la presión del primer gas de la celda en el sistema de almacenamiento, (c) la presión del segundo gas de la celda en la unidad funcional y (d) la presión del segundo gas de la celda en el sistema de almacenamiento;
- una unidad de control de carga configurada para recibir energía eléctrica de una fuente de energía eléctrica externa y configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional durante al menos parte de un tiempo de carga a una diferencia de potencial entre el primer electrodo de la celda y el segundo electrodo de la celda de especialmente más de 1,37 V, tal como más de 1,48 V e incluso hasta 2,0 V;
- una primera unidad de conector para acoplar funcionalmente a un receptor a ser alimentado eléctricamente y la conexión eléctrica, y una segunda unidad de conexión para conectar funcionalmente un dispositivo que se ha de proveer de uno o más del primer gas de la celda y del segundo gas de celda con dicho sistema de almacenamiento;
- y
- un sistema de control ("controlador") configurado para controlar uno o más de (y especialmente todo) el sistema de control de líquido acuoso, el sistema de almacenamiento, el sistema de presión y la unidad de control de la carga.

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

El electrolizador con batería integrada tiene un alto factor de capacidad para la operación económica. Esto se debe a que cuando el precio de la electricidad es bajo (gran oferta en comparación con la demanda) se cargará la batería y cuando la batería alcanza su capacidad máxima, automáticamente se genera más hidrógeno. Cuando el precio de la electricidad es alto (oferta baja en comparación con la demanda), la batería puede descargarse al tiempo que la electrólisis se detiene automáticamente. El electrolizador con batería integrada está todo este tiempo en servicio, lo que hace que el factor de capacidad sea alto, a diferencia de, p. ej., un electrolizador único que solo funcionará cuando el precio de la electricidad sea bajo, o una batería única que no puede funcionar cuando ya esté llena. Otra ventaja es que se proporcionan dos funcionalidades por un solo dispositivo que tiene una complejidad no mayor que un electrolizador alcalino.

Una ventaja adicional es la eficiencia incrementada: normalmente los sobrepotenciales aplicados y la disociación del agua se considera un factor de pérdida en el funcionamiento de una batería de Ni-Fe. Aquí se hace uso de esa energía en el proceso de electrólisis, lo que resulta en una mayor eficiencia global. Se requieren el calor disipado durante la carga de la batería y el agua de electrólisis para generar hidrógeno y oxígeno. Este calor requerido es el resultado del aumento en la entropía al disociar el agua líquida en H₂ y O₂ gaseosos. El aumento de la entropía dS corresponde a una cantidad de calor TdS que se requiere para continuar la reacción, además de suministrar la energía libre de Gibbs dG. Entonces, en total, la energía proporcionada por el sistema es igual a dG + TdS = dH, en donde dG se proporciona como energía eléctrica y TdS como calor.

Además, la producción de hidrógeno se produce durante la reducción química del electrodo de hierro a metal Fe y también continúa durante un período deseado después de eso. Este hidrógeno es un producto útil y previsto. Además, parece que la función de la batería funciona mejor de forma reversible y solo alcanza su capacidad máxima cuando también se permite el desprendimiento de hidrógeno durante una sobrecarga como esta. Sin embargo, las baterías originales de Ni-Fe no se cargan intencionadamente de forma tan completa, porque entonces la eficiencia energética se considera baja debido a los sobrepotenciales que se producen y la formación de gases, y también es necesario rellenar el electrolito. Aquí se hace intencionadamente (cuando existe suficiente suministro de electricidad en cada uno de los ciclos), lo que en realidad parece aumentar la vida útil del electrolizador con batería. El hecho de que se permita una sobrecarga de este tipo y se realice intencionadamente hace que la electrónica de potencia también sea relativamente simple; para los sistemas de batería normales se evita la sobrecarga a nivel de celda individual, lo que hace que la gestión de las celdas de la batería sea más exigente.

Sin embargo, también, para la funcionalidad de la batería se requieren enormes números y volúmenes de celdas de la batería para alcanzar un alto volumen de almacenamiento de energía (muchos kWh o MWh o incluso mayor). Esto da como resultado automáticamente una gran área de superficie activa dentro del conjunto de electrodos, lo cual beneficia la funcionalidad de la electrólisis.

Además, para electrolizadores se puede utilizar un área de superficie más grande, electrodos basados en Ni rugosos o porosos con el fin de alcanzar altas densidades de corriente en sobrepotenciales no demasiado altos. En la práctica, dicho área de superficie porosa o rugosa será más pequeña que las posibles en una batería que contiene una mayor cantidad de Ni para el almacenamiento de electricidad. También se incluyen todavía metales preciosos como catalizadores en electrolizadores alcalinos convencionales, pero no son necesarios en el electrolizador con batería.

Otra ventaja del electrolizador con batería es que puede generar hidrógeno y oxígeno a la presión que se aplica sobre el electrolito líquido. Esto significa que, por la baja demanda de energía, presurización del agua y pequeños sobrepotenciales eléctricos se puede producir directamente hidrógeno a alta presión. Téngase en cuenta que una producción electroquímica de hidrógeno de este tipo es significativamente más eficiente que la compresión mecánica de gas hidrógeno y tampoco requiere un compresor de gas grande y costoso.

- Las densidades de corriente de los electrodos pueden estar en el intervalo de 0,001 a 10 A/cm² del área de superficie geométrica de los electrodos, o más comúnmente de 0,1 - 2 A/dm². Se observa además que para el electrolizador con batería, las densidades de corriente alcanzadas son altas para la carga típica de la batería, ya que (el dimensionamiento de) los electrodos (es tal que) se cargan completamente en el espacio de ~ 10 o ~ 1 horas para una corriente de 0,2 y 2 A/dm², respectivamente. Para densidades de corriente más altas de hasta 400 mA/cm² o de hasta 2000 mA/cm² como se utilizan en los electrolizadores, el electrolizador puede tener electrodos positivos y negativos de mayor espesor, es decir, una capacidad de almacenamiento de hasta, p. ej., 800 o 4000 mAh/cm² de superficie del electrodo. Una duración de carga completa de aproximadamente 5 horas es compatible con la carga diurna de la celda con electricidad de energía solar, dejando aún más horas para producir hidrógeno. Los sobrepotenciales para la electrólisis permanecen bajos a densidades de corriente de este tipo debido a la gran superficie activa disponible en los electrodos de la batería. Esto da como resultado una mayor eficiencia energética (el electrolizador típico funciona a 2,0 V, el electrolizador con batería, tal como se define en esta memoria, funciona en el intervalo de 1,48 a 2,0 V cuando produce hidrógeno). Los sobrepotenciales restantes se requieren para generar hidrógeno y oxígeno.
- Además, no se requieren metales nobles tales como Pt/Ru en el electrodo negativo basado en Fe o positivo basado en Ni (reducción de costes). No obstante, cuando se desee, se puede aplicar un metal noble.
- Además, un dispositivo de electrolizador con batería tiene la ventaja de ser flexible en el almacenamiento de energía. Cuando la batería está llena, se puede almacenar aún más energía en el gas. En un sistema de energía solar, claramente la batería se dimensionaría de manera apropiada para el uso de electricidad requerido durante la noche y almacenaría el exceso de electricidad como gas, p. ej., para su uso posterior en invierno. Para la red eléctrica, la presencia del electrolizador con batería tiene la ventaja de que ahora hay tanto un descenso de respuesta rápida como una fuente para la corriente disponible. Cuando hay una producción variable de energía solar y eólica, la estabilidad de la red eléctrica requiere activos que sean flexibles en la absorción y suministro de energía cuando hay demasiada o muy poca energía generada. El tiempo de conmutación para este dispositivo desde la toma de electricidad al suministro de electricidad es particularmente corto, ya que tiene una funcionalidad de batería. Sin embargo, también un beneficio económico de un dispositivo de doble propósito es que el factor de tiempo de llenado (o factor de capacidad) para su uso puede ser muy alto: la batería puede funcionar día (carga) y noche (descarga), y cuando se carga completamente el dispositivo no está inactivo porque (todavía) genera hidrógeno y oxígeno. Para los electrolizadores que funcionan con energías renovables, esto siempre es un cuello de botella en los cálculos: cuántas horas se van a utilizar realmente, ya que normalmente se cargan primero las baterías antes de convertirlas en hidrógeno con la pérdida de eficiencia asociada y solo más tarde se enciende el electrolizador. En la batería normal de Ni-Fe, la carga almacenada por peso de Ni(OH)₂ está limitada al máximo teórico de 289 mAh/gramo, mientras que en el electrolizador de batería un múltiplo de esa carga se puede almacenar también como hidrógeno, reduciendo el costo total por unidad de energía almacenada.
- Finalmente, el coste añadido para convertir una batería en un electrolizador con batería puede no ser tan alto debido a que los materiales de los electrodos tienen que estar allí de todos modos. Sin embargo, el sistema de presión y el separador/diafragma presentarán un costo adicional, pero menor que cuando se construyen baterías y electrolizador por separado. El sistema también puede requerir un conjunto de electrónica de potencia en lugar de dos, que se pueden utilizar de forma continua.
- Como se ha indicado arriba, el aparato de energía tiene una funcionalidad de almacenamiento de energía eléctrica y una funcionalidad de electrólisis. Por lo tanto, el aparato es una combinación de una batería y un electrolizador. Al cargar la batería, la batería está lista para su uso y se produce hidrógeno adicional. Incluso cuando la batería está llena, la producción de hidrógeno puede continuar. Esto proporciona una batería cargada e hidrógeno, cuya producción puede tener lugar, p. ej., cuando no tiene lugar consumo alguno de energía o portador de energía del aparato. El término "energía" se refiere especialmente a la energía eléctrica. La expresión "portador de energía" se refiere especialmente a gas hidrógeno (H₂), que se puede utilizar como combustible, p. ej., para la propulsión directa de un motor, pero que puede también ser utilizado indirectamente, p. ej., en una pila de combustible para la generación de electricidad. Por lo tanto, el aparato se puede utilizar especialmente como punto de carga para vehículos eléctricos y/o de hidrógeno (y/u O₂) (véase también más adelante).
- El aparato comprende una unidad funcional. Sin embargo, en una realización del aparato de energía, el aparato también puede comprender una pluralidad de unidades funcionales. Dos o más de las unidades funcionales pueden estar dispuestas (electrónicamente) en serie, p. ej., para aumentar la diferencia de tensión. Sin embargo, dos o más de las unidades funcionales también pueden disponerse en paralelo, p. ej., para aumentar la corriente. Además, cuando hay más de dos unidades funcionales, también se puede aplicar una combinación de disposiciones en serie y en paralelo.

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

acuoso de la celda y para un segundo gas de la celda, en donde el segundo electrodo comprende especialmente un electrodo basado en níquel.

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

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

15 Además, cada una de las celdas puede comprender también una abertura adicional, especialmente configurada para la eliminación del líquido acuoso y/o para la eliminación de gas. Ambos pueden escapar por la misma abertura. El primer gas de la celda comprende especialmente H₂ gas; el segundo gas de la celda comprende especialmente O₂. El líquido acuoso de la celda y el gas de la celda pueden escapar por la misma abertura. Alternativa o adicionalmente, se pueden utilizar dos o más aberturas, p. ej., una para la eliminación de líquido acuoso y otra para la eliminación de gas.

20 Dado que cada una de las celdas tiene dos aberturas, el líquido acuoso se puede hacer fluir a través de cada una de las celdas, donde el flujo ayuda en la eliminación de gas, el enfriamiento (o calentamiento) cuando sea necesario, el control de la concentración de electrolitos y el llenado de agua. Dependiendo de la corriente aplicada por cm² de superficie de electrodo, el flujo (en volumen/área/tiempo) puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 0,3 μl/cm²/h - 3,5 ml/cm²/h (correspondiendo el valor anterior aproximadamente al valor de 0,001 A/cm², y correspondiendo el último valor aproximadamente al valor de 10 A/cm²; véase en otra parte de esta memoria).

Además, cada una de las celdas comprende un electrodo.

30 La primera celda comprende el primer electrodo, que especialmente comprende un electrodo basado en hierro. El electrodo basado en hierro puede comprender en un estado cargado esencialmente Fe (metal) y en un estado descargado esencialmente Fe(OH)₂, como fue el caso en la batería de Edison de Ni-Fe.

35 El electrodo basado en hierro se produce especialmente siguiendo el procedimiento siguiente. El hierro se disuelve primero en H₂SO₄ diluido para producir sulfato ferroso. Éste último se purifica por recristalización y se tuesta a 1070 - 1120 K. La masa tostada se lava a fondo con agua y luego se seca. El material seco se trata con hidrógeno a 1020-1070 K para la reducción química y nuevamente se somete a oxidación parcial a 970-1070 K. Este último proceso produce una mezcla de polvo de hierro y magnetita. La mezcla se combina con agentes adicionales (carbono, Cu, FeS, HgO, NaS, etc.) y se coloca en bolsas hechas de chapa de acero perforada niquelada. Las bolsas se fijan sobre una placa de acero niquelada adecuada para formar el electrodo negativo. Por lo tanto, especialmente el electrodo basado en hierro se fabrica como se describe por Chakkaravarthy et al. en Journal of Power Sources, 35 (1991) 21-35, que se incorpora en esta memoria como referencia, utilizando bolsas perforadas hechas de acero niquelado. El material de hierro activo se puede unir, además, mediante sinterización o, alternativamente, se puede unir con PTFE o polietileno. Alternativa o adicionalmente, el primer electrodo comprende aditivos conductores tales como carbono o Ni. En contraste con la batería de Ni-Fe descrita a menudo, no se utilizan aditivos tales como sulfuros (FeS, sulfuro de bismuto, HgO, Na₂S, K₂S, etc.) u otros que suprimen el desprendimiento de hidrógeno, o alternativamente cambian de concentración, ya que en el electrolizador con batería se pretende que el desprendimiento de hidrógeno se produzca a sobrepotenciales reducidos. Los aditivos para reducir adicionalmente el sobrepotencial de generación de hidrógeno pueden ser un pequeño porcentaje en masa de los siguientes: Ni-Mo-Zn codepositado con Fe o, alternativamente, Ni-S-Co, Ti₂Ni, grafeno impurificado con nitrógeno, Ni-Mo-N, impurificación con Ni de nanopartículas de Fe, Ni(OH)₂, Ni-Cr, Ni₅P₄ nanocrystalino, Ru, RuO₂, AgNi, MoS_x, WS_x, WSe₂ o los elementos nobles Pd, Pt, etc. La porosidad del electrodo se puede mantener durante el prensado de los electrodos añadiendo, p. ej., NaCl al electrodo, presionando y luego separando por lixiviación el NaCl para introducir la porosidad. El espesor total del electrodo en sus bolsas es de 2 - 5 mm, más particularmente alrededor de 3,5 mm. La expresión "primer electrodo" también puede referirse a una pluralidad de primeros electrodos.

45 La segunda celda comprende el segundo electrodo, que especialmente comprende un electrodo basado en níquel. El electrodo basado en níquel puede comprender en un estado cargado esencialmente NiOOH y en un estado descargado, esencialmente Ni(OH)₂.

El electrodo basado en níquel se produce especialmente en la forma descrita para los electrodos de Ni(OH)₂ porosos sinterizados en también Journal of Power Sources, *ibid*, que se incorpora en esta memoria como referencia. Los

electrodos sinterizados están destinados para cargas altas a extremadamente altas. El polvo de carbonilo níquel se incrusta bilateralmente sobre un sustrato adecuado y se sinteriza bajo una atmósfera reductora a aproximadamente 1120 K para producir una matriz porosa. El sustrato puede ser uno de los siguientes materiales: malla de níquel o malla de acero dulce niquelada, lámina de níquel perforada o lámina de acero dulce perforada niquelada, esterilla de fibra de níquel o esterilla de fibra de acero niquelada. La incrustación bilateral del polvo de carbonilo níquel se realiza antes de la sinterización en condiciones secas utilizando un molde de grafito. Este proceso se denomina "sinterización de polvo seco" o "sinterización suelta". La "sinterización en suspensión húmeda" es otro enfoque en el que se utiliza una suspensión de polvo de níquel de consistencia adecuada. Mediante estos métodos se producen placas estables de espesor definido y 80-90% de porosidad. El hidróxido de níquel y el hidróxido de cobalto se incorporan a los poros de las placas de níquel mediante impregnación en vacío o mediante un método electroquímico. Alternativa o adicionalmente, el segundo electrodo comprende una cantidad reducida o nula de aditivo Co en comparación con las baterías de Ni-Fe normales; a menudo se añade Co en los electrodos de Ni(OH)₂ para baterías de Ni-Fe para reducir el potencial de equilibrio y el desprendimiento de oxígeno, mientras que aquí no se requiere esta supresión. Alternativa o adicionalmente, el segundo electrodo comprende aditivos conductores, tales como carbono o Ni. La expresión "segundo electrodo" también puede referirse a una pluralidad de segundos electrodos. Se pueden añadir catalizadores de desprendimiento de oxígeno adicionales junto al NiOOH del electrodo para reducir el sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno. Estos pueden ser un porcentaje en peso bajo de espinela de tipo Co₃O₄, o espinela de tipo NiCo₂O₄ o Co₃O₄ impurificado con Ni y La, Co₃O₄ impurificado con Li, La_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃, Ni_{0,2}Co_{0,8}LaO₃, (Pr_{0,5}Ba_{0,5})CoO_{3-x}, hidróxidos de Ni-Fe, tales como Ni_{1-x}Fe_x(OH)₂ o NiO/NiFe₂O₄. Alternativamente, también se puede realizar hasta una sustitución de hasta 25% de Al de Ni en Ni(OH)₂ para producir una mayor capacidad y actividad electroquímica tal como se informa en Journal of Power Sources 203 (2012) 177-183. Alternativamente, el electrodo de Ni puede tener Fe sustituyendo a Ni para formar Ni_{1-x}Fe_x(OH)₂.

La primera celda y la segunda celda comparten un separador, pero están separadas una de otra por este separador. Por lo tanto, el líquido no puede fluir de una celda a otra a través del separador. También, el gas hidrógeno y/o el gas oxígeno no pueden fluir de una celda a otra a través del separador. Sin embargo, el separador puede ser permeable para los iones específicos, tales como al menos uno o más de iones OH⁻, H₂O neutral, sodio monovalente (Na⁺), litio monovalente (Li⁺) y potasio monovalente (K⁺). Por lo tanto, la primera celda y la segunda celda comparten el separador, en donde el separador está configurado para bloquear el transporte de uno o más de O₂ y H₂ de una celda a otra, al tiempo que tiene permeabilidad para al menos uno o más de los iones OH⁻, H₂O neutra, sodio monovalente (Na⁺), litio monovalente (Li⁺) y potasio monovalente (K⁺), especialmente todos. Por lo tanto, especialmente el separador puede tener una conductividad iónica relativamente alta y una resistencia iónica relativamente baja. Por ejemplo, la resistencia iónica es inferior a $\leq 0,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en solución al 30 % en peso de KOH (a 30°C). El separador puede comprender, p. ej., una membrana, tal como membranas de electrólisis conocidas en la técnica. Ejemplos de membranas pueden incluir, p. ej., membranas poliméricas resistentes a los álcalis y membranas compuestas poliméricas, tales como, p. ej., una membrana Zirfon (de Agfa). Una membrana de este tipo puede consistir, p. ej., en una matriz polimérica en la que están embebidas micropartículas de material cerámico (óxido de zirconio). Este cuerpo está reforzado internamente con un tejido de malla hecho de monofilamento de poli(sulfuro de fenileno) (PPS) o tejido de polipropileno (PP). Tiene un tamaño de poros controlado de aproximadamente 0,15 μm y un punto de burbujeo (especialmente definido como la presión del gas contra una cara de la membrana requerida para formar burbujas en la otra cara donde hay líquido) de aproximadamente 2 +/- 1 bar (sobrepresión). Una membrana de este tipo puede ser permanentemente hidrofílica, mediante la incorporación de partículas de óxido metálico, perfectamente humectable en agua y en los electrolitos más comunes. Una membrana de este tipo puede ser estable en compuestos alcalinos fuertes (hasta KOH 6 M) y hasta 110°C. El tamaño de los poros puede estar, p. ej., en el intervalo de aproximadamente 0,05-0,3 μm , tal como aproximadamente 0,15 μm ; el grosor puede estar, p. ej., en el intervalo de aproximadamente 100-1000 μm , tal como aproximadamente 500 μm . Entre el separador y cada uno de los electrodos se puede configurar un espaciador respectivo. Estos espaciadores pueden incluir aberturas para el transporte de los líquidos acuosos y proporcionar acceso para estos líquidos al electrodo respectivo.

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

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

Por lo tanto, en una realización, el aparato de energía puede comprender, además, un sistema de control de líquido acuoso configurado para la introducción de control de una o más del primer líquido acuoso de la celda y el segundo líquido acuoso de la celda en la unidad funcional. Un sistema de control de líquido acuoso de este tipo puede incluir una o más válvulas. Además, un sistema de control de líquido acuoso de este tipo puede - durante el funcionamiento - ser conectado funcionalmente con una tubería de servicio para el agua. En combinación con el sistema de presión

(véase también más adelante), el líquido acuoso también se puede proporcionar bajo presión a la unidad funcional (véase más adelante también). Además, el sistema de control de líquido acuoso puede incluir un almacenamiento para compuestos cáusticos, tales como uno o más de NaOH, LiOH y KOH, especialmente al menos KOH. El sistema de control de líquido acuoso puede proporcionar independientemente el líquido a la primera celda y la segunda celda. Además, el sistema de control de líquido acuoso puede incluir un sistema de retorno, configurado para recibir el líquido aguas abajo de la primera celda y/o la segunda celda y reutilizar al menos parte del primer líquido y/o segundo líquido. La expresión "sistema de control de líquido acuoso" también puede referirse a una pluralidad de sistemas de control de líquido acuoso.

Alternativa o adicionalmente, el sistema de control puede estar configurado para controlar la o las diferencias de tensión y/o corriente(s). Todavía más, el sistema de control puede estar configurado para controlar los parámetros del proceso, tales como diferencia o diferencias de tensión, flujo, etc., etc., en función de la demanda, en función de la capacidad de almacenamiento, en función de la hora del día, etc., etc. Por lo tanto, en una realización, el control puede también estar acoplado con un sensor, tal como un sensor para medir uno o más de temperatura, corriente, tensión, flujo, etc., etc. El término "sensor" también puede referirse a una pluralidad de sensores, tal como una pluralidad de diferentes sensores, o una pluralidad de sensores en los que uno o más tienen la misma función.

Además, en una realización, el aparato de energía puede comprender, además, un sistema de almacenamiento configurado para almacenar una o más del primer gas de la celda y el segundo gas de la celda por fuera de dicha unidad funcional. Por lo tanto, el almacenamiento puede realizarse por fuera de la unidad funcional. Con este fin, el aparato puede comprender un sistema de almacenamiento configurado para almacenar H₂ y/o un almacenamiento configurado para almacenar O₂. Al menos, el aparato puede comprender un almacenamiento configurado para almacenar H₂. En combinación con el sistema de presión (véase también más adelante), el sistema de almacenamiento también puede estar configurado para almacenar uno o más del primer gas de la celda y el segundo gas de la celda bajo presión (véase también más adelante). La expresión "sistema de almacenamiento" también puede referirse a una pluralidad de sistemas de almacenamiento.

Por lo tanto, en una realización, el aparato de energía puede comprender, además, un sistema de presión configurado para controlar uno o más de (a) la presión del primer gas de la celda de la unidad funcional, (b) la presión del primer gas de la celda en el sistema de almacenamiento, (c) la presión del segundo gas de la celda en la unidad funcional y (d) la presión del segundo gas de la celda en el sistema de almacenamiento. Para este fin, el sistema de presión puede comprender una bomba, una válvula, etc. En una realización, el sistema de presurización comprende esencialmente una o más válvulas. La expresión "sistema de presión" también puede referirse a una pluralidad de sistemas de presión. Especialmente, cuando dos o más tipos diferentes de fluidos tienen que ser presurizados, se pueden aplicar dos o más sistemas de presurización independientes.

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

Para la descarga, los mejores resultados se obtienen cuando la descarga se continúa a un nivel preferiblemente no inferior a 1,10 V para la celda. El sistema de control, opcionalmente en combinación con la unidad de control de carga, también puede estar configurado para controlar la descarga de la unidad funcional. La descarga puede realizarse a

un objeto industrial o vehículo, etc., utilizando energía eléctrica. Sin embargo, de forma alternativa o adicional, la unidad funcional también se puede descargar a una red eléctrica.

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

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

Como se ha indicado anteriormente, el aparato de energía puede incluir una pluralidad de elementos funcionales, configurado eléctricamente en serie y/o en paralelo, tal como para aumentar la diferencia de potencial (en serie) y/o la carga (en paralelo) que puede ser proporcionado.

En una realización, el aparato de energía puede comprender, además, una primera unidad de conector para acoplar funcionalmente a un receptor a ser accionado eléctricamente y la conexión eléctrica. Un ejemplo de un dispositivo puede ser un automóvil (véase también más adelante). Por lo tanto, especialmente el aparato puede incluir un enchufe macho (eléctrico) o un enchufe hembra que se puede conectar a un dispositivo de este tipo que, por lo tanto, puede incluir especialmente un enchufe hembra o un enchufe macho. El primer conector está especialmente configurado para transferir energía eléctrica desde el aparato a un receptor, tal como un dispositivo externo, tal como una batería de dicho dispositivo, o a una red eléctrica. La expresión "primera unidad de conector" también puede referirse a una pluralidad de primeras unidades de conector.

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

Todavía, en una realización, el aparato de energía puede comprender, además, un sistema de control configurado para controlar uno o más del sistema de control de líquido acuoso (si está disponible), el sistema de almacenamiento (si está disponible), el sistema de presión (si está disponible) y la unidad de control de carga (si está disponible). El sistema de control está especialmente configurado para controlar el aparato y los elementos individuales, especialmente el sistema de control de líquido acuoso, el sistema de almacenamiento, el sistema de presión y la unidad de control de carga. De esta manera, el proceso de carga y electrólisis puede optimizarse con la máxima eficiencia, entre otros, dependiendo, p. ej., de la disponibilidad de energía eléctrica de una fuente de energía eléctrica externa y el consumo de energía eléctrica y/o gas hidrógeno. Por lo tanto, en una realización específica del aparato de energía, el sistema de control está configurado para controlar la unidad de control de carga en función de un estado de carga de la unidad funcional y una disponibilidad de energía eléctrica de la fuente de energía eléctrica externa. Además todavía, el sistema de control está configurado para controlar la unidad de control de carga en función de un estado de carga de la unidad funcional, el estado de un almacenamiento de gas (lleno o que se puede llenar más) y la disponibilidad de energía eléctrica de la fuente de energía eléctrica externa. Opcionalmente, la unidad de control de carga también puede estar configurada para devolver electricidad a la red eléctrica. El sistema de control puede estar configurado especialmente para controlar las condiciones de funcionamiento del aparato de energía en función de la demanda de electricidad y/o la demanda de gas de uno o más clientes (tales como los dispositivos indicados en esta memoria) y/o la disponibilidad de electricidad (en la red). Por lo tanto, el sistema de control puede controlar, entre otros, uno o más de temperatura, flujo de líquido, diferencia de tensión, señal de tensión, etc., en función de la presencia de la demanda externa y/o del tipo de demanda externa (H₂ y/o electricidad).

Un importante factor determinante del coste en el electrolizador-batería es el contenido de metal de níquel (níquel es sustancialmente más caro que el hierro). Por esta razón, en una realización, la cantidad de material de Ni(OH)₂ puede reducirse significativamente con respecto a la capacidad nominal del electrodo basado en Fe activo. Por lo tanto, el cátodo basado en Ni puede tener una capacidad de, p. ej., el 50% o incluso sólo el 10% del electrodo basado en Fe

- disponible en la reacción $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \Rightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$. Por lo tanto, en una realización, el electrodo basado en Ni tiene una capacidad en el intervalo del 80-10% del electrodo basado en Fe. El resultado es que durante la carga, el desprendimiento de O_2 comienza antes, mientras que en el electrodo negativo todavía la reacción $\text{Fe(OH)}_2 + 4 \text{e}^- \Rightarrow \text{Fe} + 4\text{OH}^-$ continúa produciendo Fe. Luego, el potencial aumenta a un potencial de entrada más alto antes y se produce más oxígeno. El oxígeno se recoge para su uso posterior durante la descarga cuando en el electrodo de Ni tiene lugar la reacción normal $\text{NiOOH} + \text{H} + \text{e}^- \Rightarrow \text{Ni(OH)}_2$, pero, además, también la reacción de reducción de oxígeno $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \Rightarrow 4 \text{OH}^-$ tiene lugar en la superficie NiOOH/Ni(OH)_2 . Una reacción de este tipo se produce a un potencial algo más bajo que la reacción $\text{NiOOH} + \text{H} + \text{e}^- \Rightarrow \text{Ni(OH)}_2$ sola, debido al menor potencial redox y a los sobrepotenciales requeridos para reducir el O_2 molecular. De esta manera, es posible una menor cantidad de Ni en el electrodo a expensas de una eficiencia energética global reducida. Después de que se forma el exceso de Fe, la producción de hidrógeno sigue cuando el Fe(OH)_2 se agota, pero también a través de la 'reacción de auto-descarga' continua de $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2$ que también está presente. La elección de la cantidad de Ni(OH)_2 puede, por lo tanto, ser una consideración económica del coste de los materiales frente a la eficiencia energética. La capacidad teórica para almacenar carga en Ni(OH)_2 y Fe(OH)_2 es 289 mAh/g y 596 mAh/g, respectivamente. Por lo tanto, en una realización del aparato de energía, el primer electrodo tiene una primera capacidad que depende de la masa activa del material del electrodo basado en hierro y el segundo electrodo tiene una segunda capacidad que depende de la masa activa del material del electrodo basado en níquel, en donde la segunda capacidad en el electrodo de níquel es menor que el 90% de la primera capacidad en el electrodo basado en hierro, mientras que en una realización específica, el resto de la capacidad proviene de la reducción de oxígeno a agua en este electrodo basado en níquel.
- En aún realizaciones adicionales, el aparato de energía comprende la primera celda, la segunda celda y una celda adicional que comprende (i) un primer electrodo adicional, para proporcionar los dos o más primeros electrodos de la celda o (ii) un segundo electrodo adicional, para proporcionar los dos o más segundos electrodos de la celda. En otras realizaciones, como las descritas arriba, el o los electrodos adicionales están en la misma celda que el primer electrodo o el segundo electrodo.
- Sin embargo, en un aspecto adicional, la invención proporciona también un sistema que incluye el aparato de energía como se define en esta memoria. Un sistema de este tipo puede incluir, además, una fuente de energía, especialmente una fuente de energía eléctrica. Por lo tanto, una realización comprende un sistema de energía que comprende el aparato de energía tal como se define en esta memoria y una fuente de energía externa (eléctrica). La fuente de energía se puede utilizar para cargar la unidad funcional (es decir, para cargar la batería). El aparato puede conectarse funcionalmente a una red eléctrica. Sin embargo, el aparato también puede conectarse funcionalmente a un generador de energía eléctrica local. Por ejemplo, una planta generadora de biomasa o un sitio en donde se recoge biomasa, puede incluir un dispositivo para convertir biomasa en electricidad, que se puede utilizar para alimentar el aparato. Asimismo, una turbina eólica local, o turbinas eólicas locales, o una célula fotovoltaica local o células fotovoltaicas locales, o una turbina de agua local, o turbinas de agua locales, pueden utilizarse para proporcionar energía eléctrica al aparato. Por supuesto, una fuente de energía externa de este tipo también puede integrarse en una infraestructura de energía eléctrica, que puede incluir diversas plantas de energía renovable y convencional. Por lo tanto, en una realización, la fuente de energía externa comprende una o más de una célula fotovoltaica, una turbina eólica y una turbina de agua. Por lo tanto, el aparato de energía puede estar comprendido en una o más de una red de energía eléctrica, una red de gas H_2 y una red de gas O_2 .
- La expresión "aparato de energía" también puede referirse a una pluralidad de "aparatos de energía". Por lo tanto, en una realización el sistema de energía puede comprender una pluralidad de aparatos de energía y una pluralidad de fuentes de energía externas. Estos aparatos de energía y fuerzas de energía externas están asociados funcionalmente tal como a través de una red eléctrica. Por ejemplo, en una realización, los aparatos de energía están dispuestos alejados entre sí a lo largo de autopistas y carreteras. El sistema de energía puede incluir, además, una red eléctrica. Especialmente, las fuentes de energía externas pueden estar funcionalmente acopladas a esta red eléctrica. También la industria, las casas, etc. pueden estar funcionalmente acopladas a una red eléctrica de este tipo. Por lo tanto, en una realización, el sistema de energía puede comprender una pluralidad de aparatos de energía y una pluralidad de fuentes de energía externas y una red eléctrica.
- Todavía, en un aspecto adicional, la invención también proporciona un método de almacenar energía eléctrica y uno o más de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) con un solo electrolizador con batería. Especialmente, la invención también proporciona un método de almacenar energía eléctrica y uno o más de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) con el aparato de energía tal como se define en esta memoria, comprendiendo el método proporcionar el primer líquido acuoso de la celda, el segundo líquido acuoso de la celda y energía eléctrica desde una fuente de energía externa a la unidad funcional, proporcionando con ello una unidad funcional cargada eléctricamente y uno o más de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) almacenados en dicho sistema de almacenamiento, en donde durante al menos parte de un tiempo de carga la unidad funcional se carga con una diferencia de potencial entre el primer electrodo de la celda y el segundo electrodo de la celda de especialmente más de 1,37 V, incluso más especialmente al menos 1,55 V. Incluso más especialmente, durante al menos parte del tiempo de carga se selecciona una corriente, dando como resultado una diferencia de potencial entre el primer electrodo de la celda y el segundo electrodo de la celda que se selecciona del intervalo de 1,50-2,0 V, tal como 1,55-1,75 V, tal como al menos 1,6 V. Además, especialmente una densidad de corriente puede seleccionarse a partir del intervalo de 0,001-10 A/cm².

Por lo tanto, en una realización durante al menos parte de un tiempo de carga se selecciona una corriente que resulta en una diferencia de potencial entre el primer electrodo de la celda y el segundo electrodo de la celda que se selecciona del intervalo de 1,50 a 2,0 V, tal como 1,55 -1,75 V, tal como al menos 1,6 V. Además, puede seleccionarse especialmente una densidad de corriente del intervalo de 0,001-10 A/cm², tal como 0,001-2 A/cm². Por lo tanto, en una realización, la unidad de control de carga está configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional durante al menos parte de un tiempo de carga con una diferencia de potencial entre el primer electrodo de la celda y el segundo electrodo de la celda seleccionado del intervalo de 1,6-2,0 V y a una densidad de corriente seleccionada en el intervalo de 0,001 a 10 A/cm². Aquí, el área se refiere al área externa de los electrodos, tal como se conoce en la técnica. Por ejemplo, un electrodo que tiene un área de 1 cm² con material de níquel o material de hierro tiene un área externa de 1 cm², a pesar del hecho de que el material de níquel o material de hierro puede tener un área de superficie muy alta. Por lo tanto, se utiliza la expresión área "externa". Especialmente, el área externa está definida solo por la superficie exterior de las bolsas metálicas perforadas. En esta memoria, en lugar de la expresión "área externa" también se puede aplicar la expresión "área de superficie geométrica". El material del electrodo en el interior está especialmente nanoestructurado y, por lo tanto, puede tener una gran área de superficie, p. ej., en un intervalo de m²/g, pero aquí se hace referencia especialmente a un área de sección transversal (sección transversal paralela al plano del o de los electrodos)). Especialmente, toda la corriente también debe pasar por el separador, por lo que también se puede utilizar como una definición; tiene aproximadamente la misma área de superficie que la forma externa de las respectivas bolsas metálicas, es decir, de la superficie de los respectivos electrodos.

En aún una realización adicional, el método puede comprender mantener una primera presión en la primera celda y una segunda presión en la segunda celda a una presión de al menos 10 bares, tal como al menos 30 bares, o 150 bares, tal como al menos 200 bares, tal como en el intervalo de 10-800 bares, tal como 10-50 bares. Además, el método también puede comprender mantener una presión en el almacenamiento superior a 1 bar, tal como en el intervalo de hasta 800 bares, especialmente 200-800 bares. Como se indicó arriba, las presiones en la primera celda y la segunda celda pueden controlarse independientemente una de otra. Asimismo, cuando se almacenan tanto H₂ como O₂, la presión del H₂ y del O₂ en el almacenamiento se puede controlar de forma independiente, cuando se desee.

En aún realizaciones adicionales del método, el método puede comprender, además, descargar simultáneamente el aparato de energía y generar hidrógeno (H₂), mediante la aplicación de uno o más de (a) una o más diferencias de potencial entre dos o más primeros electrodos de la celda y (b) una o más diferencias de potencial entre dos o más segundos electrodos de la celda. En esta memoria, la expresión "descargar el aparato de energía" puede referirse, p. ej., a descargar un par de un electrodo basado en hierro y un electrodo basado en níquel. Simultáneamente, se puede generar hidrógeno y/u oxígeno.

En aún realizaciones adicionales del método, el método puede comprender, además, la aplicación de una diferencia de potencial entre un subconjunto de primeros electrodos de la celda y/o la aplicación de una diferencia de potencial entre un subconjunto de segundos electrodos de la celda.

En realizaciones específicas, el método puede comprender, además, aplicar una diferencia de potencial seleccionado del intervalo de 0,001-0,5 V, tal como 0,01-0,5 V, especialmente 0,1-0,5 V entre al menos dos primeros electrodos de la celda. Esto puede hacerse especialmente durante una fase de descarga, en donde también se produce H₂ (y se proporciona electricidad).

Como se ha indicado arriba, una diferencia de tensión de este tipo puede aplicarse entre dos primeros electrodos de dos unidades funcionales diferentes, pero una diferencia de tensión de este tipo también se puede aplicar entre dos primeros electrodos dentro de una unidad funcional. Por lo tanto, en aún realizaciones adicionales del método, el método puede comprender aplicar una diferencia de potencial seleccionada del intervalo de 0,001-0,5 V entre al menos dos primeros electrodos de la celda en una primera celda.

Por supuesto, puede haber una pluralidad de primeros electrodos, proporcionando dos subconjuntos con cada uno una pluralidad de electrodos. En realizaciones de este tipo, el método puede comprender, además, aplicar una diferencia de potencial entre un primer subconjunto de uno o más primeros electrodos de la celda y un segundo subconjunto de uno o más primeros electrodos de la celda, en donde dicha diferencia de potencial se selecciona del intervalo de 0,001-0,5 V.

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

El aparato de energía y/o el sistema de energía pueden, en realizaciones, utilizarse especialmente para proporcionar uno o más de energía eléctrica, hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) a un dispositivo. Por ejemplo, un dispositivo de este tipo

puede ser una batería (para energía eléctrica) o un dispositivo que comprende una batería de este tipo, tal como un automóvil. Un dispositivo de este tipo también puede ser una unidad de almacenamiento de hidrógeno o un dispositivo que comprende una unidad de almacenamiento de hidrógeno de este tipo. Además, un dispositivo de este tipo puede ser un aparato que utiliza oxígeno en un procedimiento de producción. Por lo tanto, en una realización, el aparato de energía y/o el sistema de energía se utilizan para proporcionar uno o más de energía eléctrica, hidrógeno (H_2) a un vehículo motorizado que comprende un motor que deriva su energía de propulsión de una o más de una fuente de hidrógeno y una fuente de energía eléctrica. El vehículo puede ser, p. ej., un automóvil que requiera hidrógeno, energía eléctrica o ambos. Sin embargo, en otras realizaciones el dispositivo puede estar compuesto por un objeto industrial, tal como un aparato que utiliza oxígeno y/o hidrógeno (hidrogenación química, síntesis de amoníaco, reducción química, etc.) en un procedimiento de producción. Un objeto industrial de este tipo está especialmente configurado para utilizar uno o más de energía eléctrica, hidrógeno y oxígeno.

El aparato de energía y/o el sistema de energía también se utilizan especialmente para almacenar electricidad en la funcionalidad de la batería y también en hidrógeno. Como tal, también se utiliza para absorber el exceso de energía eléctrica de, p. ej., diversas fuentes de electricidad renovable y para suministrar la energía almacenada como electricidad o hidrógeno a las demandas que surjan posteriormente.

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

En realizaciones específicas, la unidad de control de carga está configurada para recibir energía eléctrica de una fuente de energía eléctrica externa y está configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional durante al menos parte de un tiempo de carga a una diferencia de potencial entre el primer electrodo de la celda y el segundo electrodo de la celda de más que el potencial de la celda abierta. En aún otras realizaciones, la diferencia de potencial es inferior a 1,48 V, tal como en el intervalo de 1,23-1,47 V, tal como en el intervalo de 1,30-1,47 V.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Se describirán ahora formas de realización de la invención, sólo a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos esquemáticos que se acompañan, en los que símbolos de referencia correspondientes indican partes correspondientes, y en los que:

Las Figs. 1a-1e representan esquemáticamente algunos aspectos de la invención; las Figs. 2a-2b muestran algunos resultados experimentales; y las Figs. 3a-3d muestran algunos resultados experimentales adicionales.

Fig. 4:

Arriba (I): potencial observado durante la inserción de carga de corriente constante durante duraciones crecientes, seguido de una descarga completa a 1,1 V; la curva a indica la tensión (eje y de la izquierda) resultante de las corrientes aplicadas durante los tiempos indicados (días) en el eje x; la curva b indica las corrientes aplicadas (eje de la derecha) con tasa de carga C/5 y tasa de descarga C/10 a lo largo del tiempo (días) (mismo eje x);

centro (II): desprendimiento de hidrógeno y oxígeno normalizado resultante; la curva c indica oxígeno (O_2); y la curva d indica hidrógeno (H_2); "GP" (eje y) indica la producción de gas normalizada a lo largo del tiempo (días) (eje x);

abajo (III): desarrollo de la temperatura (T) en °C para una celda aislada térmicamente a lo largo del tiempo (días) (eje x);

más bajo (IV) utilización mediante battolizador de carga de la batería y la producción de H_2 (expresada en cantidad de carga requerida para generar el H_2), dividido por la capacidad de descarga nominal de la batería de C = 10 Ah (medido a temperatura constante de T = 30 °C); CU/CB indica la utilización de la carga, dividida por la capacidad nominal de descarga de la batería; CI/CB indica la inserción de carga, dividida por la capacidad nominal de descarga de la batería; la curva a indica la carga de la batería + rendimiento de H_2 ; la curva b indica el rendimiento de H_2 ; la curva c indica la carga de la batería; la referencia d indica la producción flexible de H_2 ; la referencia e indica la capacidad nominal de carga de la batería;

Fig. 5:

Arriba (I): prueba de una celda de batería-electrolizador durante muchos ciclos con los números de ciclo (CN) en el eje x. Un ciclo se cuenta desde la descarga completa hasta la descarga completa con diversos programas de carga (sobrecarga/descarga) completa o parcial entremedias; el eje y indica CC/CB, que es la carga dividida por la capacidad nominal de descarga de la batería; la curva a es la carga utilizada para la

electrólisis, la curva b muestra la carga insertada que posteriormente se descarga de la batería y la curva c muestra la carga total insertada, dividida por la capacidad nominal de descarga de la batería;

centro (II): eficiencia energética global como suma de la batería parcial más la eficiencia de producción de gas hidrógeno (véase también más adelante) (con los números de ciclo (CN) en el eje x). Dependiendo de la carga, las cantidades de inserción de la producción de H_2 varía de mucho más alta a mucho más baja que la carga de la batería. Consistentemente, la eficiencia global se suma por encima del 80 al 90%; la curva d muestra la eficiencia global; la curva e indica la eficiencia parcial de la batería y la curva f muestra la eficiencia parcial del electrolizador; PE/OE indica eficiencia parcial y global;

abajo (III): carga acumulada insertada y ruptura en la carga de la batería y la electrólisis, y la masa acumulada de H_2O para reponer el electrolito expresada con respecto a la capacidad de la batería con los números de ciclo (CN) en el eje x); el eje y indica la carga acumulada CC/CB sumada para los diferentes ciclos, dividida por la capacidad nominal de descarga de la batería; la curva g indica la carga acumulada insertada, la curva h indica la descarga acumulada de la batería, las curvas i (en un número de ciclo superior a 150 ligeramente superior a) j indican la masa de H_2O añadida expresada en equivalente de carga y el rendimiento de la electrólisis expresado en equivalente de carga, respectivamente;

Fig. 6a (tiempo del eje x en horas):

Arriba (I): secuencia de etapas de carga, descarga y reposo intermitente que muestra las capacidades de conmutación de la inserción de corriente, seguida de una retirada de corriente inmediata, reposo y desprendimiento de gas electrolítico; con la tensión en el eje y (izquierda) o la corriente (A) (derecha), y la curva a indica la tensión y la curva b indica la corriente;

centro (II): los rendimientos de hidrógeno y oxígeno normalizados medidos, indicando la curva c el oxígeno e indicando la curva d la generación de hidrógeno, con la producción de gas normalizada (GP) en el eje y;

abajo (III): la temperatura (T en °C) de la celda aislada térmicamente, después del calentamiento instantáneo de las pérdidas de sobrepotencial residual debidas a resistencias óhmicas, indicando la curva e la curva de temperatura.

Fig. 6b: Dependencia del potencial de electrólisis (Tensión (V) en el eje y) de la corriente aplicada (eje x) para varias temperaturas. El área de superficie total del electrodo externo es de 216 cm^2 . A las densidades de corriente utilizadas (hasta 20 mA/cm^2), el diafragma de separación de gas Zirfon conduce a una T baja a un pequeño sobrepotencial adicional y a una disminución de la eficiencia de hasta un 3% como máximo. A mayor T, la resistencia iónica disminuye, mitigando tales pérdidas.

Fig. 7a: carga a 6 C a diversas tasas de carga; descarga a tasa C/10; el tiempo de prueba en horas (h) y la tensión en el eje y en voltios;

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

Figura 7c. Prueba de conmutación en el electrodo cargado: primeras 5 horas de carga a una tasa de C/3,33 y luego conmutación; secuencia A-E: A: 30 min de carga a velocidad constante C/3,33; B: 5 ciclos de carga de 5 min seguidos de 1 min de descarga; C: carga de 2,5 minutos seguida de descarga de 30 s; D: carga de 50 s seguida de descarga de 10 s; E: carga de 25 s seguida de descarga de 5 s; para B-E: tasa de carga C/2,5 y tasa de descarga C/5, tasa promedio C/3,33; un minuto de reposo entre los programas A-E; el tiempo de prueba está en horas (h) (el gráfico de inserción está en minutos), la tensión está en voltios (eje y);

Fig. 7d: prueba de conmutación rápida continua, 1000 ciclos de 50 s de inserción de carga (C/2,5) y 10 s de retirada de carga (C/5) completados por una descarga final; el tiempo de prueba es en horas (h) (inserción en minutos), la tensión está en voltios (eje y);

Figs. 8a-8e representan esquemáticamente algunas realizaciones;

Figs. 9a-9d representan esquemáticamente algunas realizaciones, especialmente de aparatos que incluyen una placa bipolar;

Figs. 10a-10c representan esquemáticamente algunas realizaciones, especialmente de aparatos que incluyen una placa bipolar;

Figs. 11a-11d muestran algunos resultados;

Figs. 12a-12 representan esquemáticamente una comparación de un battolizador "estándar" (12a) y el battolizador como se describe adicionalmente (también) en esta memoria (fig. 12b);

Fig. 13 representa esquemáticamente una realización de un electrodo;

Fig. 14 representa esquemáticamente un aparato de energía alternativa.

Fig. 15 representa esquemáticamente aún un aparato de energía alternativa adicional;

Fig. 16 esquemáticamente una comparación de diferentes sistemas.

Los dibujos esquemáticos no son necesariamente a escala.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

La Fig. 1a representa esquemáticamente algunos aspectos de una realización de una unidad funcional 2. Se muestran más detalles en la realización de la fig. 1b. La fig. 1a (y 1b) muestra esquemáticamente la unidad funcional 2 que comprende: una primera celda 100, una segunda celda 200 y un separador 30. La primera celda 100 comprende un primer electrodo 120 de la celda. Especialmente, el primer electrodo 120 comprende un electrodo basado en hierro.

La segunda celda 200 comprende un segundo electrodo 220 de la celda. El segundo electrodo 220 comprende especialmente un electrodo basado en níquel. Además, la primera celda 100 y la segunda celda 200 comparten el separador 30. El separador está configurado para bloquear el transporte de uno o más de O₂ y H₂ de una celda a otra, al tiempo que tiene permeabilidad para al menos uno o más de OH⁻, sodio monovalente (Na⁺), litio monovalente (Li⁺) y potasio monovalente (K⁺). Como se indicó arriba, el separador 30 comprende especialmente una membrana. Además, el separador 30 y los electrodos 120 y 220 pueden separarse con un espaciador, indicado con la referencia 23. Este espaciador puede configurarse para proporcionar un espacio entre el electrodo y el separador, pero también permite que el electrolito basado en agua entre en contacto con el electrodo en el lado del separador del electrodo. Por tanto, el primero y segundo líquidos acuosos 11, 21 de la celda pueden pasar a ambos lados de los respectivos electrodos 120, 220.

El separador 30 y los electrodos respectivos 120, 220 pueden tener sustancialmente las mismas áreas de superficie, es decir, áreas de superficie externas y con ello pueden formar una pila (especialmente con los espaciadores entremedias). Por lo tanto, los electrodos y el separador pueden tener sustancialmente las mismas alturas (tal como se representa aquí) y la misma anchura (aquí el plano perpendicular al plano de dibujo).

Especialmente, la unidad funcional 2 es una unidad integrada sustancialmente encerrada por completo por contención de presión. Como también se describirá adicionalmente más adelante, la unidad funcional puede comprender una pluralidad de primeras celdas y segundas celdas.

Durante la carga, la siguiente reacción puede tener lugar en el primer electrodo 120: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$ (-0,877 V frente a SHE), seguido de $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ (-0,83 frente a SHE). Por lo tanto, cuando la batería está cargada, Fe puede actuar como un catalizador para la formación de H₂. Además, durante la carga en el segundo electrodo 220, puede tener lugar la siguiente reacción: $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \Rightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (+0,49 V frente a SHE), seguido de $4\text{OH}^- \Rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ (0,40 frente a SHE). Cuando la batería está cargada, el NiOOH actúa como catalizador de desprendimiento de O₂ con un cierto sobrepotencial con respecto al potencial de equilibrio de desprendimiento de O₂.

La fig. 1a muestra reacciones de electrólisis. Cuando se invierten las flechas, se indican reacciones de descarga. Por lo tanto, el potencial de la celda abierta (para la descarga) es 1,37 V. El potencial de equilibrio para la electrólisis es 1,23 V; sin embargo, para tener un desprendimiento significativo de O₂ y H₂ se requieren sobrepotenciales con respecto a los potenciales de equilibrio. Además, el potencial termo neutro para disociar agua es de 1,48 V, teniendo en cuenta también el calor que se requiere si se ha de generar solo a partir del potencial aplicado durante la electrólisis. En la presente invención, sin embargo, el calor también está disponible a partir de los sobrepotenciales de la carga de la batería, lo que proporciona algo de calor adicional. En la práctica, durante la electrólisis, el potencial se eleva a al menos 1,55-1,75 V. Por lo tanto, el calor de los sobrepotenciales está disponible para la electrólisis. Un hecho notable es que la batería se puede cargar primero, aunque los niveles de energía potencial están muy cerca de los potenciales de desprendimiento de H₂ y O₂.

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

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

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

Más en general, la referencia 60 indica un sistema de control que puede configurarse para controlar uno o más parámetros de procesamiento, tal como cuando el aparato de energía está en uso. El sistema de control 60 puede estar funcionalmente acoplado con uno o más sensores (no representados) que monitorizan uno o más parámetros de procesamiento. El sistema de control 60 puede estar configurado para controlar diferencias de potencial, generación de H₂, capacidad de almacenamiento, etc.

Aún adicionalmente, el aparato 1 comprende un sistema de almacenamiento 70 configurado para almacenar una o más del primer gas 12 de la celda y el segundo gas 22 de la celda fuera de dicha unidad funcional 2. El almacenamiento a modo de ejemplo comprende un primer almacenamiento 70a y un segundo almacenamiento 70b. El primero está conectado funcionalmente a una primera salida 110b de la primera celda 100; el último está conectado funcionalmente a una primera salida 210b de la segunda celda 200. Obsérvese que, p. ej., solo puede estar disponible el primer

almacenamiento 70a, es decir, un almacenamiento para gas hidrógeno. La separación entre gas y líquido, aguas arriba del almacenamiento y/o aguas abajo de la primera celda 100 o la segunda celda 200 se puede ejecutar con una válvula de H₂ y/o un secador de H₂O y un desoxidante de O₂ tal como se conocen en la técnica, o con una válvula de O₂ y/o un condensador de H₂O/H₂, respectivamente.

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

Todavía, el aparato en esta realización comprende también una unidad de control de carga 400 configurada para recibir energía eléctrica de una fuente de energía eléctrica externa (referencia 910, véase más adelante) y configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional 2 durante al menos parte de un tiempo de carga con una diferencia de potencial entre el primer electrodo 120 de la celda y el segundo electrodo 220 de la celda de
20 especialmente más de 1,37 V durante la primera carga de la batería y mayor que 1,48 V y hasta 2,0 V durante la electrólisis cuando la batería ya está completamente cargada.

Esquemáticamente representadas están también una primera unidad de conector 510 para acoplar funcionalmente un dispositivo 930 a ser alimentado eléctricamente y la conexión eléctrica 51, 52, así como una segunda unidad de conector 520 para conectar funcionalmente un dispositivo a proporcionar con uno o más del primer gas 12 de la celda
25 y el segundo gas 22 de la celda con dicho sistema de almacenamiento 70. Aquí, de hecho, se representan dos segundos conectores 520, un primer segundo conector 520a, conectado funcionalmente con el primer almacenamiento 70a, y un segundo conector 520b, conectado funcionalmente con el segundo almacenamiento 70b.

El aparato puede ser controlado por un sistema de control 80, que puede estar configurado especialmente para controlar al menos uno de los sistemas de control de líquido acuoso 60, el sistema de almacenamiento 70, el sistema de presión 300 y la unidad de control de carga 400, y especialmente todos estos.
30

La Fig. 1b también representa esquemáticamente una realización de un sistema de energía 5 que comprende el aparato de energía 1 y una fuente de energía externa 910, aquí a modo de ejemplo, que comprende una turbina eólica y una fuente de generación de electricidad fotovoltaica. El aparato 1 o el sistema de energía 5 pueden utilizarse para proporcionar uno o más de energía eléctrica, hidrógeno (H₂) al dispositivo 930, tal como un vehículo motorizado que
35 comprende un motor que deriva su energía de propulsión de una o más de una fuente de hidrógeno y una fuente de energía eléctrica. Alternativa o adicionalmente, el aparato 1 o el sistema de energía 5 se puede utilizar mediante un objeto industrial 940, que comprende un dispositivo 930 de este tipo. Aquí a modo de ejemplo, el objeto industrial utiliza O₂ para, p. ej. un proceso químico. Por lo tanto, naturalmente, alternativa o adicionalmente, el primer almacenamiento 70a también puede estar funcionalmente acoplado a una red de gas; asimismo, el segundo almacenamiento 70b puede estar funcionalmente acoplado a una red de gas.
40

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

Las Figs. 1c-1d representan esquemáticamente realizaciones en las que el aparato 1 comprende una pluralidad de unidades funcionales 2, dispuestas en paralelo (1c) o en serie (1d). También pueden aplicarse combinaciones de disposiciones en paralelo y en serie. Con referencia a la Fig. 1c, en donde las unidades 2 están configuradas en paralelo, las unidades 2 pueden configurarse en un solo baño que comprende el electrolito (es decir, agua que comprende especialmente KOH), por lo tanto, sin un separador 4. Con referencia a la Fig. 1d, en donde las unidades 2 están configuradas en serie, puede ser necesario introducir un separador 4. Este separador 4 puede comprender, por ejemplo, una placa bipolar, tal como una placa bipolar recubierta de níquel. El electrolito puede contener, p. ej., al menos KOH 5 M, tal como KOH aproximadamente 6 M. Aunque los separadores 30 pueden separar la primera celda 100 y la segunda celda 200, en realizaciones el electrolito puede fluir desde la primera celda a la segunda celda, o viceversa, o desde una primera celda de una primera unidad funcional a la segunda celda de una segunda unidad funcional, o viceversa, etc.
45

Una ventaja de disponer las unidades 2 en serie es que la aplicación de las conexiones eléctricas es mucho más fácil. Por ejemplo, cuando se utilizan placas bipolares configuradas entre unidades, es posible que solo se necesite una primera conexión eléctrica 51 con un primer electrodo de la celda (no representado) de la primera celda 100 de una primera unidad 2, y una segunda conexión eléctrica 52 con un segundo electrodo de la celda (no representado) de una segunda celda 100 de una última unidad 2. La corriente puede entonces viajar a través de una placa bipolar 4 desde una (un electrodo de una) unidad 2 a otra (otro electrodo de otra) unidad 2 (véase la flecha a través de la placa bipolar 4). Una ventaja adicional de la disposición en serie es que la gestión de la batería puede ser más fácil que en el caso de paralelo, tal como proporcionar carga más allá de su capacidad total de una de las celdas da como resultado
50
60

la generación (deseada) de H₂ un poco antes que en las otras celdas, sin efectos adversos. La descarga más allá de la capacidad total de una celda individual, la caída de tensión se puede controlar para que no baje de 1,1 V por celda individual y también se puede poner a disposición O₂ para la reducción en el electrolito en el electrodo basado en Ni, p. ej., insertando O₂ desde la entrada de agua del fondo de la celda, burbujeando y difundiendo en el electrodo. El O₂ puede producirse y almacenarse durante los períodos de carga anteriores del dispositivo.

La pluralidad de unidades funcionales se puede configurar como pilas. Especialmente en referencia a la pila en serie, se puede proporcionar una construcción que comprenda [ABACADAE]_n, en donde A se refiere a un electrolito y una lámina de distribución de gas disuelto (tal como propileno poroso conformado), B se refiere al primer electrodo o al segundo electrodo, C se refiere a una placa bipolar, como una placa bipolar recubierta de Ni, D se refiere al segundo o primer electrodo (con B ≠ D), E se refiere a una membrana de separación de gas y n se refiere a un número entero de 1 o mayor. Téngase en cuenta que igualmente bien la pila puede definirse como [CADA EABA]_n o [ADAEABAC]_n, etc. La pila completa puede estar contenida en un contenedor de presión.

La Fig. 1e representa esquemáticamente una realización de un sistema de energía 5, con una red eléctrica 3, que puede proporcionar electricidad variable y/o electricidad a demanda. La electricidad puede almacenarse, indicada con e⁻ y también pueden almacenarse uno o más de H₂ y O₂, especialmente al menos H₂. Éste puede ser consumido, p. ej., por un objeto industrial 940 que puede utilizar especialmente H₂. Además, éste puede ser utilizado, p. ej., por un dispositivo 930, tal como un vehículo motorizado, configurado para ser accionado por uno o más de H₂ y electricidad. Por supuesto, uno o más de H₂ y O₂ también pueden transportarse a través de una red (de gas).

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

Se construyeron tres unidades funcionales. Éstas consistían en 4 electrodos basados en Ni(OH)₂ conectados eléctricamente en paralelo entre sí como el polo positivo, con electrodos basados en 3 Fe(OH)₂ también conectados eléctricamente en paralelo entre los 4 electrodos de Ni como el polo negativo. Cada uno de los electrodos está hecho con el material activo en bolsas de acero niquelado con pequeñas perforaciones para permitir la entrada del electrolito y la liberación de gas. El área de superficie es de 30 mm x 100 mm y el espesor completo del electrodo es de 3 mm. Entre los electrodos de Ni y Fe, está presente el separador de Zirfon para separar los gases producidos y para separar eléctricamente los electrodos. El aislamiento eléctrico de los contactos se realiza utilizando piezas de polietileno.

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

- Potencial durante la carga de la batería de 13 Ah ~ principalmente alrededor de 1,52 V (sobrepotencial 1,52 - 1,37 = 0,15 V, eficiencia ~ 1,37/1,52 = 0,90)
- Potencial durante la descarga de 13 Ah: ~ principalmente alrededor de 1,2 V (sobrepotencial 1,37 - 1,2 = 0,17 V, eficiencia ~ 1,2/1,37 = 0,88)
- Eficiencia de la parte de la batería = 0,90 x 0,88 = 0,79.
- Potencial durante la producción de H₂ a 10 Ah: 1,65 V (sobrepotencial 1,65 - 1,48 = 0,17 V, eficiencia ~ 0,90)
- Eficiencia global: (13 Ah x 1,2 + 10 Ah x 1,48) / (13 Ah x 1,52 V + 10 Ah x 1,65V) = 0.838
- (asumiendo que el H₂ almacenado tiene su HHV completo = 1,48 eV/átomo de H)

Como separador se utilizó Zirfon Perl UTP 500 (Agfa). Las características de Zirfon Perl UTP 500 son: permanentemente hidrofílico por partículas de óxido metálico incorporadas, perfectamente humectable en agua y electrolitos más comunes; No se necesita hidrofiliación por tensioactivos; muchos grupos OH a pH alcalino debido al carácter anfótero de ZrO₂; dimensionalmente estable (sin efectos de contracción); muy robusto (reforzado con un tejido); estable en alcalinos fuertes (KOH hasta 6 M) y hasta 110°C; baja resistencia iónica, permite la electrólisis a altas densidades de corriente; 0,3 Ω.cm² (a 30°C, en KOH al 30% en peso); la resistencia a la presión del gas puede ser de hasta 200 bares cuando se llena con electrolito; estructura de poros internos simétricos; porosidad 50 ± 10%; doble seguridad por doble capa de piel; tamaño de los poros 0,15 ± 0,05 μm; y espesor de 500 ± 50 μm.

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

La Fig. 2a muestra cinco ciclos representativos para utilizar el electrolizador con batería híbrido. La curva C/DC indica la corriente de carga y descarga (valores absolutos) (curva I, línea continua); la curva en V (líneas discontinuas) muestra la tensión resultante. Se puede observar lo siguiente (de izquierda a derecha): primeras ~ 4 horas: la corriente aplicada de 2,5 A se inserta en el dispositivo a una tensión entre ~ 1,54 y 1,65 V, lo que resulta en la carga mayoritaria de los electrodos de la batería, las mediciones demuestran que solo ~ 10% de la corriente convertida en producción de hidrógeno durante este tiempo. De horas ~ 4-8 existe una producción de hidrógeno, mientras que la tensión aumenta a < 1,75 V. Posteriormente, la corriente se invierte a un nivel de 1A, lo que da como resultado la descarga de la batería a tensiones entre ~ 1,4 y ~ 1,15 V. Posteriormente, cuatro ciclos muestran la estabilidad del dispositivo y patrones idénticos. En el eje y de la izquierda se indica la tensión en voltios; en el eje y de la derecha se indica la corriente en amperios.

La Fig. 2b muestra la capacidad de descarga de la batería de Ni-Fe y la eficiencia culómbica (en una escala de 0-1, o de hecho 0,4-0,9) para tres celdas de electrolizador con batería de Ni-Fe diferentes durante diferentes tipos de ciclos, con diferentes relaciones de almacenamiento de batería a batería global + almacenamiento de energía de hidrógeno. La eficiencia general es la relación entre la energía de descarga de la batería en Wh más el Poder Calorífico Superior (HHV) del gas hidrógeno producido, dividido por Wh insertado en la batería. La eficiencia de la batería considera solo la salida eléctrica en Wh de la batería dividida por el total de Wh insertado eléctricamente en el dispositivo.

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

Durante los ciclos 33-38, se hizo solo una baja cantidad de gas; es decir, en total menos entrada de carga y, por lo tanto, una fracción relativamente grande de la carga se almacenó en la batería. Durante los ciclos 61-67, la temperatura es de 40°C allí, se encuentra una mayor eficiencia global. Cinco ciclos después, la temperatura es 35 °C, y 8 ciclos después, la temperatura es 30 °C. Para ciclos con una eficiencia de la batería indicada como aproximadamente 20%, la batería se cargó completamente y, además, se produjo aproximadamente cuatro veces más H₂ que hay capacidad en la batería.

Sobrepotenciales para la producción de hidrógeno y oxígeno se determinaron a diferentes corrientes aplicadas al electrolizador con batería, después de que se alcanzó completamente la capacidad de la batería. Para corrientes entre 0,1 A y 4 A en las celdas de prueba existe una relación lineal entre la tensión requerida y el ¹⁰log de la corriente. La pendiente corresponde a aproximadamente 155 mV por década en aumento de corriente a 20°C. Sobrepotenciales más bajos se consiguieron a 40°C debido a las menores resistencias internas y a una cinética más rápida, esto corresponde a un aumento de la eficiencia global adicional a ~ 86%.

Muchos más ciclos se realizaron en tres celdas diferentes, con diferentes tasas de carga, cantidades totales de corriente y también con conmutación de la carga y descarga cada 15 minutos. Las eficiencias globales se mantuvieron por encima del 81% también durante la conmutación y, de hecho, debido a que el sobrepotencial de carga y descarga de la funcionalidad de la batería era menor (posiblemente debido a los gradientes decrecientes en la concentración de OH⁻ en el electrolito), la eficiencia aumentó ligeramente durante la conmutación.

La Fig. 3a muestra varios ciclos que muestran las tensiones de la celda durante una carga de 20 Ah de carga más generación de hidrógeno (con una corriente de 2,5 A, líneas grises) y una descarga de ~ 12,6 Ah (corriente de 1 A) realizada a 18 °C. En el mismo gráfico también se muestran los ciclos realizados a 40 °C con carga de 16 Ah más generación de hidrógeno (corriente 2,0 A) y descarga de ~ 12,6 A (corriente 1,0 A).

La Fig. 3b muestra una prueba con cargas de carga rápidamente variables: inserción de carga pulsada con una corriente de 3,5 A, alternada con descarga de 1 A, durante 15 minutos. Carga total insertada: 25 Ah. Posteriormente se obtiene una descarga completa a 1 A suministrando ~ 14,4 Ah durante aproximadamente 15 minutos. La diferencia se convierte casi por completo en hidrógeno (y oxígeno). Téngase en cuenta que las tensiones de descarga durante los pulsos cortos permanecen relativamente altas en comparación con la descarga continua posterior; esto indica que una conmutación de este tipo es posible con alta eficiencia eléctrica para la carga y descarga, mientras se llena la capacidad de la batería y se genera hidrógeno. (corrientes indicadas con la línea discontinua, las tensiones se indican con P (pulsada: 15 minutos: carga 4A + H₂; descarga 1A); C indica la descarga continua a 1A. Por lo tanto, el aparato puede cargarse y descargarse de forma intermitente con períodos de carga/descarga rápidamente alternantes. Esto también puede implicar que la toma o el suministro de corriente a una red se puede hacer muy rápido cuando se requiera. Capacidades de conmutación de este tipo también se probaron con pulsos de carga de 4A y descarga de 2A para estos dispositivos.

La Fig. 3c muestra las tensiones de celda (V_c) de una celda de electrolizador con batería cargada durante la generación de hidrógeno a diferentes corrientes aplicadas y a 18 y 40 °C. A la temperatura más alta de los potenciales requeridos para mantener la corriente son más bajos, lo que indica sobrepotenciales más bajos y una mayor eficiencia para la generación de H₂. El potencial termo neutral para la disociación del agua es de 1,48 V; a 4 A y 40 °C se puede conseguir una eficiencia electrolítica de 1,48/1,68 = 0,96.

La Fig. 3d muestra la eficiencia energética (EE) definida como la energía almacenada total (TT) en gas hidrógeno y en la batería, dividida por la entrada de energía eléctrica total de una sola celda de ~ 10 Ah. Cada uno de los ciclos (C) se realizó con potenciales de carga / generación de hidrógeno por debajo de 1,75 V y descargas de hasta 1,1 V. Las diferencias resultan de diferentes niveles de carga de la batería en comparación con la producción de hidrógeno.

(plus: eficiencia total, cuadrado: contribución de la batería a la energía almacenada, círculo: contribución de hidrógeno). La referencia T indica la contribución total. Los cuadrados indican la contribución de la batería (BC) y los círculos indican la contribución de H₂ (HC).

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

15 En un futuro de energía renovable volúmenes diarios similares de almacenamiento de electricidad en las baterías³ y en la producción de combustibles de hidrógeno pueden ser necesarios para llegar a un almacenamiento de energía adecuado en escalas de tiempo tanto diarias como estacionales. Los autores de la invención muestran aquí que la integración de la batería de Ni-Fe y el electrolizador alcalino conduce a un concepto de dispositivo como se muestra esquemáticamente en la Fig. 1. La variación a corto plazo en la energía renovable se estabiliza utilizando la batería, mientras que la producción de hidrógeno permite el almacenamiento de energía a largo plazo y procesos químicos 'verdes', tales como el proceso de Haber-Bosch (NH₃ a partir de N₂ y H₂), Sabatier (CH₄ a partir de H₂ y CO₂) y Fischer-Tropsch (alcanos a partir de CO/CO₂ y H₂).

20 En primer lugar, el dispositivo battolizador integrado se basa en la batería Ni-Fe introducida por Jungner y Edison. La batería de Ni-Fe es conocida por su robustez durante descargas profundas intensivas y sobrecargas, y por su extrema longevidad. La batería tiene un electrodo negativo, en el que Fe(OH)₂ se reduce a Fe tras la carga: Fe(OH)₂ + 2 e⁻ → Fe + 2 OH⁻ (-0,877 V frente a SHE), considerando solo la meseta de descarga de Fe/Fe²⁺. El electrodo positivo contiene Ni(OH)₂ que al cargarse libera un protón: Ni(OH)₂ + OH⁻ → NiOOH + H₂O + e⁻ (+ 0,49 V frente a SHE). El potencial de circuito abierto (OCV) de la batería es de 1,37 V, que es más alto que el potencial mínimo requerido para separar el agua del electrolito acuoso. Las baterías de Ni-Fe han sido conocidas por su eficiencia energética relativamente baja (~ 50-70%)^{7,5}, sus capacidades de tasa de carga limitadas y un potencial de mercado históricamente reducido como resultado de ello. En el battolizador, sin embargo, el hidrógeno se convierte en un producto regular de funcionamiento, mejorando la eficiencia energética y permitiendo que se puedan utilizar velocidades de carga más altas con sobrepotenciales más altos y desprendimiento de gas asociado (más alto).

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

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

55 Por lo tanto, en realizaciones, durante la carga los electrodos de Ni-Fe almacenan electricidad de la fuente de electricidad, convirtiendo los materiales de los electrodos (Fe(OH)₂ + 2 e⁻ → Fe + 2 OH⁻) y Ni(OH)₂ + OH⁻ → NiOOH + H₂O + e⁻, y cuando se cargan generan hidrógeno (2 H₂O + 2 e⁻ → H₂ (g) + 2 OH⁻) y oxígeno (4 OH⁻ → O₂ (g) + 2 H₂O + 4 e⁻) disociando el agua. El diafragma transmite OH⁻ y separa O₂ y H₂. El battolizador se puede aplicar como sumidero y fuente para estabilizar la red eléctrica, para suministrar electricidad, así como H₂ como combustible y para H₂ como material de alimentación químico.

60

En la Fig. 4 se muestra la capacidad de almacenamiento flexible proporcionada por el battolizador para ciclos con inserción de la carga creciente. De hecho, la duración cada vez mayor de la inserción de la corriente eléctrica conduce a un aumento de la carga del electrodo de la batería y, cuando está completamente cargada, a un aumento de la producción de gas electrolítico. El período de inserción de la carga es seguido cada vez por una descarga completa de los electrodos de la batería, lo que muestra la reversibilidad de la batería después de una carga prolongada y una disociación del agua. El desprendimiento de hidrógeno comienza inmediatamente a velocidades pequeñas, mientras que no se detecta desprendimiento de oxígeno hasta la inserción de carga de 0,25 C (C es la capacidad nominal de descarga reversible de la batería de 10 Ah). Se puede observar, además, que el desprendimiento de oxígeno se recupera y supera al desprendimiento de hidrógeno a 0,75 C. En general, tiene lugar el desprendimiento de gas estequiométrico. Durante la descarga se observa una rápida disminución del desprendimiento de gas a cero. Curiosamente, el desprendimiento de gas no es constante durante la electrólisis. Los autores de la invención atribuyen esto al aumento de la temperatura del dispositivo que fomenta la electrólisis y la auto-descarga, conduciendo ambas a un rendimiento incrementado de gas (y una capacidad de descarga reducida).

Los autores de la invención diseñaron una serie de pruebas para simular diversas situaciones de la vida real con (des)carga parcial y total, conmutación rápida, sobrecarga continua, así como ciclos de 24 horas durante meses (). Los resultados se muestran en la figura 5. La capacidad de la batería no se ve perjudicada por los muchos ciclos que incluyeron sobrecargas de hasta 6 veces la capacidad nominal, ni por las descargas profundas al final de cada uno de los ciclos. Esto demuestra la naturaleza muy robusta del dispositivo. Los experimentos se realizaron en tres celdas separadas y demostraron ser completamente reproducibles entre celdas. Durante el período de ensayo de 10 meses, la celda consumió 823,4 g de agua, en que se esperan 795,2 g (96,6%) debido a la electrólisis, el resto se pierde por evaporación de agua a través de las válvulas de escape junto con la liberación de gas. Otras reacciones secundarias que conducen a una mayor pérdida de peso no se observan en el análisis de gases traza. Las celdas aún funcionan con el electrolito inicial, solo se añadió agua, por lo que no se produjo renovación alguna del electrolito.

El hallazgo notable en la Figura 5 (centro (II)) es la estabilidad global de la eficiencia energética (energía almacenada en la batería más hidrógeno, dividido por la entrada de energía, véase más adelante) al 80-90% durante muchos tipos diferentes de ciclos, y también la estabilidad de las capacidades de descarga reversibles de la batería. Este hallazgo está en línea con el historial muy sólido tanto de las baterías de Ni-Fe como de los electrolizadores alcalinos, pero nunca se había informado antes para un electrolizador con batería integrada que sepan los autores de la invención.

El potencial de electrólisis como una función de la corriente y la temperatura se muestra en la Fig. 6. Las temperaturas más altas conducen a disminuir la resistencia iónica y el potencial, aumentando la eficiencia. El potencial aumenta aproximadamente 140 mV para una corriente con un factor 10 veces más alto; este es un aumento similar al observado para los electrolizadores alcalinos avanzados con una densidad de corriente baja de ~ 20 mA/cm². Los autores de la invención limitaron la temperatura de prueba a 40°C, evitando problemas potenciales de estabilidad reducida a largo plazo del electrodo de hierro. En las corrientes más bajas, los potenciales se alcanzan por debajo del potencial térmicamente neutro de 1,48 V, pero por encima del potencial de circuito abierto de 1,37 V de la batería de Ni-Fe.

Como una prueba adicional del funcionamiento del battolizador, los autores de la invención aplicaron diversos ciclos de carga - descarga que cambian rápidamente (Fig 6a y 7). Una prueba de este tipo puede imitar la aplicación como una batería de reducción de picos y un electrolizador que experimenta una entrada de electricidad renovable variable (pico de carga/electrólisis) intercalada con la demanda de electricidad cuando la electricidad renovable tiene escasez (pico de descarga). Como puede verse en la figura 6a, las funcionalidades de producción de gas y batería de la celda siguen los cambios e inversiones de corriente aplicados directamente sin demora, lo cual es una ventaja en comparación con, por ejemplo, electrolizadores convencionales. Lo más notable es que los potenciales medios durante la carga y la descarga se acercan, lo que significa una mayor eficiencia eléctrica $\eta_{\text{batería}}$ durante estas corrientes que varían rápidamente; es decir, ningún efecto adverso del cambio, sino un efecto positivo.

Los hallazgos de la durabilidad y la flexibilidad son notables, ya que otros tipos de baterías serán destruidas rápidamente por la sobrecarga y/o descarga profunda. Las baterías de iones litio sufren descomposición de electrolitos durante la sobrecarga, mientras que las baterías de níquel-hidruro metálico y de plomo-ácido sufren principalmente efectos de corrosión perjudiciales durante la sobrecarga y la descarga profunda. La notable estabilidad estará relacionada con el hecho de que los electrodos basados en Ni y Fe están funcionando entre las fases termodinámicamente estables en sus diagramas de Pourbaix. Aparentemente durante el modo de electrólisis en el electrodo negativo sólo se puede reducir el agua a H₂ o reactivar óxidos de hierro (cuando se formó durante la descarga profunda) para convertirse en Fe, mientras que en el electrodo positivo cualquier Ni(OH)₂ que se oxida a NiOOH o se sobrecarga a γ -NiOOH volverá fácilmente a Ni(OH)₂ durante la descarga. Dichos puntos de retorno estables intrínsecos durante la carga (Fe) o la descarga (Ni(OH)₂) potencian la estabilidad de los electrodos durante la operación de electrólisis prolongada y la descarga profunda.

Además de los materiales y la eficiencia energética, la relevancia de una batería de larga duración integrada y un electrolizador se puede encontrar en factores económicos. El battolizador integrado encaja en el orden de mérito de utilizar energía eléctrica renovable: 1º utilizándola directamente, 2º almacenando el excedente en baterías eficientes durante un corto tiempo y 3º almacenándola durante tiempos más prolongados en los combustibles de hidrógeno a costa de pérdidas de conversión cuando se genera después electricidad. El battolizador integrado combina la 2ª y 3ª

etapa en el orden de mérito y de esa manera tiene como ventaja que alcanza altos factores de capacidad y eficiencia, almacenando en la batería, produciendo gas o suministrando electricidad.

5 En un ejemplo, se hizo un electrolizador con batería integrada o battolizador. Los electrodos se separan entre sí utilizando membranas de última generación (Zirfon de Agfa; ref. Agfa Specialty Products (www.agfa.com); Vermeiren, P., Moreels, J.P., Claes, A. y Beckers, H. Electrode diaphragm electrode assembly for alkaline water electrolyzers. International Journal of Hydrogen Energy 34, 9305-9315 (2009)) que tienen una baja resistencia iónica en el régimen de densidad de corriente que se utiliza, conduciendo a un sobrepotencial adicional de 20-30 mV entre los electrodos. La densidad de corriente limitada probablemente también signifique una vida útil prolongada de las membranas, que es el objeto de pruebas adicionales.

10 Los autores de la invención realizaron experimentos de inserción de carga y de retirada intensivos, véase la Fig. 7. La inserción de carga de corriente constante a 6 veces la capacidad de la batería a diversas tasas muestra un potencial de electrólisis estable (Fig. 7a). El ciclo del electrodo cargado indica la estabilidad de la celda y la reproducibilidad de los sub-ciclos (Fig. 7b). Los patrones de carga-descarga que varían rápidamente son una prueba que imita la aplicación como una batería de reducción de picos y un electrolizador que experimenta una entrada de electricidad renovable variable (pico de carga/electrólisis) intercalada con la demanda de electricidad cuando la electricidad renovable está ausente (pico de descarga). Como se puede ver en la Fig. 7c, la funcionalidad de la batería de la celda sigue las corrientes aplicadas directamente sin demora, lo cual es una ventaja en comparación con - por ejemplo - los electrolizadores convencionales. El battolizador actúa tanto como un sumidero de batería de respuesta instantánea como de fuente de corriente, mientras genera carga durante la inserción de la carga. La tensión de inserción de carga está limitada por la electrólisis como se esperaba, pero el potencial de descarga se vuelve más alto en duraciones de descarga más cortas; hasta aproximadamente una ganancia de 0,25 V está presente entre las descargas más cortas y la descarga continua prolongada. Por ejemplo, en el recuadro de la Figura 7c, la inserción de corriente ocurre a 1,7 V, mientras que la extracción ocurre a ~ 1,55 V. Esto corresponde a una eficiencia de ~ 91% durante períodos de carga/descarga tan cortos, lo que es claramente favorable para, p. ej., el funcionamiento de la red. También se probó la conmutación rápida continua con 1000 ciclos cortos (Fig. 7d). Todos estos experimentos se incluyen en la Fig. 6 y no tienen efectos perjudiciales sobre el rendimiento del dispositivo. Dado que un ciclo se cuenta desde la descarga completa hasta la descarga completa con diversos programas de (sobre/des)carga completa o parcial, la capacidad de descarga del ciclo puede exceder la capacidad normal de descarga de la batería. La eficiencia energética η_{total} para cada uno de los ciclos de carga y electrólisis y de descarga posterior se calcula a partir de las ecuaciones:

30
$$\eta_{total} = \eta_{batería} + \eta_{electrolizador}$$

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

35 V_c , I_c son la tensión y la corriente aplicados a la celda durante el ciclo de carga y electrólisis con duración t_c , V_{dc} e I_{dc} son la tensión de descarga y la corriente durante el tiempo de descarga t_{dc} , I_{el} la corriente para la electrólisis (y la auto-descarga de la batería inducida por desprendimiento de hidrógeno) con un rendimiento energético correspondiente al potencial termo neutro H_{el} . El H_{el} es igual a 1,48 V a TA, mientras que $2eH_{el}$ es igual al poder calorífico superior del hidrógeno de -286 kJ/mol de H_2 . I_{el} resulta de la diferencia entre la corriente total insertada en el electrolizador con batería y la corriente integrada posterior durante la descarga:

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

40 Obsérvese que el rendimiento de electrólisis también incluye la producción de gas durante la (auto)descarga (si existe). La auto-descarga es relevante, ya que se puede observar en la Figura 4a que durante los períodos en los que no hay corriente circulando alrededor de un tiempo de prueba de 14 h, o los cortos períodos de espera entre las 15 y las 21 horas, hay algo de producción de gas H_2 y O_2 visible. Dado que no hay corriente circulando y se detecta H_2 y O_2 , las posibles reacciones de auto-descarga serán $Fe + 2 H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2 (g)$ en el electrodo de Fe y $2 NiOOH + H_2O \rightarrow 2 Ni(OH)_2 + \frac{1}{2} O_2 (g)$ en el electrodo de Ni. Una auto-descarga de este tipo produce gas en los canales separados del battolizador, cuyo contenido de energía se puede utilizar, es decir, no se pierde como en una batería. Estas reacciones de auto-descarga también pueden desempeñar un papel (menor) en la realización observada de la división estequiométrica global del agua ($2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$) durante los muchos cientos de ciclos de inserción, extracción y electrólisis de carga. En la Figura 5 se muestran los resultados de los diferentes ciclos con la batería, el electrolizador y las eficiencias totales, así como la carga insertada en la carga de la batería y la electrólisis $C_{dc, el}$, dividido por la capacidad nominal de descarga de la batería. La cantidad de agua añadida coincide con la cantidad esperada para la disociación total del agua.

45

50

Los canales separados de hidrógeno y oxígeno se analizaron durante el funcionamiento utilizando un sistema de análisis de gases cuantitativo calibrado con un Espectrómetro de Masas Cuadrupolar de la serie Hiden 3F-PIC sensible para la detección. Apenas hay O_2 detectable en el canal de hidrógeno, mientras que se detecta una pequeña cantidad

de H₂ en el canal de O₂. Esto se observa más comúnmente en electrolizadores. A la vista de la baja resistencia iónica de la membrana, se puede proporcionar un espesor adicional para aumentar adicionalmente la calidad de la separación de gas cuando sea necesario.

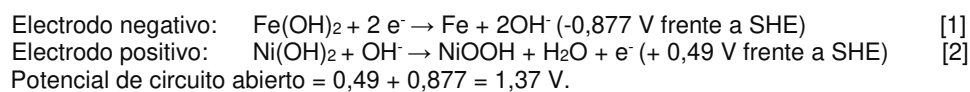
5 En una realización, después de cargar el aparato ("batería") y producir el hierro reducido en el electrodo negativo, el líquido acuoso, especialmente al menos el líquido acuoso en la primera celda, puede ser al menos parcialmente, incluso más especialmente sustancialmente retirado por completo de la unidad funcional. Esto puede evitar la auto-descarga a través de las reacciones $\text{Fe} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 (\text{g})$ en el electrodo negativo y $2 \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ni}(\text{OH})_2 + 1/2\text{O}_2 (\text{g})$. Aún todavía, la unidad funcional, especialmente la primera celda, puede llenarse con un gas inerte, tal como, p. ej., N₂. Por lo tanto, en realizaciones, el sistema de control 60 del líquido acuoso también puede ser configurado para retirar una o más del primer líquido acuoso 11 de la celda y el segundo líquido acuoso 21 de la celda de la unidad funcional 2. Aún todavía, el sistema de control 60 del líquido acuoso puede también ser configurado para reemplazar uno o más del primer líquido acuoso 11 de la celda y el segundo líquido acuoso 21 de la celda de la unidad funcional 2 mediante un gas inerte. Aún todavía, el sistema de control 60 del líquido acuoso puede también ser configurado para reemplazar el gas inerte en una o más de la primera celda y la segunda celda de la unidad funcional 2 por el líquido acuoso 11 de la primera celda y el líquido acuoso 21 de la segunda celda, respectivamente. Realizaciones de este tipo, en las que, p. ej., temporalmente, el líquido acuoso de la celda se retira del aparato, pueden ser especialmente relevantes cuando el primer electrodo, especialmente el electrodo que comprende Fe, tiene una masa de Fe activa mayor (proporcional a la capacidad de almacenamiento de corriente expresada en [Ah]) que el segundo electrodo, especialmente que tiene una masa activa al menos dos veces más grande, tal como al menos 10 veces más grande, incluso al menos 50 veces más grande, que la masa activa del segundo electrodo, tal como incluso hasta 150 veces.

En aún una realización adicional, la una o más del primer líquido acuoso 11 de la celda y el segundo líquido acuoso 21 de la celda puede comprender, además, un catalizador, especialmente un catalizador para generar agua a partir de H₂ y O₂. Esto puede solucionar el problema del cruce de gases, que no siempre puede evitarse por completo con el separador. Especialmente, el segundo líquido acuoso 21 de la celda puede comprender un catalizador de este tipo. Un catalizador adecuado puede ser, p. ej., LaNi₅ o, de manera equivalente, un material de LaNi₅ modificado tal como se utiliza en las baterías de hidruro metálico de níquel como ánodo. El catalizador se puede proporcionar en forma de partículas en un filtro en el escape del líquido o unirse al diafragma (para el compartimiento del electrodo negativo) o unirse al diafragma de separación (cerca del electrodo positivo, pero no en contacto eléctrico).

30 Alternativa o adicionalmente, el separador puede incluir un separador hueco con líquido dentro. Por ejemplo, puede proporcionarse una membrana tipo sándwich entre la cual un electrolito puede fluir independientemente, eliminando cualquier cruce de H₂ u O₂. Esto también puede reducir el posible cruce de gases.

El batallizador necesita especialmente combinar la densidad de almacenamiento de corriente de la batería de Ni-Fe (mAh/cm³) con la densidad de corriente del electrolizador alcalino (mA/cm² en el electrodo y la superficie de diafragma).

35 La densidad de almacenamiento de carga se determina mediante la densidad de los materiales. La densidad de energía también depende de la diferencia de potencial de las reacciones que tienen lugar en los electrodos negativo y positivo:



40 Debajo de la tabla se indican las densidades de almacenamiento de carga como resultado de las reacciones químicas de la batería. En la tabla se indica β-Ni(OH)₂, que es la forma termodinámicamente más estable de hidróxido de níquel. Otra estructura, α-Ni(OH)₂, también se puede formar (parcialmente) durante el ciclo electroquímico. Éste tiene una densidad más baja y necesita algo de espacio para la expansión (la porosidad de los electrodos prácticos lo hace posible). El grosor de los electrodos en la dirección perpendicular al separador determina la densidad de corriente por unidad de superficie del electrodo (en A/cm²) que se requiere para (des)cargar la capacidad del electrodo de la batería por unidad de superficie del electrodo (en Ah/cm²) en un tiempo determinado.

	Fe(OH) ₂	β-Ni(OH) ₂
Densidad [g/cm ³]	3,4	4.10
Masa molar [g/mol]	89,8597	92,708
Densidad de almacenamiento de carga [C/cm ³]	7298	4268
Densidad de almacenamiento de carga [Ah/cm ³]	2,027	1,186
Espesor mínimo del electrodo* a 0,8 Ah/cm ² : [cm]	0,40	0,68
Espesor práctico del electrodo** a 0,8 Ah/cm ² : [cm]	1,1	1,8
Espesor mínimo del electrodo*** a Z Ah/cm ² : [cm]	0,40 (Z/0,8)	0,68 (Z/0,8)
Espesor práctico del electrodo a Z Ah/cm ² : [cm]	1,1 (Z/0,8)	1,8 (Z/0,8)

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

** Densidades de electrodos en la bibliografía en la práctica: 37%, es decir, menos que el máximo teórico, por lo que los electrodos son porosos y se volverían más gruesos en consecuencia. Grosos de los electrodos de la 'batería vieja de Edison': 6 mm = 0,6 cm. La porosidad puede variar.

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

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

25 Las Figs. 8a-8e representan esquemáticamente algunas realizaciones. El dimensionamiento de los electrodos es indicativo de una determinada capacidad del electrodo de Ni y de una mayor capacidad de los electrodos de Fe. Esto se logra tanto por la mayor capacidad específica de Fe(OH)₂ en comparación con Ni(OH)₂, como también por la cantidad de material de electrodo por celda. La Fig. 8a representa esquemáticamente una realización del aparato de energía 1. El aparato de energía 1 comprende una o más unidades funcionales 2. Aquí, se representa esquemáticamente una única unidad funcional 2. Cada una de las unidades funcionales 2 comprende una primera celda 100, que comprende uno o más primeros electrodos 120 de la celda y una o más primeras aberturas de la celda, no representadas, para un primer líquido acuoso de la celda, no representado, y para un primer gas de la celda, no representado, una segunda celda 200, que comprende uno o más segundos electrodos 220 de la celda y una o más segundas aberturas 210 de la celda para un segundo líquido acuoso de la celda, no representado, y para un segundo gas de la celda, no representado; y un separador 30, en donde la primera celda 100 y la segunda celda 200 comparten el separador 30, en donde el separador está configurado para bloquear el transporte de uno o más de O₂ y H₂ de una celda a otra mientras tiene permeabilidad para al menos uno o más de iones hidróxido (OH⁻), sodio monovalente (Na⁺), litio monovalente (Li⁺) y potasio monovalente (K⁺).

35 El aparato de energía 1 comprende uno o más de (a) al menos dos o más primeros electrodos 120 de la celda y (b) al menos dos o más segundos electrodos 220 de la celda. Aquí, el aparato comprende un solo segundo electrodo 220 de la celda y una pluralidad de primeros electrodos 120 de la celda.

40 El aparato de energía 1 comprende, además, un elemento eléctrico 7 configurado para aplicar uno o más de (a) una o más diferencias de potencial entre dos o más primeros electrodos 120 de la celda y (b) una o más diferencias de potencial entre dos o más segundos electrodos 220 de la celda. Aquí, el elemento eléctrico 7 está configurado para aplicar una diferencia de potencial entre dos tipos de primeros electrodos 120 de la celda y hacer circular una corriente entre ellos. Por lo tanto, el elemento eléctrico 7 está configurado para aplicar una diferencia de potencial entre un primer subconjunto 1211 de uno o más primeros electrodos 120 de la celda y un segundo subconjunto 1212 de uno o más primeros electrodos 120 de la celda. Obsérvese que no siempre tiene que aplicarse esta diferencia de potencial. Durante una fase puede aplicarse una diferencia de potencial de este tipo; sin embargo, en otras fases, tal como cuando hay suficiente H₂, no es necesario aplicar diferencia de potencial alguna.

Por ejemplo, los primeros electrodos 120 de la celda del primer subconjunto 1211 y del segundo subconjunto 1212 comprenden electrodos basados en hierro.

50 La Fig. 8b representa esquemáticamente una realización en la que los subconjuntos incluyen diferentes electrodos, tales como diferentes capacidades debido a un área de superficie mayor o una capa más gruesa, o un material

diferente. Por tanto, en la Fig. 8b, los primeros electrodos (120) de la celda del primer subconjunto (1211) comprenden electrodos basados en hierro, y en donde los primeros electrodos (120) de la celda del segundo subconjunto (1212) comprenden electrodos (1210) generadores de gas hidrógeno.

5 Por lo tanto, la Fig. 8a representa esquemáticamente una unidad funcional individual con electrodos de Fe del mismo tamaño. Los electrodos de Fe tienen mayor capacidad que los electrodos de Ni. El extra corresponde a la capacidad de almacenamiento de H₂, ya que pueden ser descargados. La Fig. 8b representa esquemáticamente una única unidad funcional con electrodos de Fe grandes y electrodos de desprendimiento de H₂ pequeños (Fe o Pt). Esto también es posible: solo se deben mantener los electrodos pequeños siempre para el desprendimiento de H₂. El material de los electrodos pequeños también puede ser de Fe o un mejor catalizador de H₂.

10 La Fig. 8c representa esquemáticamente en esencia la misma realización que la representada esquemáticamente en la Fig. 8a. Cuando el interruptor S está cerrado: todos los electrodos de Fe en la celda simplemente se comportan como un gran electrodo de Fe: todos cargados o descargados juntos. El potencial de la celda entre Ni y Fe puede estar especialmente en el intervalo de ~ 1,6 - 1,8 V para la electrólisis. Cuando el interruptor S está abierto y se aplica corriente desde los electrodos a uno de los subconjuntos a los electrodos del otro subconjunto; cuando los electrodos de Fe están cargados (de modo que contienen metal Fe): en los electrodos de Fe relativamente más negativos: producción de H₂; en los relativamente menos negativos: el Fe se oxida a Fe(OH)₂. Para ello, los autores de la invención necesitan aproximadamente 0,2 V entre los electrodos de Fe cargados.

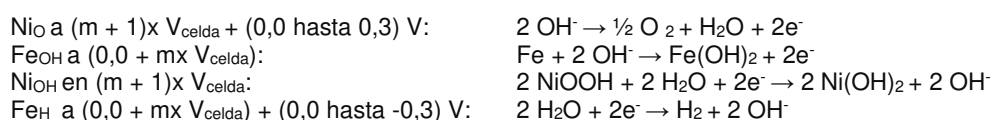
20 En las Figs. 8a-8c, el elemento eléctrico para aplicar una o más de (a) una o más diferencias de potencial entre dos o más primeros electrodos 120 de la celda y (b) una o más diferencias de potencial entre dos o más segundos electrodos 220 de la celda se indica con la referencia 7. Obsérvese que el elemento eléctrico 7, u otro elemento eléctrico, por lo tanto, también puede estar presente para aplicar una diferencia de tensión entre el o los primeros electrodos de la celda y el o los segundos electrodos de la celda. Esta diferencia de tensión puede aplicarse durante un modo de funcionamiento. Por lo tanto, tal como se indicó arriba, la expresión "elemento eléctrico" también puede referirse a una pluralidad de elementos eléctricos y/o a un elemento eléctrico que es capaz de proporcionar diferentes diferencias de potencial entre diferentes elementos.

25 La Fig. 8d representa esquemáticamente en vista en planta algunas unidades funcionales configuradas en paralelo. La referencia 1211a puede, p. ej., indicar un electrodo de Fe_{OH}, de gran capacidad (suma de la batería y almacenamiento extra de H₂). Todos están conectados y tienen el mismo potencial. La referencia 1212a puede, p. ej., indicar un electrodo de Fe_H, de pequeña capacidad, o un electrodo de catalizador de desprendimiento de H₂ únicamente (p. ej., electrodo de Pt). Todos están conectados y su potencial puede ser diferente al del o los electrodos de Fe_{OH}.

La Fig. 8e representa esquemáticamente en vistas laterales las mismas unidades funcionales que en 8d, con electrodos que comprenden Fe y electrodos que comprenden Ni. A la izquierda: dirección vista desde la parte inferior de la figura 8d hacia arriba, a la derecha: vista de derecha a izquierda en la figura 8D.

35 La Fig. 9a representa esquemáticamente los esquemas de descarga y generación de H₂ más O₂ con el transporte de electrones e iones en una configuración de placa bipolar. Además, se observa que los electrodos que están a diferentes potenciales participan en diferentes reacciones. El primer (indicado con Fe_{OH}) y el segundo (indicado con Fe_H) subconjunto de electrodos del primer electrodo se pueden poner en potenciales de respectivamente (0,0 + mx V_{celda}) y (0,0 + mx V_{celda}) + (0,0 hasta -0,3) V dentro de la m^{ésima} celda de la pila configurada como placa bipolar, en que m = 0, 1, 2, ... n -1 para una determinada pila con un total de n celdas. V_{celda} es la tensión necesaria para hacer funcionar la celda individual en la pila, por lo tanto, por encima de 1,37 V para cargar y por debajo de 1,37 V para descargar. En esta pila, el primer (indicado con Ni_{OH}) y el segundo (indicado con Ni_O) subconjunto de electrodos del segundo electrodo se pueden llevar a potenciales de respectivamente (m + 1)x V_{celda} y (m + 1)x V_{celda} + (0,0 hasta 0,3) V dentro de la m^{ésima} celda de la pila configurada como placa bipolar, en que m = 0, 1, 2, ... n-1 para una determinada pila de n celdas.

Se pueden indicar los subconjuntos de la siguiente manera por su nombre, potencial y las reacciones que tienen lugar:



Estos subconjuntos de electrodos se indican en la Figura 9A con fines explicativos como separados en la dirección vertical y aislados electrónicamente entre sí, pero conectados externamente por una fuente de tensión. En el dispositivo real, sin embargo, los subconjuntos de electrodos se extienden en las proximidades de cada uno como se indica en la Figura 9C y la Figura 10B.

En una variante de la Fig. 9a, los esquemas de descarga y generación de H₂ más O₂; se podría proporcionar un transporte de electrones e iones, con la corriente (A) desacoplada. El significado de las corrientes eléctricas indicadas

es mostrar que al nivel de la celda la carga fluye de una determinada manera desde un subconjunto de electrodos a un subconjunto de electrodos, y que la corriente que se transmite a través de las placas bipolares entre las celdas se utiliza en parte para descargar y en parte para la generación de hidrógeno y oxígeno. Entonces, "(1-a) x2e⁻ a nx1,37V" será reemplazado por "2e⁻ a nx1,37V, y "(1-a)x2e⁻ a 0,0V" será reemplazado por "2e⁻ a 0,0V", véase la Fig. 9b. La Fig. 9c representa esquemáticamente el aparato 1 con placas bipolares 4 con más detalle. En las Figs. 9a y posteriores, las indicaciones romanas I, II, III y IV se utilizan para indicar adicionalmente las diferentes eclosiones con el fin de aumentar la comprensibilidad.

La Fig. 9d representa esquemáticamente los esquemas de descarga y generación de H₂ más O₂; transporte de electrones e iones; corriente A_{xl} producida utilizando transformadores (o convertidores) CC-CC, indicados con la referencia 17, que son impulsados por la corriente de descarga I. Se observa que:

Transformadores CC-CC: $V_{en} \times I_{en} = V_{fuera} \times I_{fuera}$ (al ignorar las pérdidas) entonces $0,1 \times 1,37 \times 1 = 0,3 \times A \times I_{en}$; Corriente para la descarga de batería: I_{en} ; Corriente para la producción de H₂: $A \times I_{en}$; y salida de tensión del sistema: p. ej., 1,37 V x n x 0,8; Potencia de descarga utilizable como electricidad: $P = n \times 1,37 \times 0,8 \times I_{en}$; Se utiliza para la generación de H₂ para superar los sobrepotenciales: $n \times 1,37 \times 0,2 \times I_{en}$; El valor de 0,2 se elige porque $0,3 \text{ V} / 1,37 \text{ V} \sim 0,2$ aproximadamente la relación correcta entre el sobrepotencial medido y el potencial de la celda de la batería. Además, la referencia ** se refiere al hecho de que V_{en} es ajustable.

La Fig. 10a representa esquemáticamente en una vista en planta múltiples unidades funcionales con configuración bipolar. Ahora, el electrodo de Ni también está en partes separadas, conectado eléctricamente a la parte posterior de las partes de Fe separadas. Se requiere una conexión eléctrica similar para impulsar la liberación de H₂ y O₂. (Los electrodos de Fe_H y Ni_O pueden ser mucho más delgados, es decir, tienen menos capacidad que los de Fe_{OH} y Ni_{OH} cuando contienen mejores catalizadores).

La Fig. 10b representa esquemáticamente en una vista lateral múltiples celdas con configuración bipolar. Las partes del electrodo son una especie de laminillas que hacen contacto eléctrico con la parte superior o inferior de la placa bipolar. La placa bipolar se divide por la mitad con un aislante. De esa manera, las partes de Fe y Ni pueden estar todas en una configuración bipolar y aun así también el electrodo de Ni y Fe se puede dividir en dos partes eléctricamente separadas (Fe_H, Fe_{OH} y Ni_O, Ni_{OH}). El electrolito está entre las laminillas y transporta OH⁻ entre los electrodos en las celdas.

La Fig. 10c representa esquemáticamente en una vista en perspectiva una realización del aparato 1, con las secciones de placa bipolar con aislamiento 53 entremedias (p. ej., caucho EPDM (monómero de etileno propileno dieno), teflón, PP u otro electrolito de KOH resistente y polímero hermético que es aislante electrónicamente). La parte superior está conectada a electrodos de Fe_{OH}; la parte inferior está conectada a electrodos de Fe_H.

Las Figs. 11a, c-d muestran los resultados de las mediciones con una unidad funcional que consiste en dos electrodos de Ni y dos de Fe. Primero se cargaron completamente los electrodos de Ni y Fe. Luego se cambió el cableado y se aplicó una corriente de un Fe al otro, con valores de corriente como se indica en la Fig. 11a. Se registra la tensión que se produce entre un Fe (+) y otro Fe (-). El desprendimiento de H₂ tiene lugar en el electrodo negativo (indicado por Fe_H) después de la reacción $2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$, mientras que en el electrodo positivo (indicado por Fe_{OH}) tiene lugar la reacción de descarga normal: $\text{Fe} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$. Área de superficie del electrodo: 35,1 cm² de forma efectiva, por lo que 0,5 A = 500 mA corresponde a $500/35,1 = 14,25 \text{ mA/cm}^2$. La línea en la Fig. 11c indica que un factor 10 de corriente más alta aumenta el potencial en aproximadamente 0,22 V en esta celda de prueba. Los símbolos en blanco muestran datos corregidos para la resistencia óhmica de algún cableado interno. De esta manera los autores de la invención miran el potencial real entre los electrodos. (El cableado interno es delgado en el experimento, en el dispositivo real debería ser grueso o en una configuración de placa bipolar con muy baja resistencia). La línea en la figura de la derecha indica que un factor 10 de corriente más alta aumenta el potencial en aproximadamente 0,22 V para los datos sin corregir (símbolos en negro) y con 0,185 V para los datos corregidos (símbolos en blanco). La Fig. 11d muestra tensiones (referencia P; a 0,5 A aplica corriente, medido en V) que se miden, pero ahora para tiempos más largos, desprendiendo H₂ en el electrodo negativo más tiempo. La Fig. 11b representa esquemáticamente la configuración de los electrodos utilizados para este aparato de ejemplo con la unidad funcional 2. Sólo se muestra la posición de los electrodos de Ni y Fe. La corriente en la figura 11A circula entre el electrodo de Fe positivo y el negativo, mientras que los electrodos de Ni que se utilizaron durante la carga de ambos electrodos de Fe están en reposo.

Las Figs. 12a-12 representan esquemáticamente una comparación de un batallizador "estándar" (12a) y el batallizador como se describe adicionalmente (también) en esta memoria (figura 12b). En la última variante, pueden acoplarse la generación y la descarga de H₂.

La Fig. 13 representa esquemáticamente una realización de un electrodo. En realizaciones, el o los electrodos pueden tener una morfología de electrodo con canales en el interior para la exportación de gas a través del electrodo. La inserción de electrolitos puede ocurrir a través de poros estrechos perpendiculares a la superficie del electrodo. Esto puede aplicarse a los primeros electrodos y/o segundos electrodos.

En un ejemplo, como segundos electrodos se aplica Ni, y como primeros electrodos se aplica un electrodo que comprende Fe con una capa relativamente gruesa (gran capacidad) y un electrodo que comprende Fe con una capa relativamente delgada (menor capacidad). De esta manera, se puede proporcionar una celda monopolar con una funcionalidad H₂ adicional (con el electrodo delgado que comprende Fe). En un ejemplo adicional, una pluralidad de celdas monopolares de este tipo se puede configurar en paralelo. La diferencia en el espesor de la capa puede ser al menos un factor 2.

En un ejemplo, el primer electrodo o el segundo electrodo comprenden un material de electrodo y adicionalmente un catalizador. Por ejemplo, un electrodo que comprende hierro puede comprender, además, un catalizador. El catalizador puede estar disponible como nanopartículas. Las nanopartículas pueden estar incrustadas en una matriz eléctricamente conductora (especialmente material de electrodo). Alternativa o adicionalmente, el catalizador se puede aplicar como revestimiento al material del electrodo. Catalizadores adecuados se pueden seleccionar de platino, NiMo, NiFe, FeMo, NiCoFe, un compuesto de tipo LaNi₅ indicado con MmNi_{5-x-y}Co_xAl_y, en que Mm representa una mezcla de lantánidos, sulfuro de wolframio (WS_x) o seleniuro de wolframio (WSe_x) y sulfuro de molibdeno (MoS_x).

En un ejemplo, una primera celda tiene electrodos de Fe (negativos) y una segunda celda tiene uno o más electrodos de Ni (positivos). El Ni puede ser un componente relativamente caro y puede determinar la capacidad de la batería. El Fe es relativamente económico y, por lo tanto, posiblemente se pueda dimensionar para que tenga una mayor capacidad. Por lo tanto, se puede reducir una mayor capacidad y un área que comprende un electrodo de Fe. Posteriormente, contra otro (pequeño) electrodo que comprende Fe el electrodo más grande se puede descargar y se produce H₂. Cuando se descarga, uno o más de los electrodos que comprenden Fe se pueden descargar para proporcionar H₂ y mientras tanto uno o más otros electrodos que comprenden Fe también se pueden descargar en contra del Ni con el fin de suministrar energía. En el caso de que el electrodo de Fe utilizado para la descarga (Fe_{OH}) tenga una capacidad mucho mayor que los electrodos de Ni, p. ej., 2-5 o 5-20 o incluso hasta 100 veces mayor en capacidad, se abre la posibilidad de almacenar energía en forma de Fe reducido en los electrodos de Fe_{OH} de gran capacidad y H₂O, que puede liberar hidrógeno cuando se demande. Una configuración de este tipo puede diseñarse adicionalmente para permitir la eliminación del electrolito, reemplazándolo por gas inerte tal como nitrógeno o argón. Eso será relevante para limitar la auto-descarga espontánea de los electrodos tras la reacción $Fe + 2 H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$. Cuando se requiere posteriormente hidrógeno, el electrolito se vuelve a introducir en las celdas y el Fe_{OH} puede ser descargado contra los electrodos de Fe_H para generar H₂. De esta manera, también es posible un almacenamiento de energía de mayor duración, p. ej., con duraciones de hasta 100 días. Alternativamente, los electrodos de capacidad muy grande también se pueden mantener bajo el electrolito y las grandes celdas del battolizador se pueden utilizar para generar H₂ más lentamente como resultado de esta auto-descarga. La auto-descarga se puede fomentar también administrando calor disponible (residual) a la celda. Dependiendo de los requisitos para el almacenamiento de electricidad y la conversión a hidrógeno, también se pueden disponer diferentes battolizadores juntos para proporcionar el almacenamiento y suministro de electricidad y la generación de hidrógeno y oxígeno.

En la Figura 14 se da un ejemplo de 6 diferentes battolizadores en un circuito eléctrico (números 1 a 6). Los números 1 y 2 pueden tener aquí un número n diferente de celdas en su pila de placas bipolares y, por lo tanto, un potencial de entrada y salida diferente al de los números 3-6. Aquí, por ejemplo, 1 y 2 pueden cargarse y descargarse independientemente de una fuente de tensión como se indica, y también 3-6. El cableado del circuito eléctrico es tal que el convertidor CC-CC indicado, indicado con la referencia 17, pueda ser alimentado por la salida de los números 3-6. De esta forma se puede configurar un sistema que tenga una gran carga y capacidad de generación de hidrógeno de 1 a 6 juntos, pero que también pueda seguir produciendo H₂ y O₂ en los números 1 y 2 a partir de la electricidad almacenada en los números 3-6. Una operación de este tipo puede ser importante, p. ej., para las fábricas alimentadas con energía solar que también necesitan hidrógeno y energía durante la noche. Hay muchas configuraciones de este tipo posibles con battolizadores y también con battolizadores que están configurados internamente para tener electrodos generadores de hidrógeno. La referencia n1 indica que el circuito de la izquierda incluye n1 battolizadores, aquí 2, y n2 indica que el circuito de la derecha incluye n2 battolizadores, aquí 4. Una ventaja de este sistema es la flexibilidad y el hecho de que la electrónica es simple. La relación de los electrodos, tal como la relación de electrodos de Fe/Ni, es fija. Los battolizadores utilizados en este sistema pueden ser aparatos como los que se representan esquemáticamente en las Figs. 1a-1b (y 1c y 1d).

La Fig. 15 representa esquemáticamente un sistema en el que, p. ej., también puede estar presente menos níquel. La Fig. 15 muestra esquemáticamente una configuración de placa bipolar, en la que los electrodos de Fe_H pueden activarse de forma independiente para producir H₂ más alto o no, tanto durante la carga como durante la descarga. Esta opción se basa en un principio similar al que se representa esquemáticamente en la Fig. 12B dentro de cada una de las celdas que están configuradas en serie. Los electrodos tienen una forma y conexión similares a las partes superior e inferior de las placas bipolares como en la Figura 10A, B y C. Toda la pila está configurada en una configuración de placa bipolar, pero los electrodos de Fe están separados en secciones de electrodos de Fe_{OH} y Fe_H. Durante la descarga, una parte de la corriente de descarga se puede suministrar a la serie de convertidores CC-CC que están conectados por separado a cada una de las celdas separadas y conducen una corriente entre el Fe_{OH} y el Fe_H con una diferencia de potencial entre estos electrodos de hasta 0,3 V. De esta manera se generará H₂ en los electrodos de Fe_H, mientras que también toda la pila se está descargando y suministra electricidad para alimentar otra aplicación (con el potencial indicado por la tensión nV_{celda}). La capacidad de los electrodos de Fe_{OH} es mayor que la capacidad de los electrodos de Fe_H y Ni_{OH} con el fin de ser capaz de generar más H₂, al tiempo que también descarga.

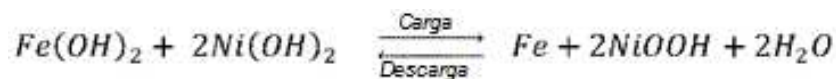
5 Cuando la capacidad de Fe_{OH} es de hasta ~ 7 veces (tal como $7 = 1 + (1,2 V/0,2 V)$) mayor que la capacidad de Ni_{OH} , la capacidad total de la batería se puede descargar, al tiempo que la corriente se convierte en hidrógeno. Cuando también se utiliza corriente de una fuente externa para suministrar un potencial de nV_{celda} , también es posible tener mayores capacidades de los electrodos de Fe_{OH} (más de 7 veces la capacidad de Ni_{OH} , hasta 50 veces) con el fin de generar más H_2 .

Los electrodos en la serie de la Fig. 15, pero opcionalmente también de otras realizaciones descritas en esta memoria, pueden ser eléctricamente flotantes.

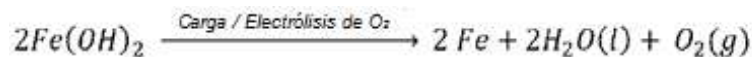
10 Los sistemas de energía renovable tienen el potencial de reemplazar los combustibles fósiles, pero inherentemente nos confrontan con el desafío principal del almacenamiento. Los combustibles fósiles, tales como el gas, el petróleo o el carbón, son fáciles de almacenar y facilitan la producción de energía. La energía renovable, por otro lado, solo está disponible cuando sopla el viento o el sol brilla, mientras que el consumo privado sigue las fluctuaciones diurnas y estacionales características. En un futuro de energía renovable es posible que se requieran anualmente cantidades similares de almacenamiento de electricidad, en baterías y en la producción de combustibles de hidrógeno, para permitir un almacenamiento de energía adecuado a corto y largo plazo. Las baterías se caracterizan por una alta eficiencia de conversión, la electricidad almacenada vuelve como electricidad, lo que las hace apropiadas para el almacenamiento de energía a corto plazo. La producción de hidrógeno se considera la mejor oportunidad para el almacenamiento de energía a largo plazo. El hidrógeno se puede almacenar directamente o se puede sintetizar para producir combustibles sintéticos. Además de ello, la producción de hidrógeno permite la 'ecologización' de los procedimientos químicos y la producción de combustibles efectivamente neutros de carbono, ya que el hidrógeno actúa como material de alimentación para procesos posteriores, tales como el proceso de Sabatier CH_4 a partir de H_2 y CO_2), de Fischer-Tropsch (alcanos a partir de CO/CO_2 y H_2) y de Haber-Bosch (NH_3 a partir de N_2 a H_2).

15 Las baterías de níquel-hierro fueron inventadas por Edison y Jungner y son conocidos por su extrema durabilidad. Las baterías convencionales de níquel-hierro adolecen de una baja eficiencia energética, se produce hidrógeno no deseado y se pierde la carga. Por lo tanto, los autores de la invención ensamblaron y diseñaron el battolizador, una batería y un electrolizador combinados. El hidrógeno es ahora un producto y no se pierde carga, lo que hace que el sistema de níquel-hierro sea energéticamente eficiente. Sin embargo, la producción de hidrógeno sigue la intermitencia renovable mientras que la industria favorece el funcionamiento continuo. Además, se requieren instalaciones de almacenamiento para amortiguar las fluctuaciones. La nueva configuración del battolizador permite la producción de hidrógeno y el almacenamiento de hidrógeno de forma controlada, características necesarias para la operación industrial continua y el almacenamiento de energía a largo plazo. La nueva configuración del battolizador se muestra en la Fig. 16c.

20 La nueva configuración de battolizador consiste en un electrodo de "Níquel" positivo y dos electrodos de "Hierro" negativos, uno para el almacenamiento y otro para la producción de hidrógeno. El electrodo de níquel utiliza el par níquel-hidróxido ($Ni(OH)_2$)/níquel-oxihidróxido ($NiOOH$) y los electrodos de "almacenamiento" de hierro el par hierro-hidróxido ($Fe(OH)_2$)/hierro (Fe). Solo un electrodo de "almacenamiento de hierro" participa en el funcionamiento de la batería, mientras que el "electrodo de hierro adicional" se mantiene bajo potencial anódico controlando la tasa de producción de hidrógeno. El hierro es, por lo tanto, el catalizador de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) activo. La aplicación de un electrodo de hierro para el HER no es una necesidad, otros catalizadores de HER más eficientes podrían servir para este propósito, lo que podría aumentar la eficiencia. La reacción global para el funcionamiento de la batería viene dada por:



25 En el estado descargado, un átomo de hierro almacena dos iones hidroxilo (OH^-) y un átomo de níquel almacena un protón. Tras la carga, se libera agua y se forman los catalizadores para el HER (Fe) y la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER, $NiOOH$). El electrodo positivo es habitualmente el electrodo limitante y la estequiometría define la relación para níquel a hierro como dos para las baterías de níquel-hierro. Ciertamente, el hierro es más abundante y de menor precio que el níquel. Sobredimensionar la capacidad del electrodo de hierro provoca que al insertar la carga se forme $NiOOH$, yendo solo con el desprendimiento de oxígeno cuando se alcanza la capacidad de almacenamiento para el electrodo de níquel, mientras que en el electrodo de hierro el $Fe(OH)_2$ aún se reduce a hierro (Fe). Tiene lugar la siguiente reacción:



30 La adición al sistema de un tercer electrodo para la producción de hidrógeno permite la producción controlada de hidrógeno. Mientras se produce hidrógeno en este electrodo, el electrodo de almacenamiento de hierro "superdimensionado" se descarga:



El desprendimiento de hidrógeno y el desprendimiento de oxígeno están desacoplados, el hidrógeno se almacena en el electrodo de hierro "superdimensionado" junto con el agua del electrolito. Además, se puede producir hidrógeno, incluso cuando se descarga la batería. Por lo tanto, el electrodo de hierro "superdimensionado" proporciona el almacenamiento de electricidad e hidrógeno. Una configuración equivalente con un electrodo de níquel "superdimensionado" y un electrodo de desprendimiento de oxígeno adicional es factible para controlar la producción de oxígeno.

La configuración del battolizador permite el almacenamiento de energía eléctrica y la electrólisis. La nueva configuración con esta configuración específica que consiste en los electrodos de almacenamiento y de electrólisis en el sitio de hidrógeno permite la producción de hidrógeno y el almacenamiento de hidrógeno controlados. El electrodo de almacenamiento siempre producirá una determinada cantidad de hidrógeno al insertar la carga. La fracción de electrones que contribuye en la producción de hidrógeno aumenta al aumentar el estado de carga del electrodo y la tasa de carga. No se liberará hidrógeno tras la descarga.

Por lo tanto, con referencia al sistema de batería en el que una batería puede ser cargada (véase la Fig. 16a) o puede tener lugar la electrólisis (Fig. 16b), se añade un tercer electrodo a la configuración existente. Este electrodo está conectado al "electrodo de almacenamiento" como un electrodo de "almacenamiento de hierro". El nuevo electrodo y el electrodo de almacenamiento pueden ubicarse uno al lado del otro y someterse al electrolito. El circuito externo permite que el electrodo de almacenamiento de hierro se descargue y se produzca hidrógeno en el electrodo de electrólisis. Al hacerlo, es posible almacenar hidrógeno en el sistema. Tiene lugar la siguiente reacción: Electrodo de almacenamiento de hierro (descarga): $(Fe + 2 OH^-) \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e^-$; electrodo de electrólisis (carga): $2 H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2 OH^-$; total: $Fe + 2 H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$; Por lo tanto, en realizaciones, el electrodo de almacenamiento de hierro no solo se utiliza como "electrodo de la batería", sino también como electrodo para el almacenamiento de hidrógeno. En general, el sistema está equilibrado. Esto significa que el agua se disocia. El O_2 se desprende inmediatamente cuando el electrodo de níquel está completamente cargado. Sin embargo, en este momento, la carga sigue siendo continua en el electrodo de almacenamiento de hierro, el hidrógeno se libera cuando es necesario. Tiene lugar la disociación estequiométrica global del agua. ($2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$).

Por lo tanto, mientras que en un electrolizador normal estos gases se producen cuando la carga está circulando a través del sistema, en la o las configuraciones actualmente propuestas, primero pueden cargarse los electrodos de la batería. Cuando los electrodos están completamente cargados, se desprenden oxígeno e hidrógeno. El tercer electrodo permite que el electrodo de hierro pueda ser "superdimensionado" con respecto al electrodo de níquel. El tercer electrodo permite utilizar esta capacidad extra para almacenar hidrógeno en el electrodo de hierro superdimensionado y liberarlo cuando se desee en el electrodo de electrólisis. Sin el tercer electrodo, el superdimensionamiento no sería (muy) útil, porque el hidrógeno almacenado no se puede recuperar. Sin un tercer electrodo, solo se puede recuperar electricidad y la capacidad se limita a la menor capacidad de los electrodos existentes. Solo el electrodo de electrólisis permite la utilización del hidrógeno almacenado en el electrodo superdimensionado. El concepto total facilita el almacenamiento y la producción de hidrógeno. Hasta ahora, la configuración se testa con un electrodo de hierro como electrodo de electrólisis. Pero este electrodo se puede intercambiar con otro electrodo más eficiente para el desprendimiento de hidrógeno para aumentar la eficiencia global.

En la Fig. 16a, la referencia BC indica carga de la batería; la referencia E en la Fig. 16b indica electrólisis. A modo de ejemplo, en las Figs. 16a-16b, el electrodo izquierdo puede ser un electrodo basado en níquel; el electrodo correcto puede ser un electrodo basado en hierro. Este electrodo a base de hierro puede estar superdimensionado, es decir, este electrodo puede tener un área de superficie mucho mayor que el electrodo de níquel. En la Fig. 16c, el electrodo adicional ("electrodo adicional" o "tercer electrodo") a la derecha, en que se forma H_2 , también puede ser un electrodo a base de hierro.

Por lo tanto, la invención puede puentear la generación de electricidad renovable intermitente y el almacenamiento de energía eficiente.

Obsérvese que los signos de tensión (-|+) en esta memoria solo se muestran para indicar la presencia de un elemento eléctrico que puede imponer una diferencia de tensión, independientemente del signo de esta diferencia de tensión. Una flecha a través de dicho signo enfatiza la posibilidad de que dicho elemento eléctrico pueda imponer diferentes diferencias de tensión (tal como una diferencia de tensión variable) (independientemente del signo de dicha diferencia).

El término "sustancialmente" en esta memoria, tal como en "consiste sustancialmente", se entenderá por la persona experta en la técnica. El término "sustancialmente" también puede incluir realizaciones con "enteramente", "completamente", "todo", etc. Por lo tanto, en realizaciones, el adjetivo sustancialmente también puede eliminarse. En los casos en los que sea aplicable, el término "sustancialmente" también puede referirse al 90% o más, tal como el 95% o más, especialmente el 99% o más, incluso más especialmente el 99,5% o más, incluyendo el 100%. El término "comprende" incluye también realizaciones en las que el término "comprende" significa "consiste en". El término "y/o"

se refiere especialmente a uno o más de los elementos arriba mencionados y después de "y/o". Por ejemplo, una expresión "elemento 1 y/o elemento 2" y expresiones similares pueden referirse a uno o más de los elementos 1 y 2. La expresión "que comprende" puede referirse en una realización a "que consiste en" pero en otra realización también puede referirse a "que contiene al menos las especies definidas y opcionalmente una o más especies distintas".

5 Además, los términos primero, segundo, tercero y similares en la descripción y en las reivindicaciones se utilizan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico. Debe entenderse que los términos así utilizados son intercambiables en circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas en esta memoria pueden funcionar en otras secuencias que las descritas o ilustradas en esta memoria.

10 Los dispositivos de esta memoria se describen, entre otros, durante el funcionamiento. Como resultará evidente para una persona experta en la técnica, la invención no se limita a métodos de funcionamiento o dispositivos en funcionamiento.

15 Se debe señalar que las realizaciones arriba mencionadas ilustran más que limitan la invención, y que los expertos en la técnica serán capaces de diseñar muchas realizaciones alternativas sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas. En las reivindicaciones, cualquiera de los signos de referencia escritos entre paréntesis no se interpretará como una limitación de la reivindicación. El uso del verbo "comprender" y sus conjugaciones no excluye la presencia de elementos o etapas distintos a los indicados en una reivindicación. El artículo "un" o "una" que precede a un elemento no excluye la presencia de una pluralidad de elementos de este tipo. La invención puede implementarse mediante hardware que comprenda varios elementos diferenciados y mediante un ordenador adecuadamente programado. En la reivindicación del dispositivo que enumera varios medios, varios de estos medios pueden estar realizados por un mismo elemento de hardware. El mero hecho de que se mencionen determinadas medidas en reivindicaciones dependientes diferentes entre sí no indica que una combinación de estas medidas no pueda utilizarse ventajosamente.

20 La invención se aplica, además, a un dispositivo que comprende una o más de los rasgos caracterizantes descritos en la descripción y/o mostrados en los dibujos adjuntos. La invención se refiere, además, a un método o procedimiento que comprende una o más de los rasgos caracterizantes descritos en la descripción y/o mostrados en los dibujos adjuntos.

25 Los diversos aspectos comentados en esta patente se pueden combinar con el fin de proporcionar ventajas adicionales. Además, la persona experta en la técnica comprenderá que se pueden combinar realizaciones y que también se pueden combinar más de dos realizaciones. Además, algunas de las características pueden formar la base para una o más aplicaciones divisionales. La invención está definida por las reivindicaciones adjuntas.

30

REIVINDICACIONES

1. Un aparato de energía (1), comprendiendo el aparato de energía (1) una o más unidades funcionales (2), comprendiendo cada una de las unidades funcionales (2):
- 5 - una primera celda (100), que comprende uno o más primeros electrodos (120) de la celda y una o más primeras aberturas (110) de la celda para un primer líquido acuoso (11) de la celda y para un primer gas (12) de la celda;
 - una segunda celda (200), que comprende uno o más segundos electrodos (220) de la celda y una o más segundas aberturas (210) de la celda para un segundo líquido acuoso (21) de la celda y para un segundo gas (22) de la celda;
 - 10 - un separador (30), en donde la primera celda (100) y la segunda celda (200) comparten el separador (30), en donde el separador está configurado para bloquear el transporte de uno o más de O₂ y H₂ desde una celda a otra, al tiempo que tiene permeabilidad para al menos uno o más de iones hidróxido (OH⁻), sodio monovalente (Na⁺), litio monovalente (Li⁺) y potasio monovalente (K⁺);
- 15 caracterizado por que el aparato de energía (1) comprende uno o más de (a) al menos dos o más primeros electrodos (120) de la celda y (b) al menos dos o más segundos electrodos (220) de la celda, en donde el aparato de energía (1) comprende, además, un elemento eléctrico (7) configurado para aplicar una o más de (a) una o más diferencias de potencial entre dos o más primeros electrodos (120) de la celda y (b) una o más diferencias de potencial entre dos o más segundos electrodos (220) de la celda, en donde los primeros electrodos (120) de la celda de un primer subconjunto (1211) de uno o más primeros electrodos (120) de la celda comprenden electrodos basados en hierro, y en donde uno o más segundos electrodos (220) de la celda comprenden electrodos basados en níquel.
2. El aparato de energía (1) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende al menos una unidad funcional (2) que comprende dos o más primeros electrodos (120) de la celda, y en donde dicho elemento eléctrico (7) está configurado para aplicar una diferencia de potencial entre el primer subconjunto (1211) de uno o más primeros electrodos (120) de la celda y un segundo subconjunto (1212) de uno o más primeros electrodos (120) de la celda, en donde los primeros electrodos (120) de la celda del primer subconjunto (1211) comprenden electrodos basados en hierro, y en donde los primeros electrodos (120) de la celda del segundo subconjunto (1212) comprenden electrodos basados en hierro o electrodos generadores de gas hidrógeno (1210).
- 25 3. El aparato de energía (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos una unidad funcional (2) que comprende dos o más primeros electrodos (120) de la celda y uno o más segundos electrodos (220) de la celda.
- 30 4. El aparato de energía (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos dos unidades funcionales (2), en donde un primer electrodo (120) de una primera unidad funcional (2) y un segundo electrodo (220) de una segunda unidad funcional están separados entre sí por una placa bipolar (4), en donde la placa bipolar (4) es eléctricamente conductora, en donde la placa bipolar (4) comprende al menos dos secciones de placa bipolar (1041,1042) que están configuradas separadas eléctricamente entre sí, en donde uno o más primeros electrodos (120) de la celda están asociados con una primera sección de placa bipolar (1041), en donde uno o más primeros electrodos (120) de la celda están asociados con una segunda sección de placa bipolar (1042), en donde uno o más segundos electrodos (220) de la celda están asociados con dicha primera sección de placa bipolar (1041) y en donde uno o más segundos electrodos (220) de la celda están asociados con dicha segunda sección de placa bipolar (1042).
- 35 40 5. El aparato de energía (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-3, que comprende la primera celda (100), la segunda celda (200) y una celda adicional, que comprende un primer electrodo adicional (120) para proporcionar los dos o más primeros electrodos (120) de la celda, o un segundo electrodo adicional (220) para proporcionar los dos o más segundos electrodos (220) de la celda.
- 45 6. El aparato de energía (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho elemento eléctrico (7) comprende un suministro de tensión variable, en donde al menos una unidad funcional (2) comprende:
- 50 - una primera celda (100), que comprende una pluralidad de primeros electrodos (120) de la celda y una o más primeras aberturas (110) de la celda para dicho primer líquido acuoso (11) de la celda y para dicho primer gas (12) de la celda, en donde la pluralidad de primeros electrodos (120) comprenden electrodos basados en hierro, en donde la pluralidad de primeros electrodos de la celda comprende el primer subconjunto (1211) de los primeros electrodos (120) de la celda y un segundo subconjunto (1212) de los primeros electrodos (120) de la celda;
 - una segunda celda (200), que comprende dicho segundo electrodo (220) de la celda y una o más segundas aberturas (210) de la celda para dicho segundo líquido acuoso (21) de la celda y para dicho segundo gas (22) de la celda;
 - 55 - dicho separador (30), en donde la primera celda (100) y la segunda celda (200) comparten el separador (30), en donde el separador está configurado para bloquear el transporte de uno o más de O₂ y H₂ desde una celda a otra, al tiempo que tiene permeabilidad para al menos uno o más iones hidróxido (OH⁻), sodio monovalente (Na⁺), litio monovalente (Li⁺) y potasio monovalente (K⁺);

- una primera conexión eléctrica (1251) en conexión eléctrica con el primer subconjunto (1211) de los primeros electrodos (120) de la celda, una segunda conexión eléctrica (1252) en conexión eléctrica con el segundo subconjunto (1212) de los primeros electrodos (120) de la celda y una tercera conexión eléctrica (52) en conexión eléctrica con el segundo electrodo (220) de la celda; y
- 5 - un elemento conector (1510), que comprende dicho elemento eléctrico (7), conmutable en una primera configuración, en donde los primeros electrodos (120) del primer subconjunto (1211) y los primeros electrodos (120) del segundo subconjunto (1212) están cortocircuitados, y una segunda configuración, en donde pueden existir diferentes diferencias de tensión y/o pueden fluir diferentes corrientes eléctricas entre (a) el segundo electrodo (220) y los primeros electrodos (120) del primer subconjunto (1211) y (b) el segundo electrodo (220) y los primeros electrodos (120) del segundo subconjunto (1212).

7. El aparato de energía (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-5, que comprende, además, una fuente de energía, configurada para generar una diferencia de tensión y/o una corriente diferente entre (a) el segundo electrodo (220) y los primeros electrodos (120) del primer subconjunto (1211) y (b) el segundo electrodo (220) y los primeros electrodos (120) del segundo subconjunto (1212) en la segunda configuración, en donde dicho elemento eléctrico (7) comprende un suministro de tensión variable.

8. El aparato de energía (1) de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el primer electrodo (120) tiene una primera capacidad y en donde el segundo electrodo (220) tiene una segunda capacidad, en donde la segunda capacidad es menos del 90% de la primera capacidad, preferiblemente en donde el segundo electrodo (220) tiene una segunda capacidad de electrodo (Ah2), y en donde la pluralidad de primeros electrodos (120) tiene una capacidad integrada del primer subconjunto de electrodos (Ah11) de todos los primeros electrodos (120) dentro del primer subconjunto (1211) y una capacidad integrada del segundo subconjunto de electrodos (Ah12) de todos los primeros electrodos (120) dentro del segundo subconjunto (1212), en donde $Ah11/Ah2 \geq 2$, en donde $Ah11/Ah12 \geq 1$ y $Ah11 + Ah12 > A2$.

9. El aparato de energía (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aparato de energía (1) comprende además uno o más de:

- una primera conexión eléctrica (51) en conexión eléctrica con el primer electrodo (120) de la celda, y una segunda conexión eléctrica (52) en conexión eléctrica con el segundo electrodo (220) de la celda;
- un sistema de control (60) del líquido acuoso, configurado para controlar la introducción de uno o más del primer líquido acuoso (11) de la celda y el segundo líquido acuoso (21) de la celda en la unidad funcional (2);
- un sistema de almacenamiento (70) configurado para almacenar uno o más del primer gas (12) de la celda y el segundo gas (22) de la celda fuera de dicha unidad funcional (2);
- un sistema de presión (300) configurado para controlar uno o más de (a) la presión del primer gas (12) de la celda en la unidad funcional (2), (b) la presión del primer gas (12) de la celda en el sistema de almacenamiento (70), (c) la presión del segundo gas (22) de la celda en la unidad funcional (2) y (d) la presión del segundo gas (22) de la celda en el sistema de almacenamiento (70).

10. El aparato de energía (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-7, en donde el aparato de energía (1) comprende, además:

- una primera conexión eléctrica (51) en conexión eléctrica con el primer electrodo (120) de la celda, y una segunda conexión eléctrica (52) en conexión eléctrica con el segundo electrodo (220) de la celda;
- un sistema de control (60) del líquido acuoso configurado para controlar la introducción de uno o más del primer líquido acuoso (11) de la celda y el segundo líquido acuoso (21) de celda en la unidad funcional (2);
- un sistema de almacenamiento (70) configurado para almacenar uno o más del primer gas (12) de la celda y el segundo gas (22) de la celda fuera de dicha unidad funcional (2);
- un sistema de presión (300) configurado para controlar uno o más de (a) la presión del primer gas (12) de la celda en la unidad funcional (2), (b) la presión del primer gas (12) de la celda en el sistema de almacenamiento (70), (c) la presión del segundo gas (22) de la celda en la unidad funcional (2) y (d) la presión del segundo gas (22) de la celda en el sistema de almacenamiento (70);
- una unidad de control de carga (400) configurada para recibir energía eléctrica de una fuente de energía eléctrica externa y configurada para proporcionar dicha energía eléctrica a dicha unidad funcional (2) durante al menos parte de un tiempo de carga con una diferencia de potencial entre el primer electrodo (120) de la celda y el segundo electrodo (220) de la celda de más de 1,37 voltios;
- una primera unidad de conector (510) para acoplar funcionalmente a un receptor a ser alimentado eléctricamente y la conexión eléctrica (51, 52), y una segunda unidad de conector (520) para conectar funcionalmente un dispositivo a proporcionar con uno o más del primer gas (12) de la celda y el segundo gas (22) de la celda con dicho sistema de almacenamiento (70); y
- un sistema de control (80) configurado para controlar el sistema de control (60) del líquido acuoso, el sistema de almacenamiento (70), el sistema de presión (300) y la unidad de control de carga (400).

11. Un sistema de energía (5), que comprende el aparato de energía (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes y una fuente de energía externa (910).

12. Un método para almacenar energía eléctrica y uno o más de hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) con el aparato de energía (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-11, comprendiendo el método:

- 5 proporcionar el primer líquido acuoso (11) de la celda, el segundo líquido acuoso (21) de la celda y energía eléctrica desde una fuente de energía externa (910) a la unidad funcional (2), proporcionando con ello una unidad funcional (2) cargada eléctricamente y uno o más de hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) almacenados en dicho sistema de almacenamiento (70), en el que durante al menos parte de un tiempo de carga la unidad funcional se carga a una diferencia de potencial entre el primer electrodo (120) de la celda y el segundo electrodo (220) de la celda de más de 1,37 V.
- 10 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que durante al menos parte de un tiempo de carga se selecciona una diferencia de potencial entre el primer electrodo (120) de la celda y el segundo electrodo (220) de la celda en el intervalo de 1,6 a 2,0 V, que comprende, además, mantener una primera presión en la primera celda (100) y una segunda presión en la segunda celda (200) a una presión de al menos 30 bares.
- 15 14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 12-13, que comprende, además, descargar simultáneamente el aparato de energía (1) y generar hidrógeno (H₂), aplicando una o más de (a) una o más diferencias de potencial entre dos o más primeros electrodos (120) de la celda y (b) una o más diferencias de potencial entre dos o más segundos electrodos (220) de la celda, que comprende aplicar una diferencia de potencial seleccionada del intervalo de 0,001-0,5 V entre al menos dos primeros electrodos (120) de la celda en una primera celda (100), que comprende preferiblemente aplicar una diferencia de potencial entre un primer subconjunto (1211) de uno o más primeros electrodos (120) de la celda y un segundo subconjunto (1212) de uno o más primeros electrodos (120) de la celda, en el que dicha diferencia de potencial se selecciona del intervalo de 0,001-0,5 V.
- 20 15. Uso de un aparato de energía (1) con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-10 o el sistema de energía (5) de acuerdo con la reivindicación 11, para proporcionar uno o más de energía eléctrica, hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) a un receptor, preferiblemente generando simultáneamente hidrógeno (H₂) y proporcionando o almacenando energía eléctrica, y preferiblemente proporcionando uno o más de energía eléctrica, hidrógeno (H₂) a un vehículo motorizado que comprende un motor que deriva su energía de propulsión de uno o más de una fuente de hidrógeno y una fuente de energía eléctrica, en donde el dispositivo (930) está compuesto por un objeto industrial
- 25 (940) que está configurado para utilizar uno o más de energía eléctrica, hidrógeno y oxígeno.

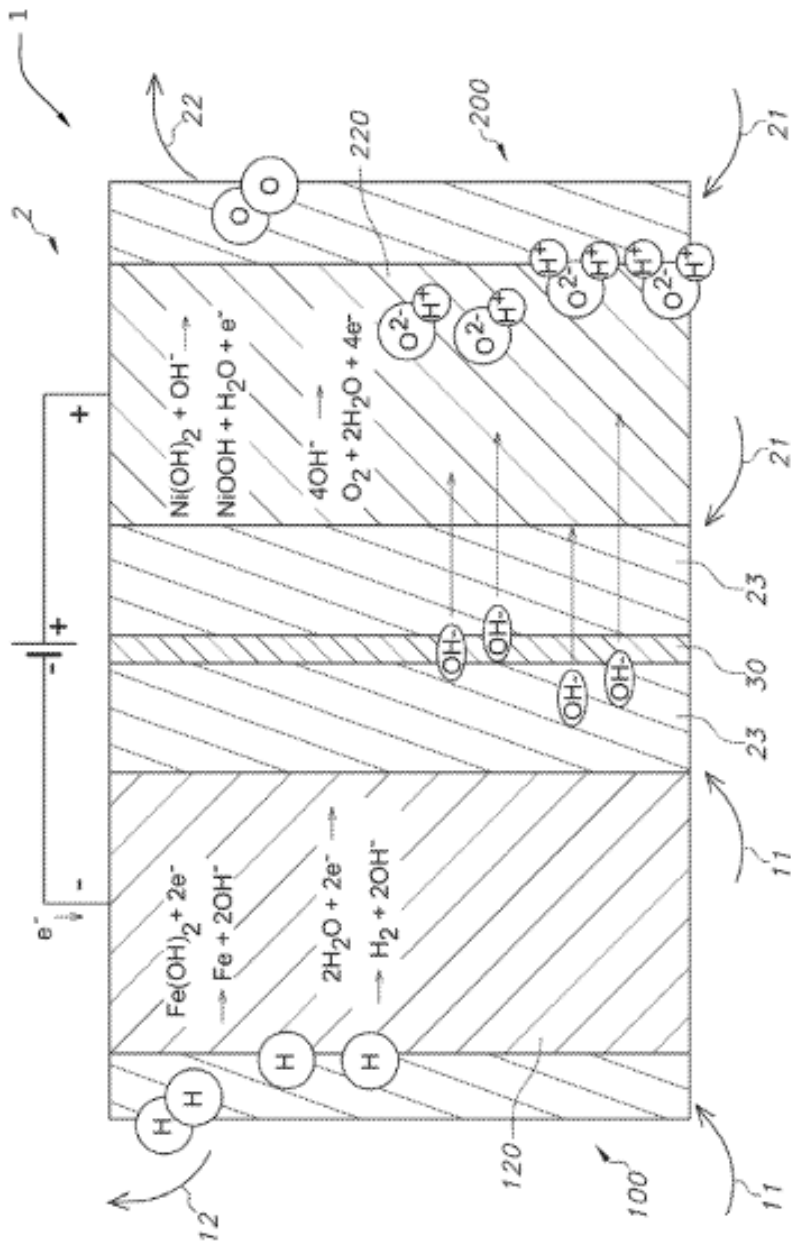


FIG. 1A

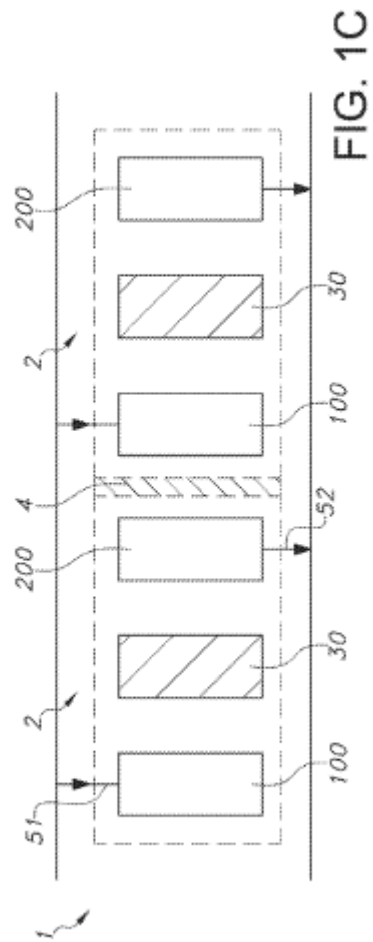


FIG. 1C

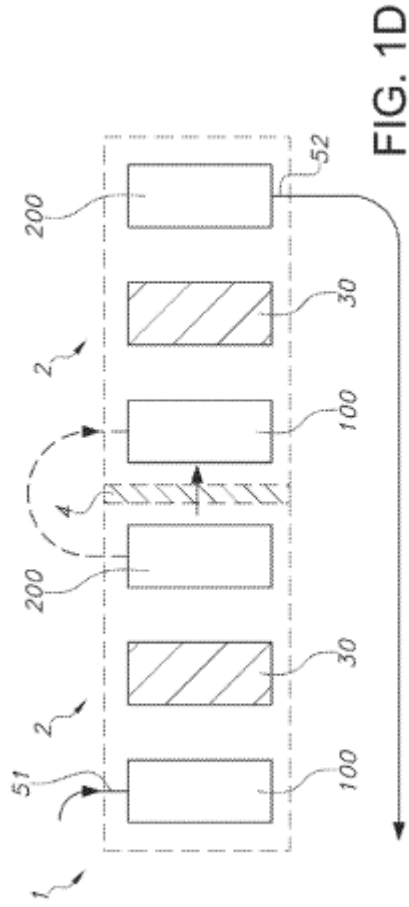


FIG. 1D

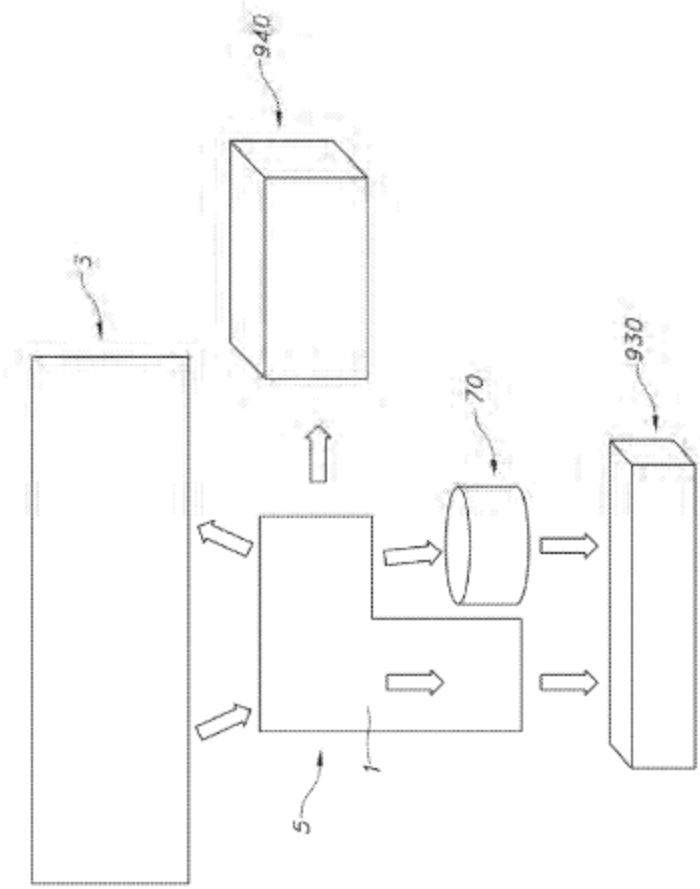


FIG. 1E

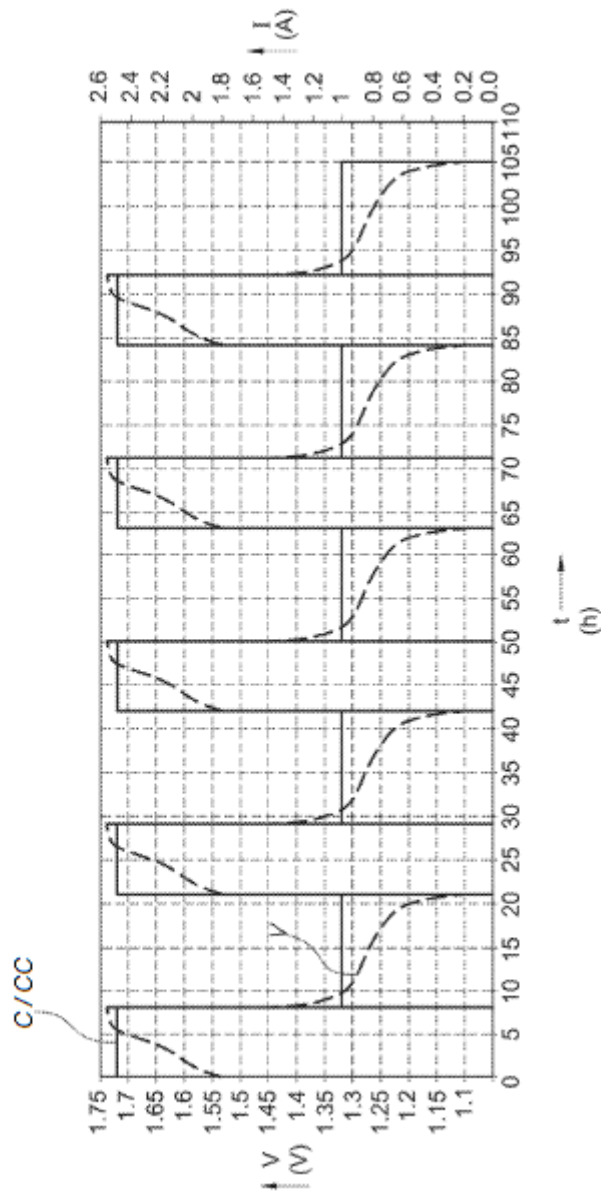


FIG. 2A

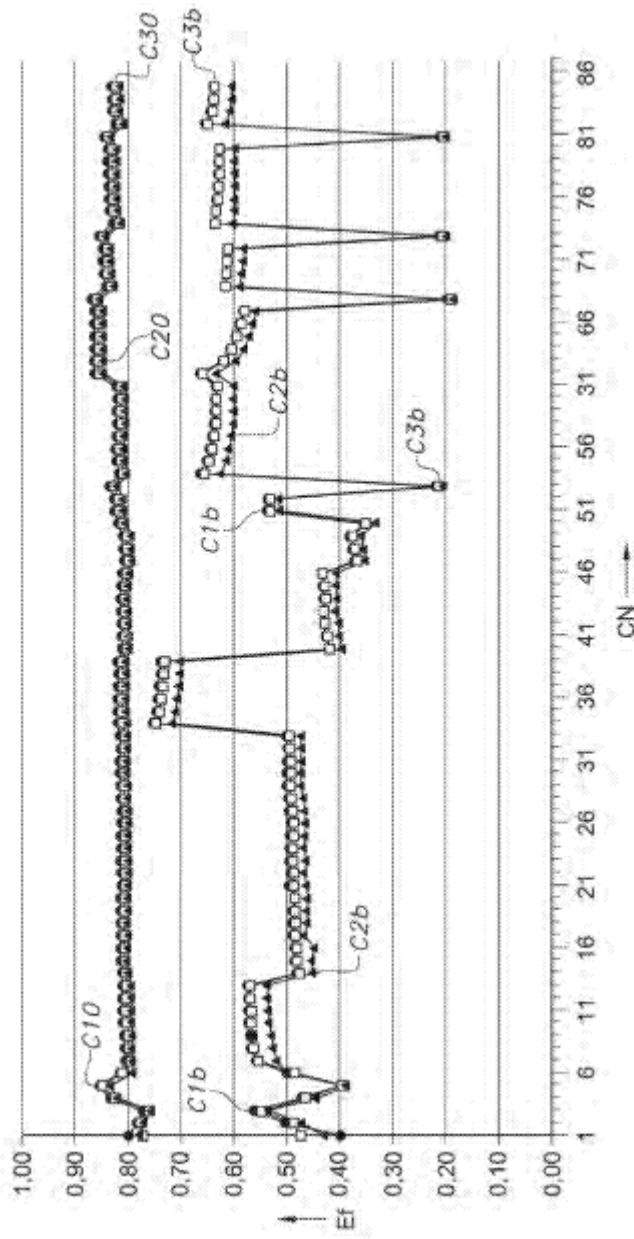


FIG. 2B

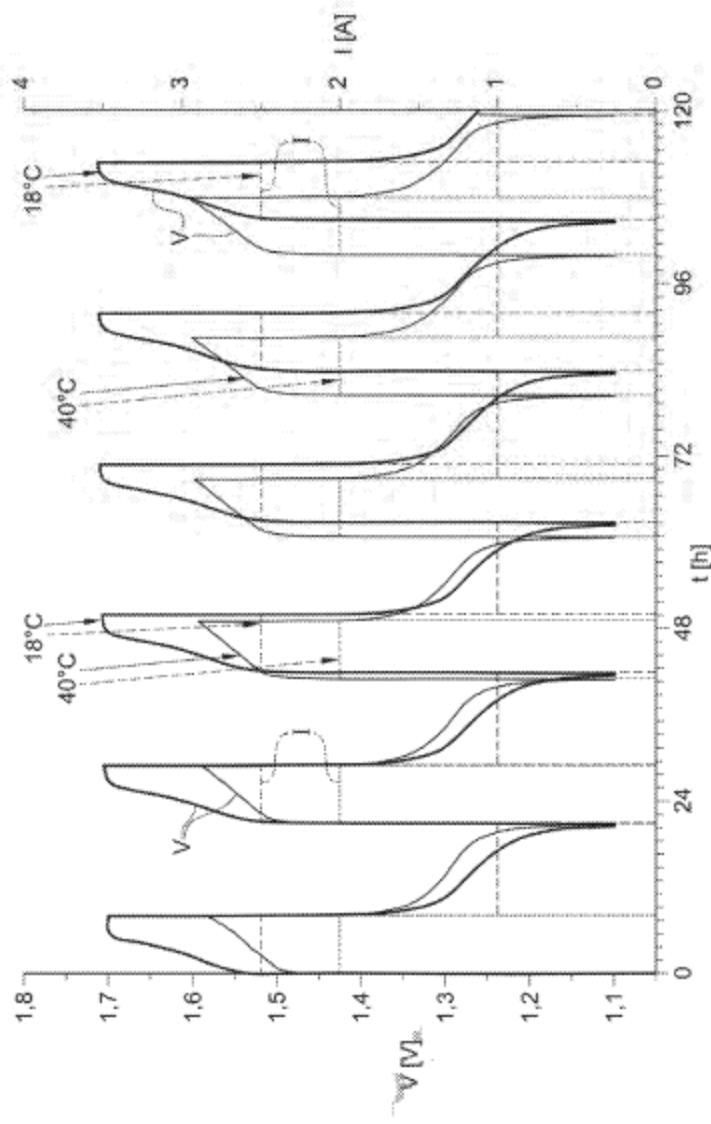


FIG. 3A

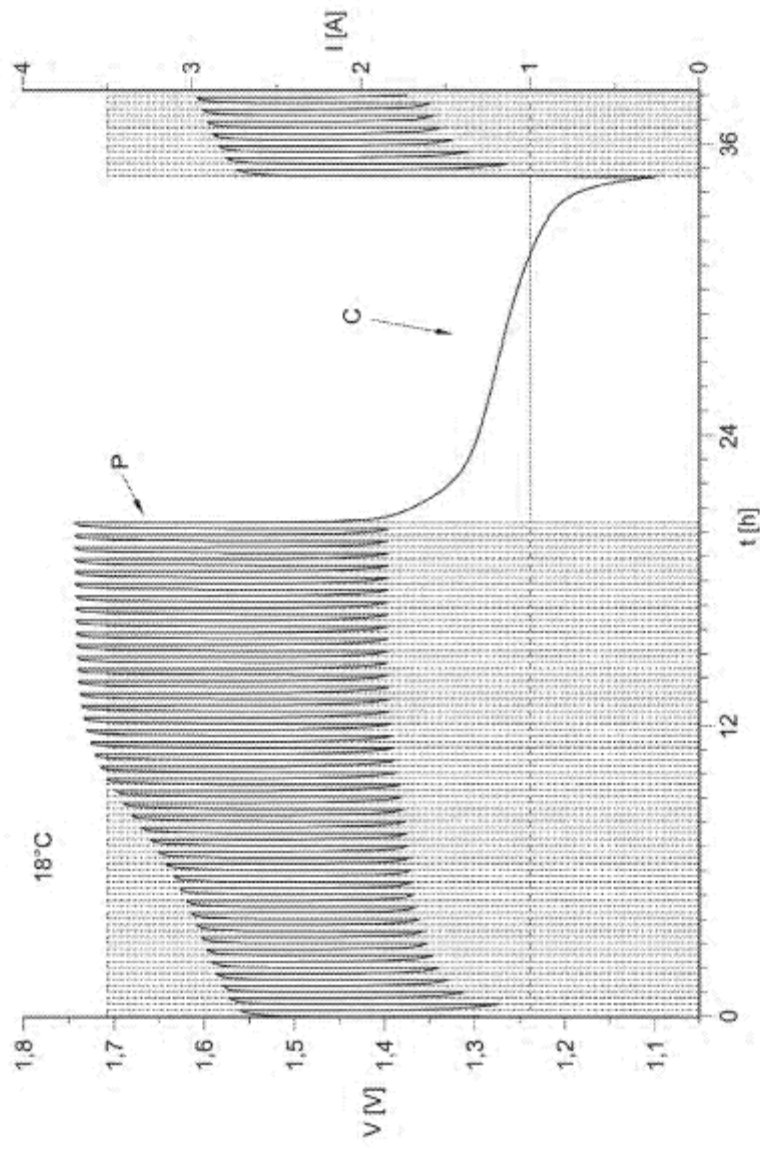


FIG. 3B

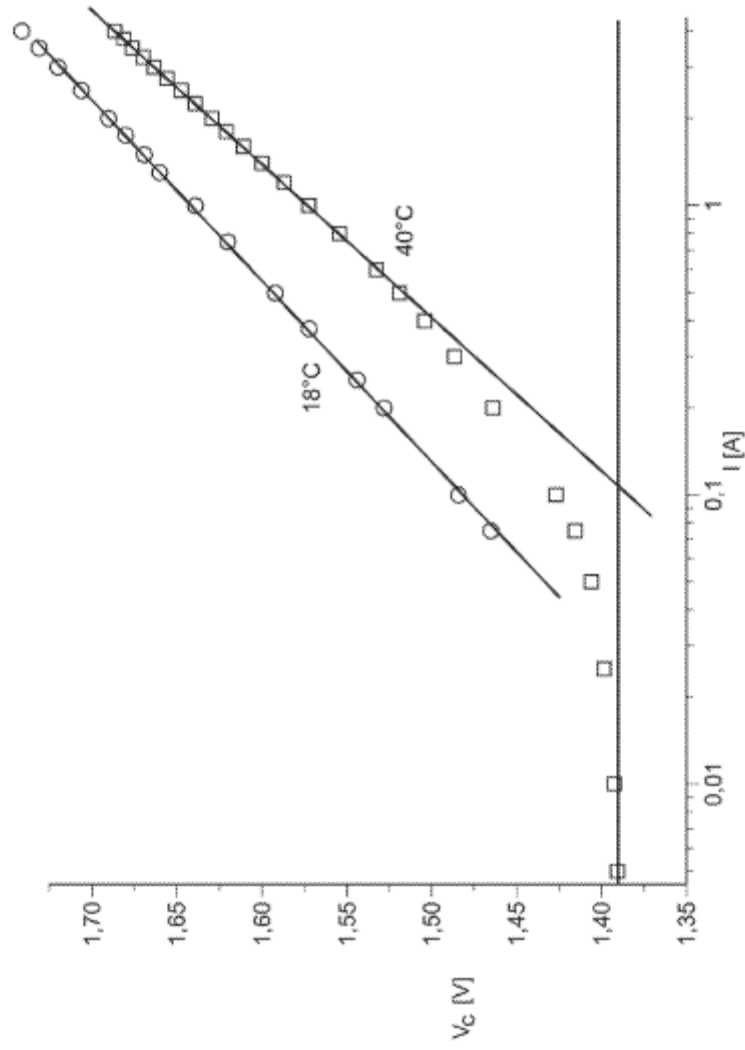


FIG. 3C

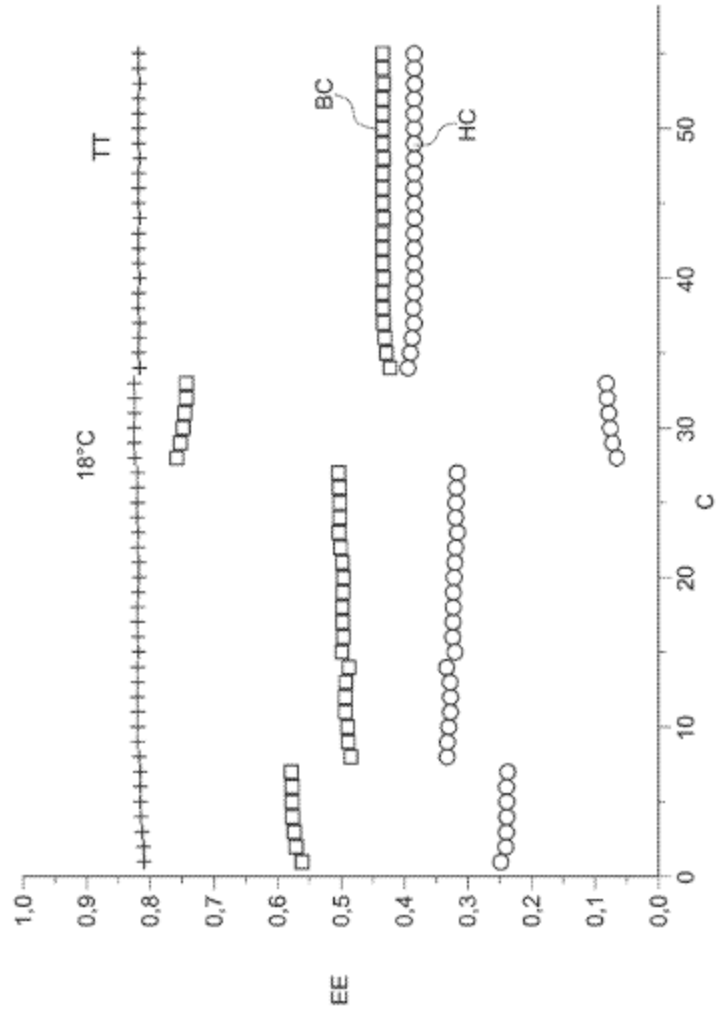


FIG. 3D

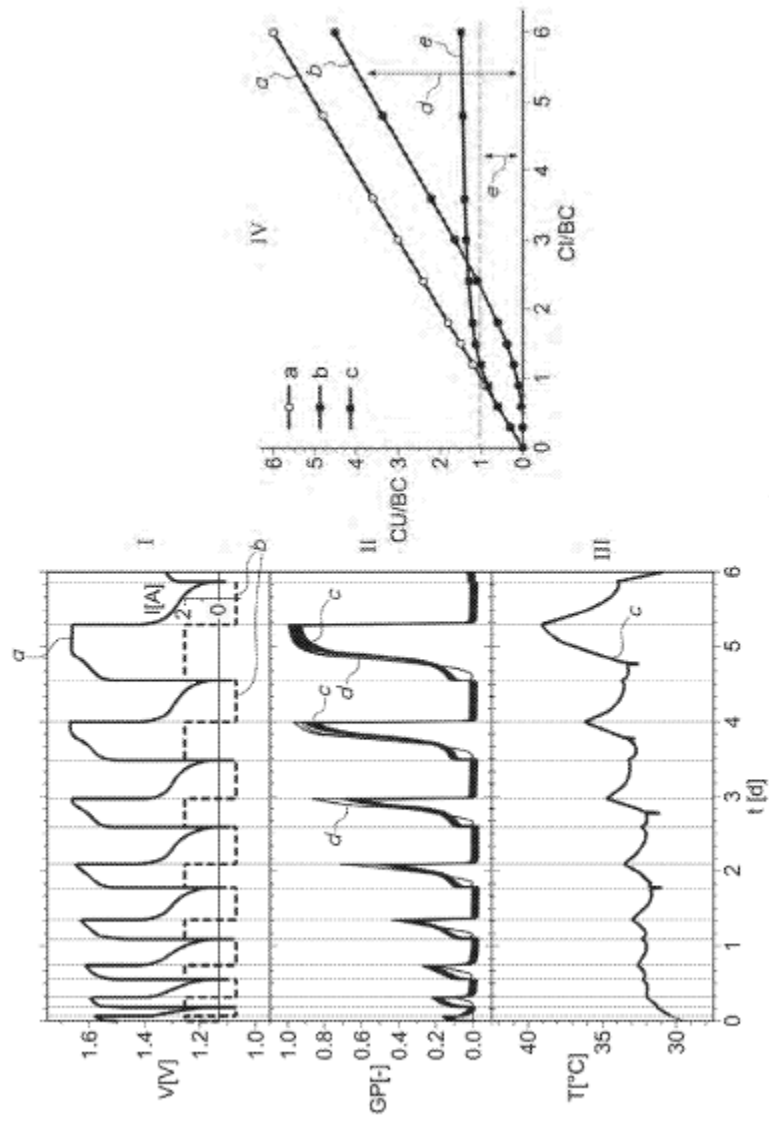


FIG. 4

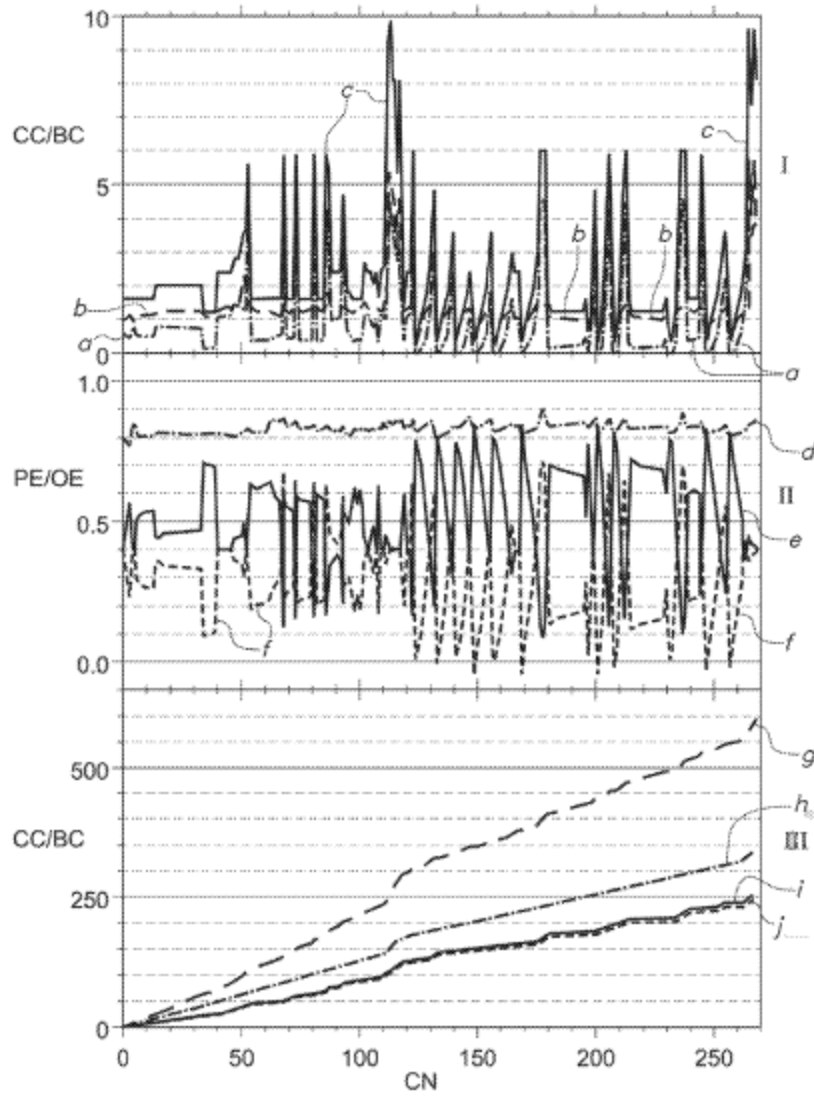


FIG. 5

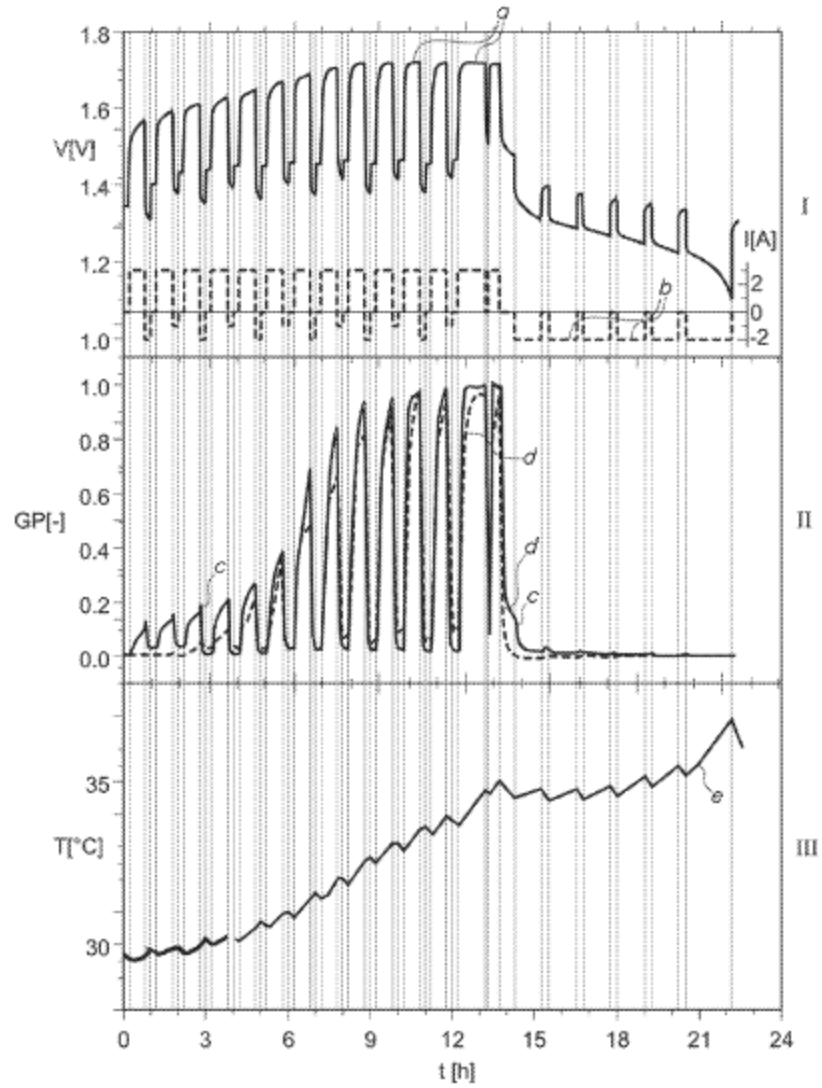


FIG. 6A

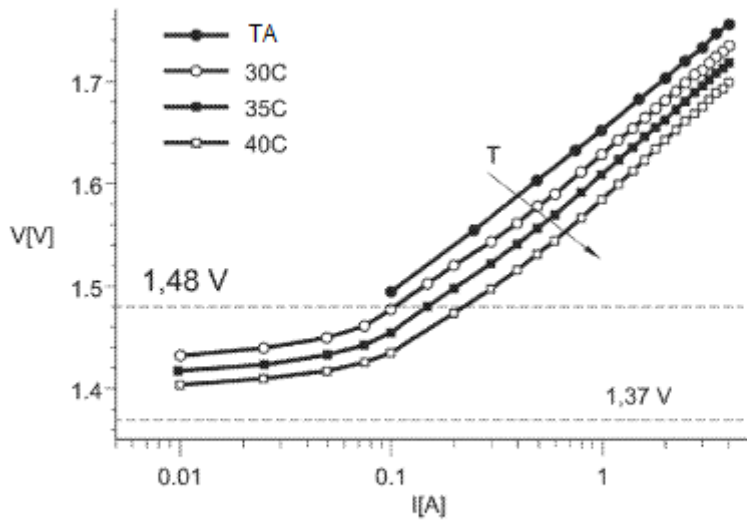


FIG. 6B

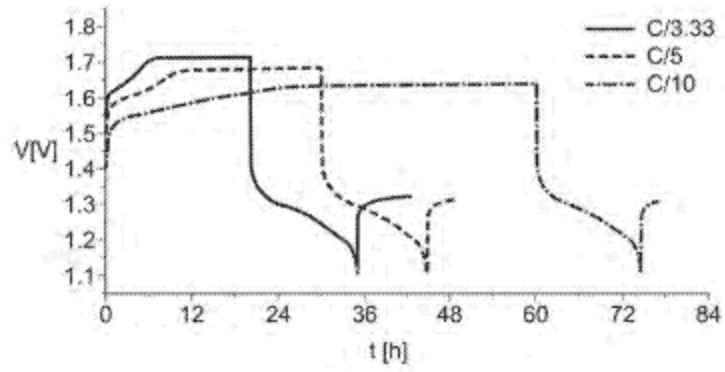


FIG. 7A

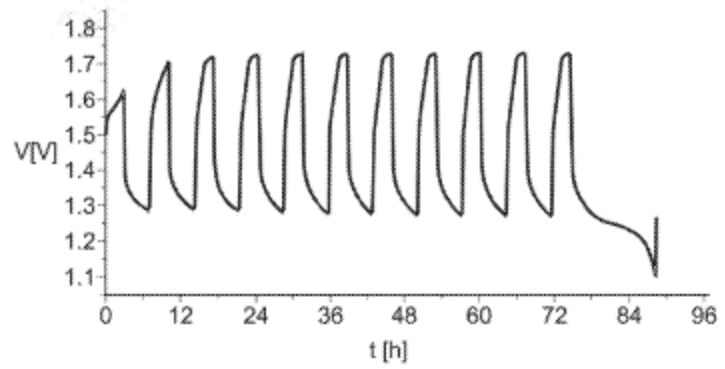
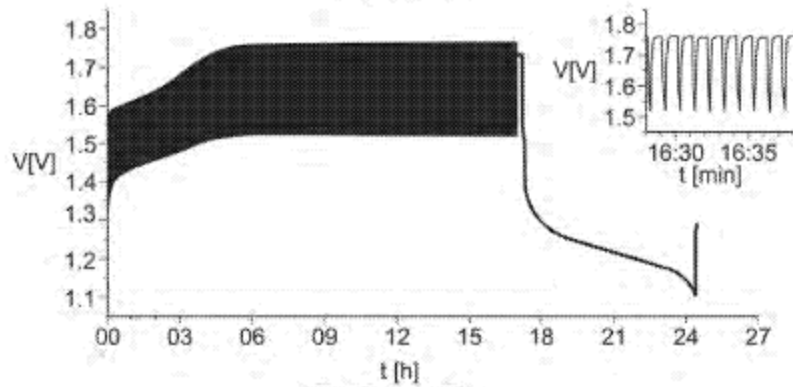
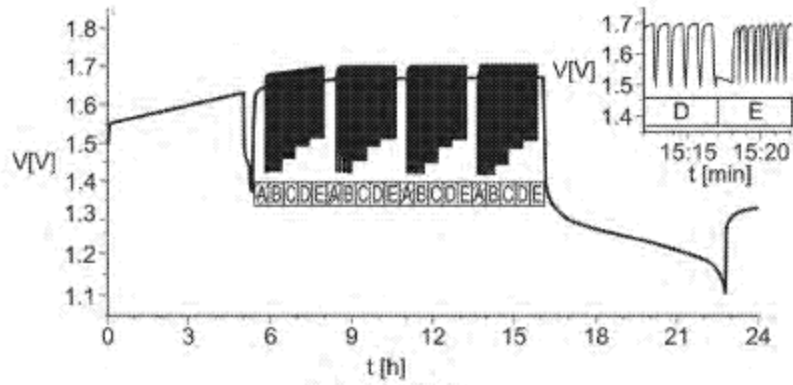


FIG. 7B



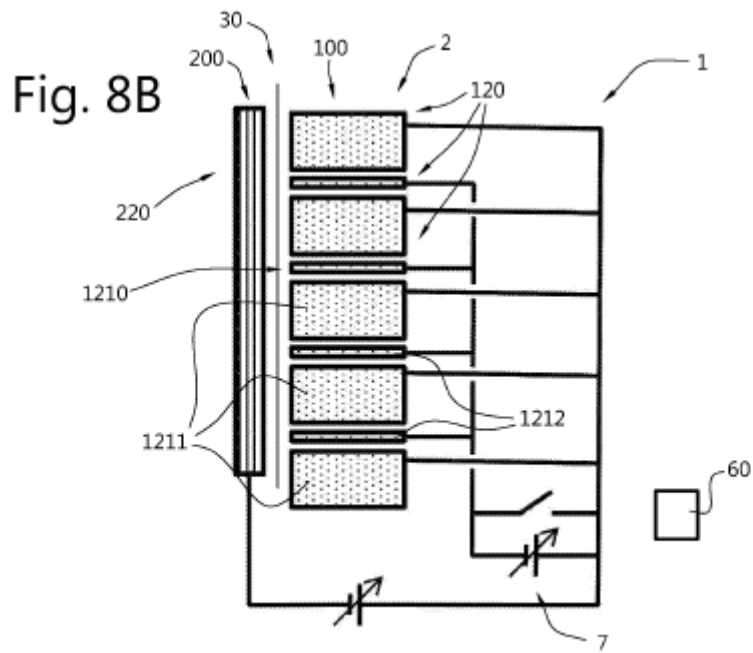
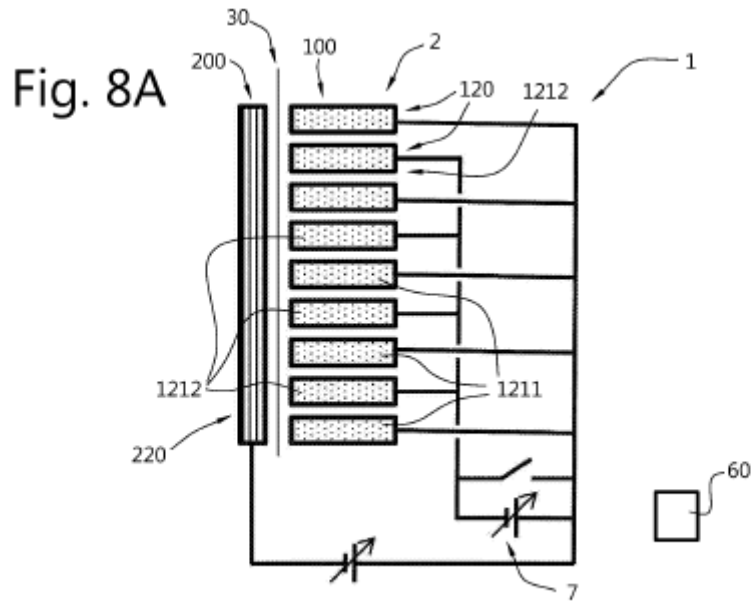


Fig. 8C

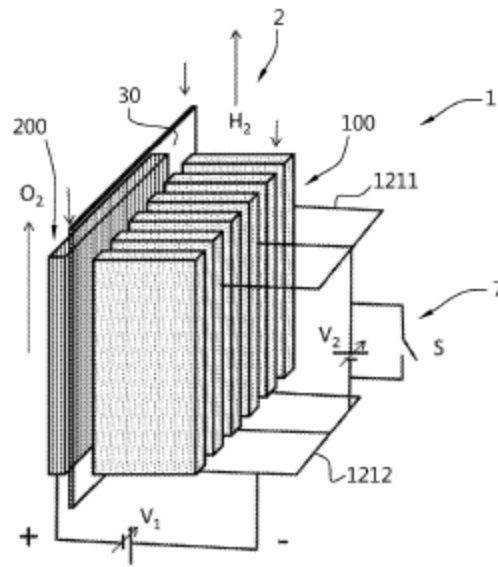
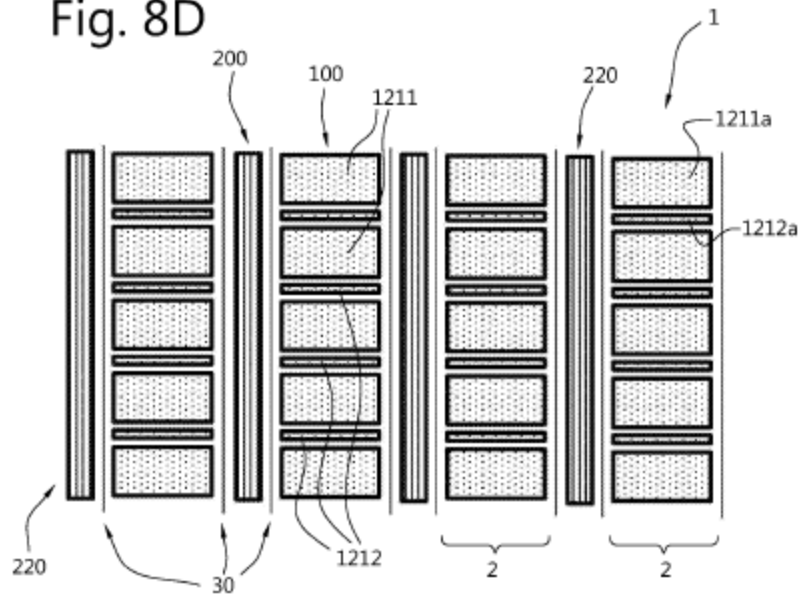
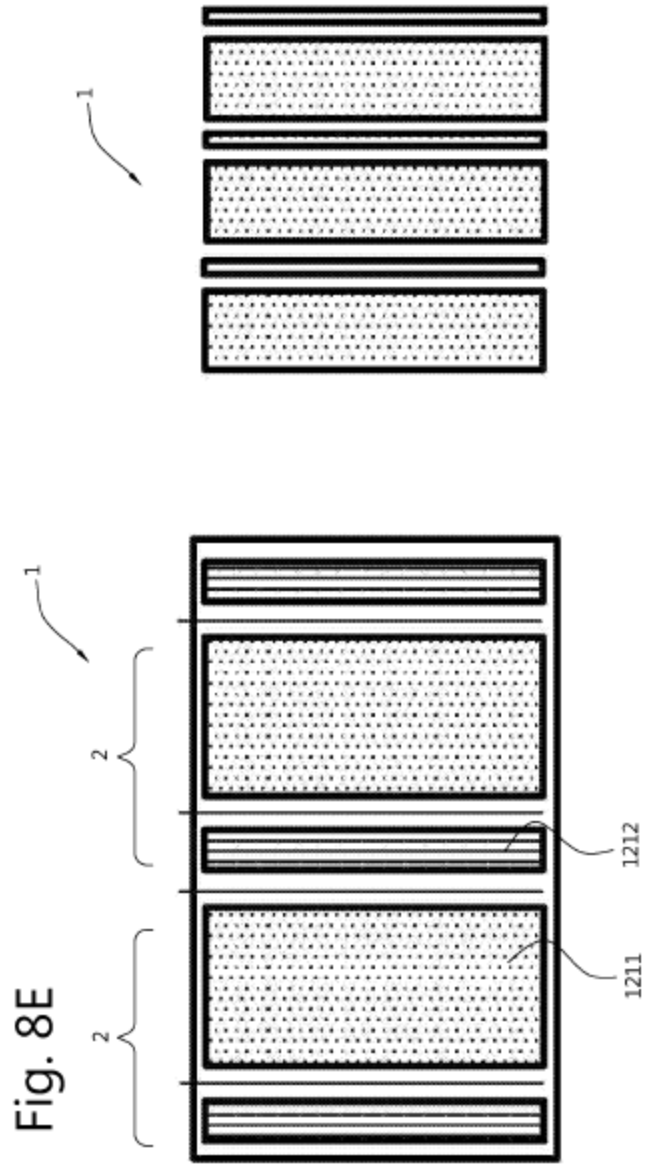
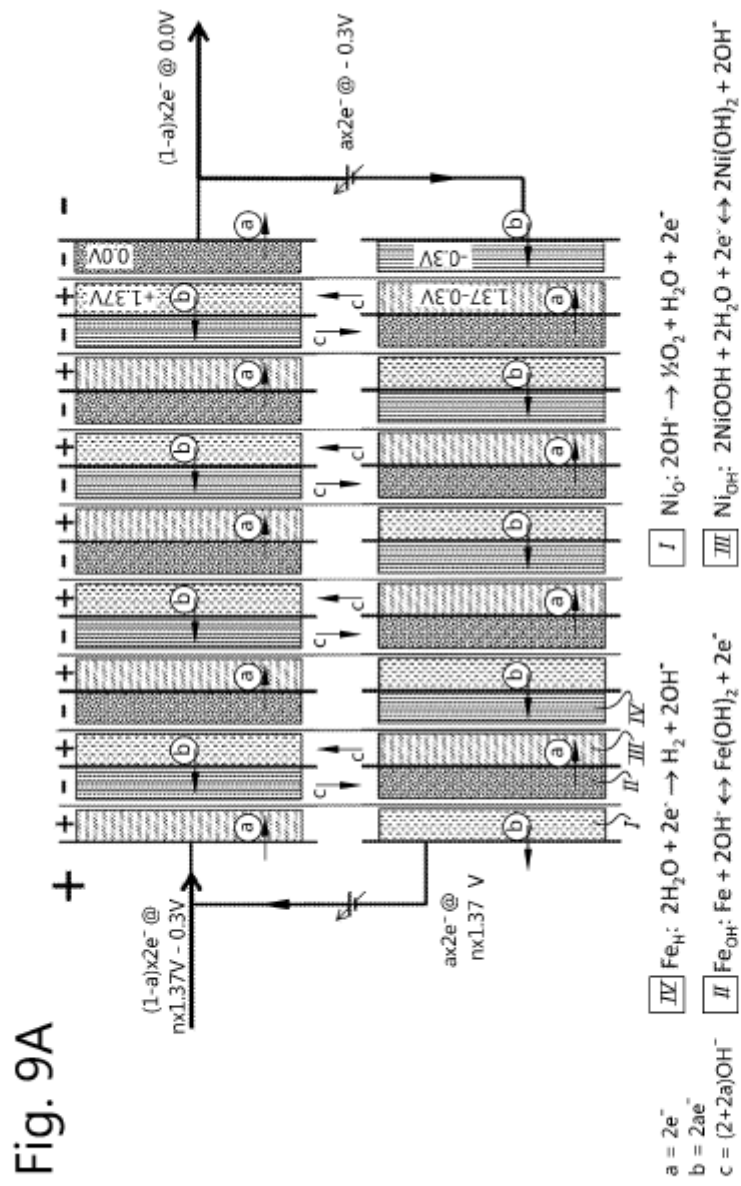
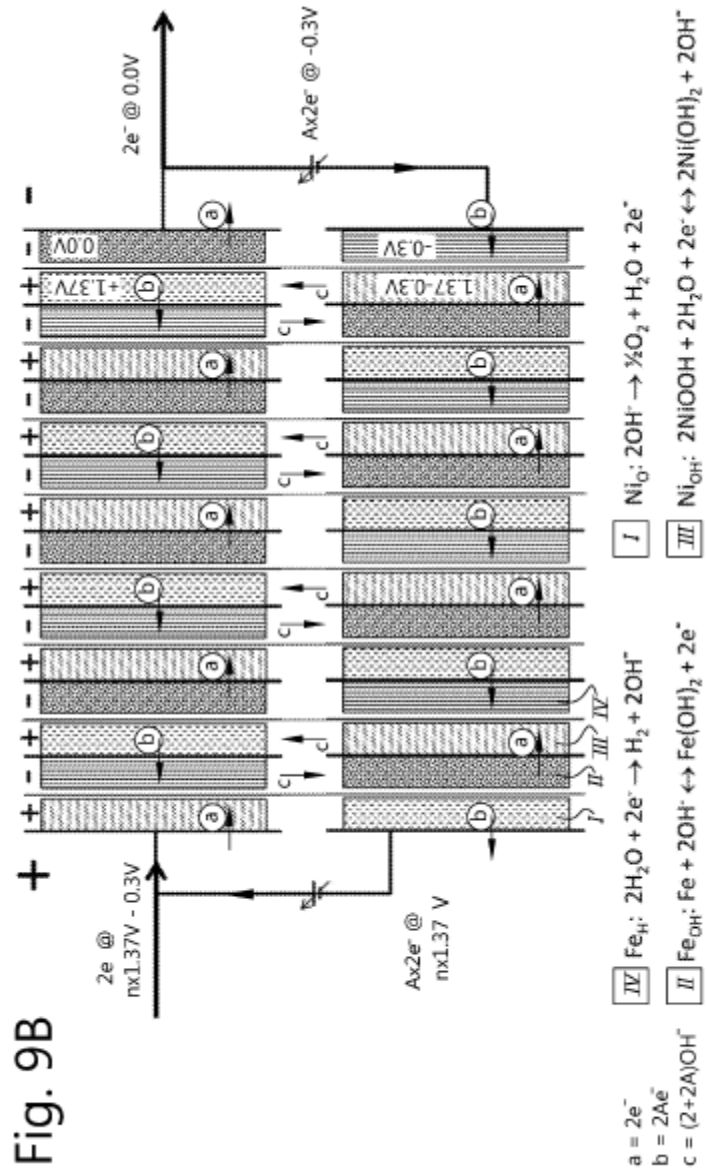


Fig. 8D









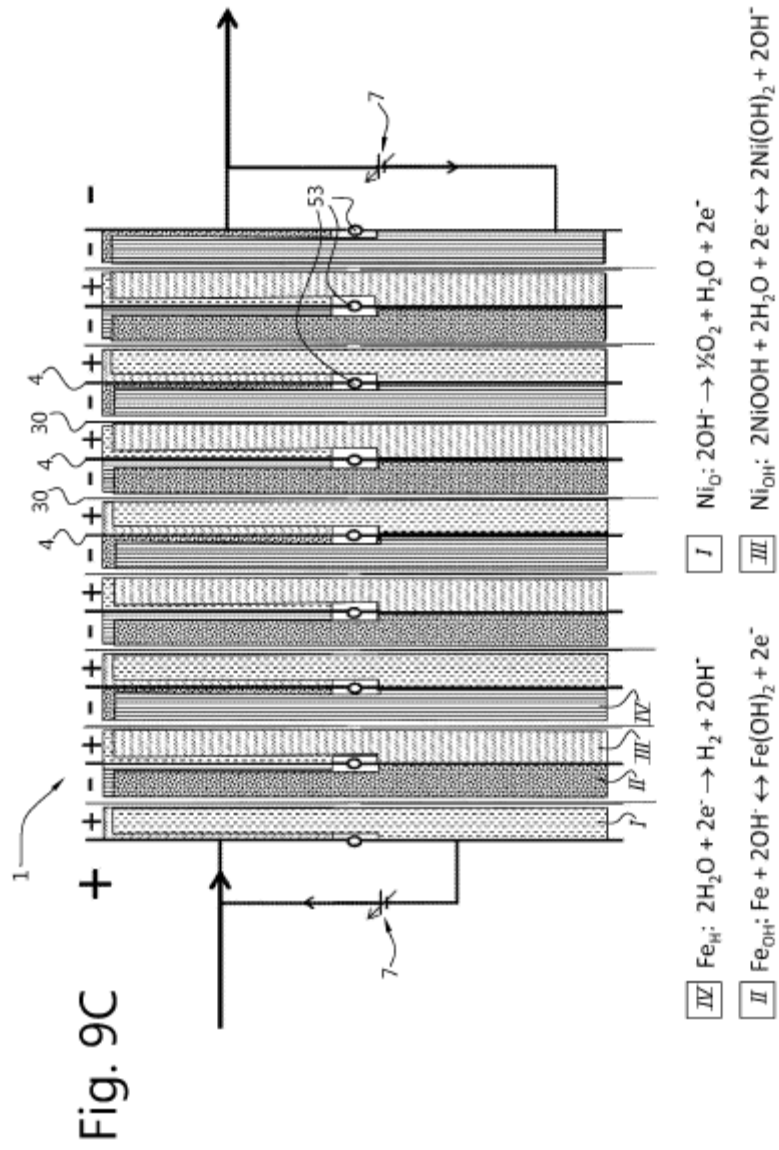


Fig. 9D

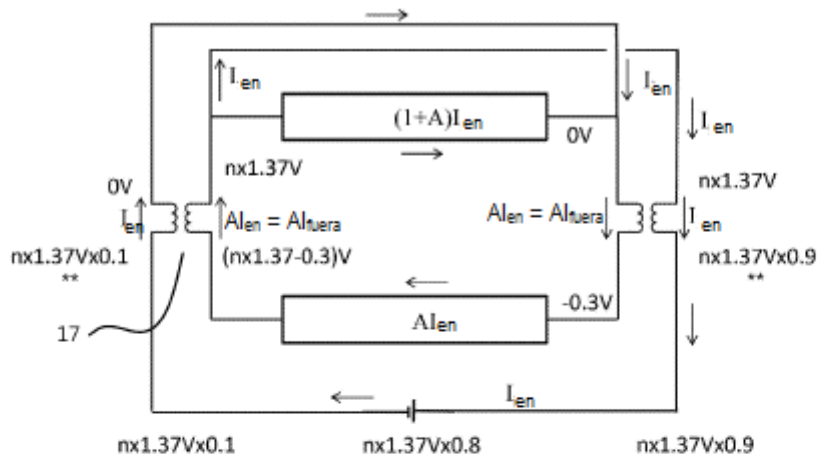
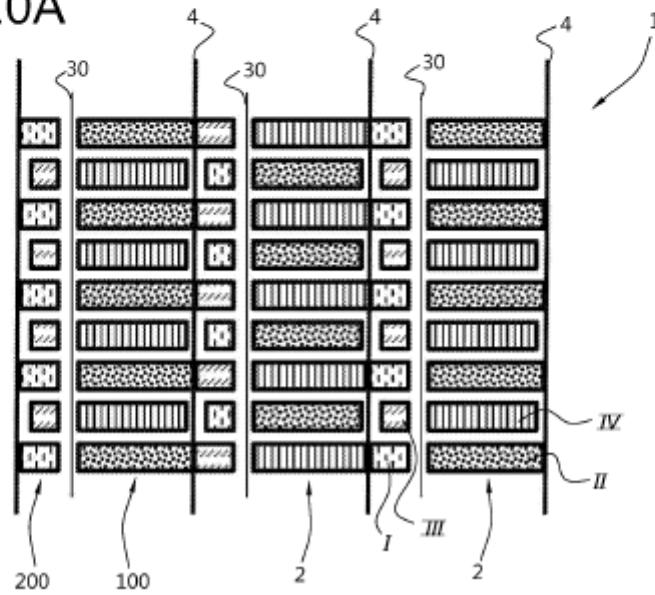


Fig. 10A



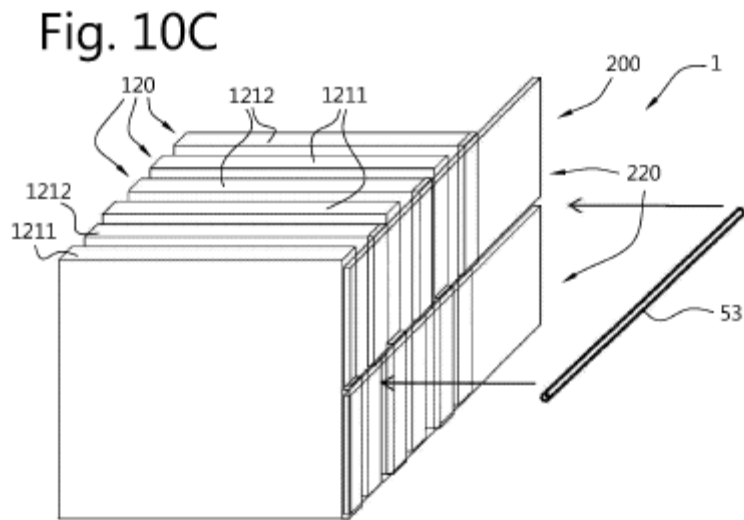
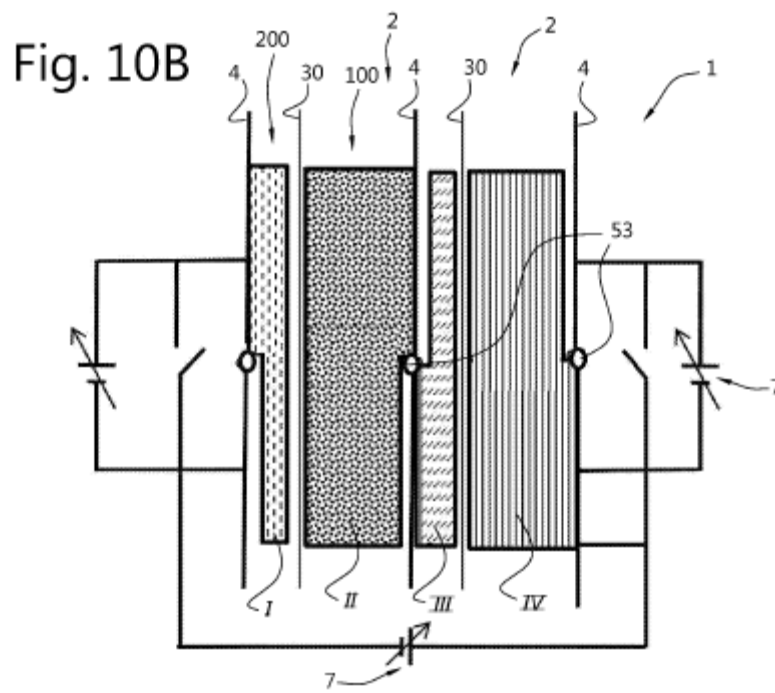


Fig. 11A

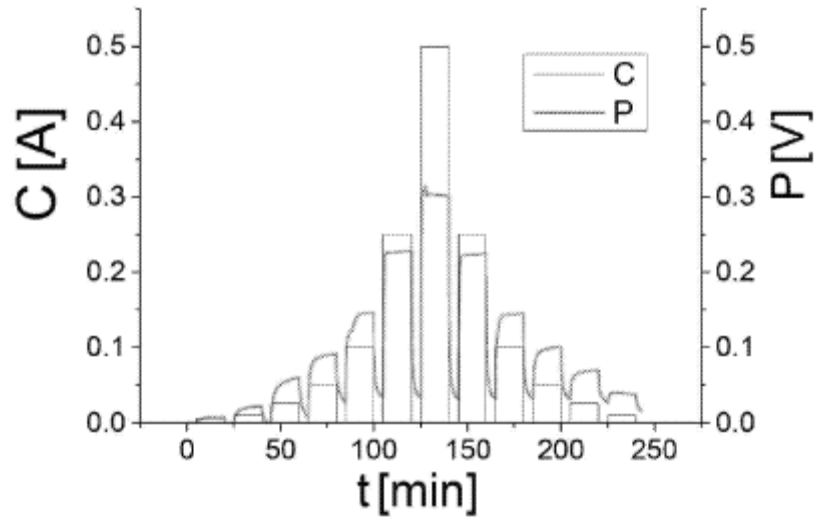


Fig. 11B

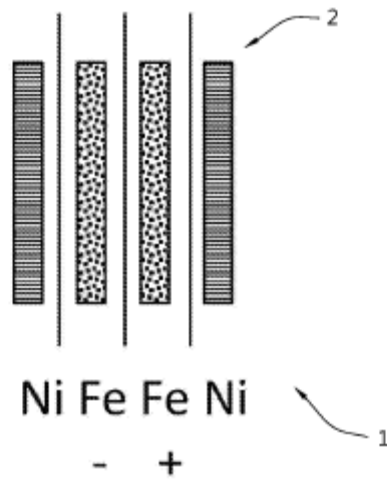


Fig. 11C

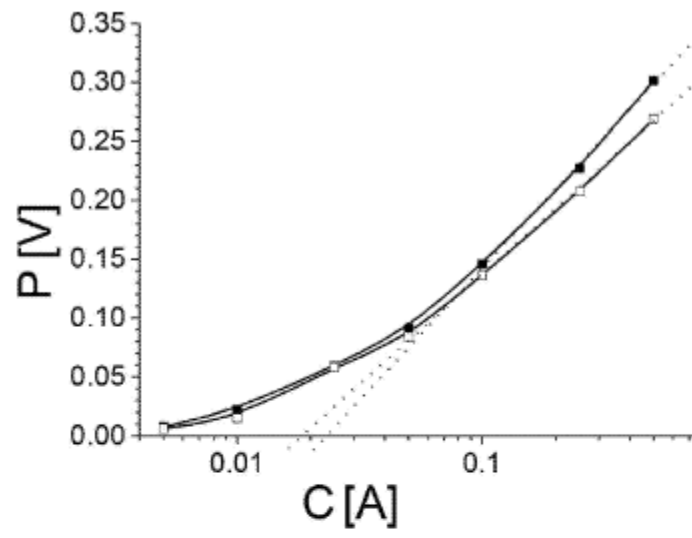
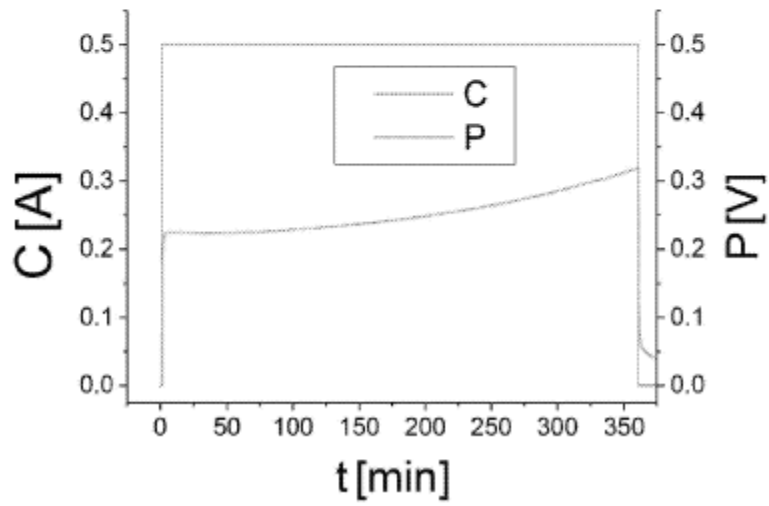


Fig. 11D



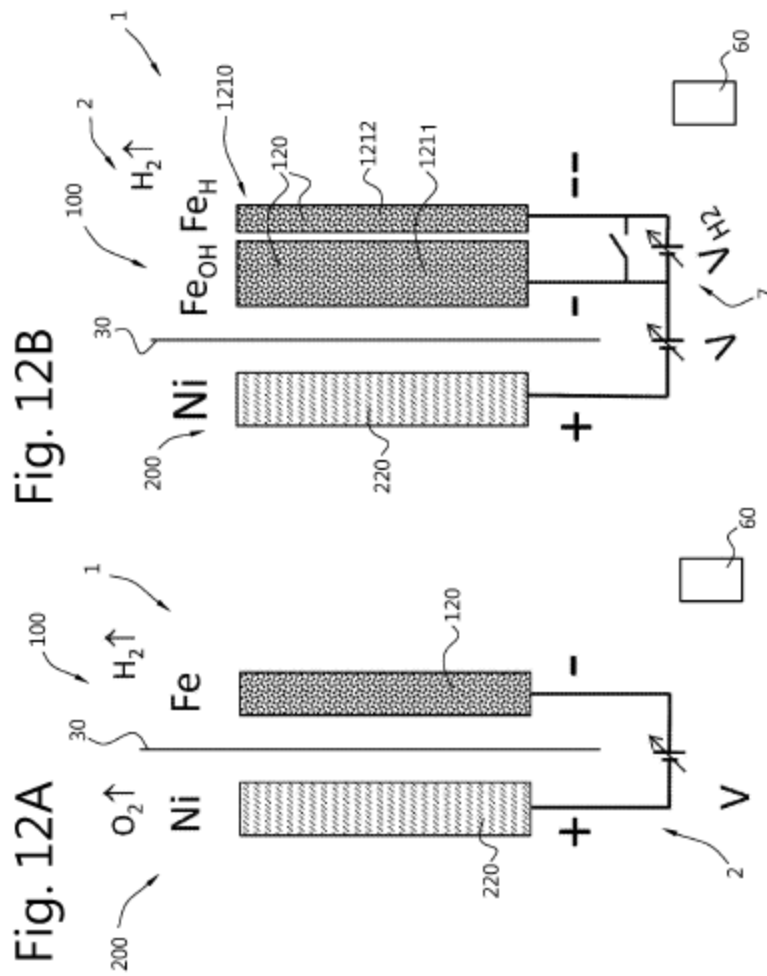


Fig. 12B

Fig. 12A

Fig. 13

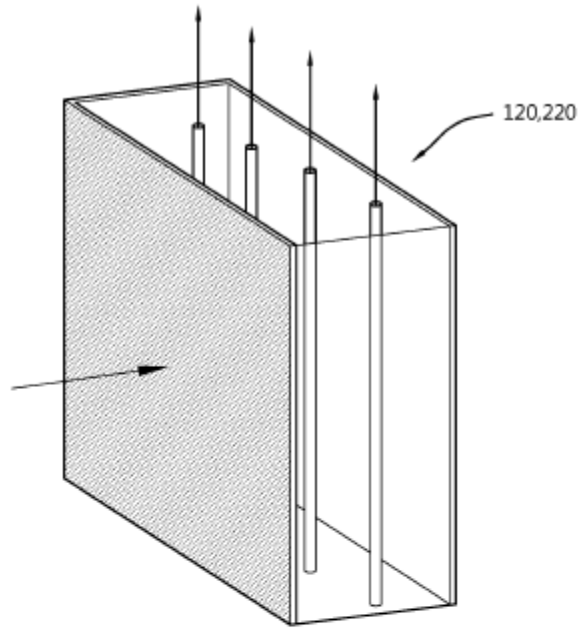


Fig. 14

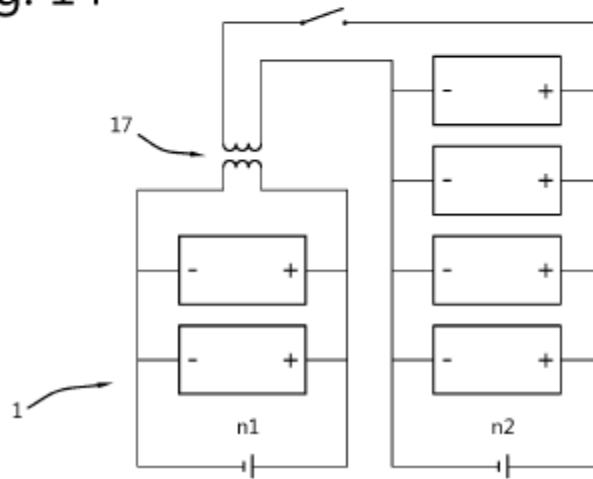


Fig. 15

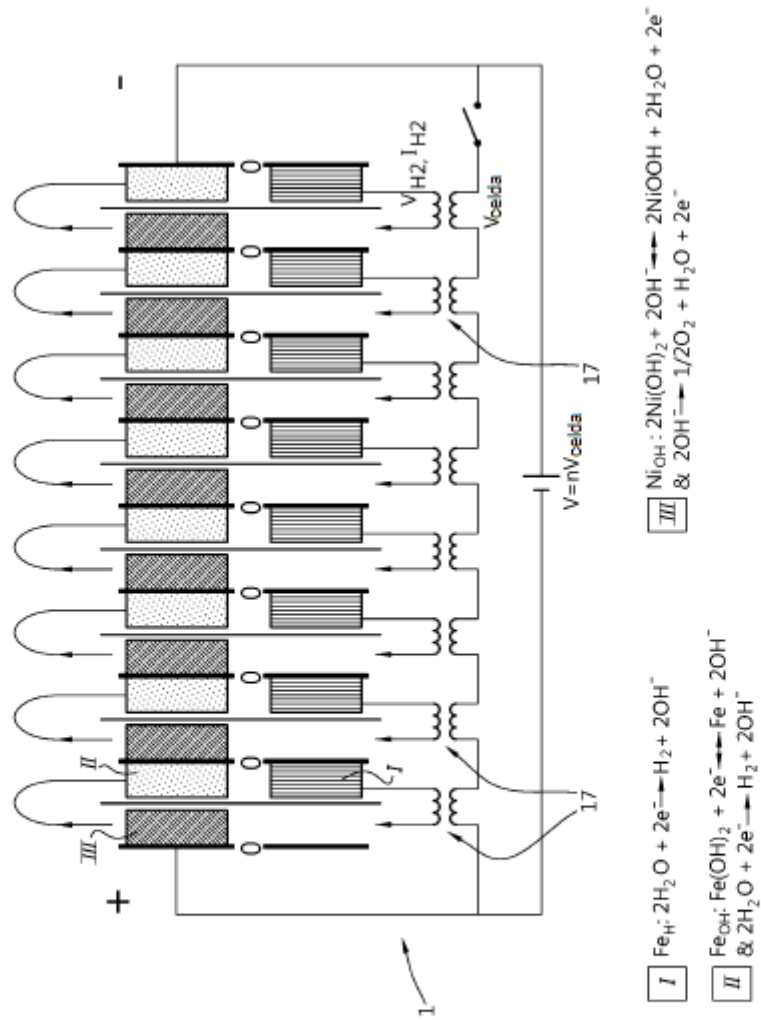


Fig. 16A

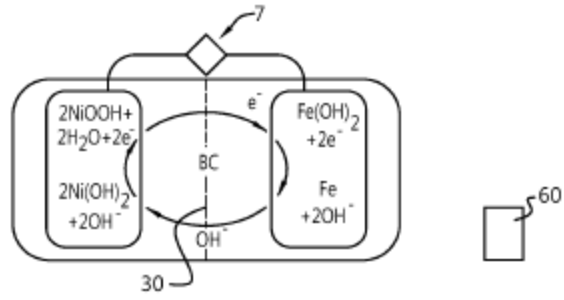


Fig. 16B

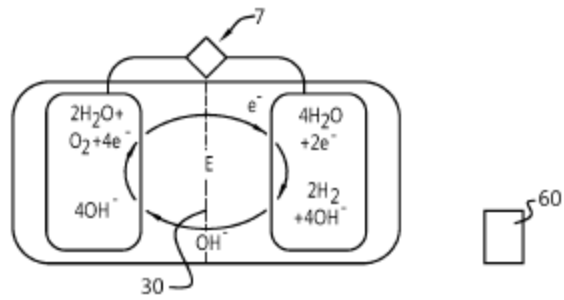


Fig. 16C

