

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 011 208**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2011** **PCT/US2011/039626**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2012** **WO12047320**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2011** **E 11831069 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024** **EP 2622675**

54 Título: **Baterías de flujo redox basadas en soluciones de soporte que contienen cloruro**

30 Prioridad:

28.09.2010 US 892693

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

07.04.2025

73 Titular/es:

BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE (100.00%)
PO Box 999 M/S K1-53
Richland, Washington 99352, US

72 Inventor/es:

LI, LIYU;
KIM, SOOWHAN;
YANG, ZHENGUO;
WANG, WEI;
ZHANG, JIANLU;
CHEN, BAOWEI;
NIE, ZIMIN y
XIA, GUANGUANG

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 3 011 208 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

Baterías de flujo redox basadas en soluciones de soporte que contienen cloruro

5 Antecedentes

10 [0001] Una batería de flujo redox (RFB - *redox flow battery*) almacena energía eléctrica en especies reducidas y oxidadas disueltas en dos soluciones electrolíticas separadas. El anolito y el catolito circulan a través de un electrodo celular separado por una membrana porosa. Baterías de flujo redox son ventajosas para el almacenamiento de energía porque son capaces de tolerar fuentes de alimentación fluctuantes, ciclos repetitivos de carga/descarga a velocidades máximas, sobrecargas y sobredescargas y porque los ciclos pueden iniciarse en cualquier estado de carga.

15 [0002] Sin embargo, entre las muchas parejas redox en donde se basan las baterías de flujo redox, existen varias desventajas. Por ejemplo, muchos sistemas utilizan especies redox que son inestables, son altamente oxidativas, son difíciles de reducir u oxidar, precipitan de la solución y/o generan gases volátiles. En muchos sentidos, los enfoques existentes para abordar estas desventajas han sido ad hoc y pueden incluir la imposición de condiciones operativas restrictivas, el uso de membranas caras, la inclusión de catalizadores en los electrodos y/o la adición de dispositivos externos de gestión del calor. Estos enfoques pueden aumentar significativamente la complejidad y el costo del sistema total. Por lo tanto, existe la necesidad de sistemas de baterías de flujo redox mejorados.

20 [0003] El documento US-4786567A describe baterías redox totalmente de vanadio.

25 [0004] El documento CN101834302A describe electrolitos de batería de flujo redox totalmente de vanadio y baterías de flujo redox totalmente de vanadio que comprenden los electrolitos.

vanadio y baterías de flujo redox totalmente de vanadio que comprenden los electrolitos.

30 [0005] El documento CN101572319A describe un electrolito para una batería de flujo redox totalmente de vanadio y una batería de flujo redox totalmente de vanadio que incluye el electrolito.

[0006] CN101110481A describe un método para producir batería de vanadio.

35 [0007] CN101174705A describe un método para producir batería de vanadio.

Resumen

40 [0008] La presente invención es tal como se expone en las reivindicaciones. Cualquier descripción que no esté dentro del alcance de las reivindicaciones se proporciona como una realización comparativa.

[0009] Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema de batería de flujo redox totalmente de vanadio, el sistema que comprende un anolito que comprende V^{2+} y V^{3+} en una solución de soporte acuosa y un catolito que comprende V^{4+} y V^{5+} en una solución de soporte acuosa, comprendiendo Cl^- la solución de soporte tanto para el anolito como para el catolito $VO_2Cl(H_2O)_2$.

45 [0010] La presente invención incluye sistemas de baterías de flujo redox que tienen una solución de soporte que comprende aniones Cl^- . El sistema de batería de flujo redox a base de vanadio se caracteriza por un anolito que comprende V^{2+} y V^{3+} en una solución de soporte y un catolito que comprende V^{4+} y V^{5+} en una solución de soporte. La solución de soporte puede comprender iones Cl^- o una mezcla de iones SO_4^{2-} y Cl^- . El uso de iones Cl^- puede mejorar la densidad de energía y la estabilidad de una batería totalmente de vanadio en comparación con el uso tradicional de iones SO_4^{2-} .

50 [0011] Las soluciones de soporte que comprenden iones SO_4^{2-} y Cl^- pueden mejorar aún más el rendimiento y las características de las baterías totalmente de vanadio al aumentar la solubilidad de los cationes de vanadio, como se describe con mayor detalle a continuación. En casos particulares, la relación de concentración de Cl^- a SO_4^{2-} puede estar entre 1:100 y 100:1. En otras realizaciones, la relación puede estar entre 1:10 y 10:1. En otras realizaciones adicionales, la relación puede estar entre 1:3 y 3:1.

60 [0012] En el caso de las baterías totalmente de vanadio, el Cl^- de la solución de soporte puede mejorar la estabilidad de los cationes de vanadio. Por ejemplo, en las baterías redox de flujo tradicionales, el V^{5+} puede tender a formar V_2O_5 a temperaturas superiores a 40 °C. Sin embargo, la presencia de iones Cl^- en la solución de soporte puede resultar en la formación de $VO_2Cl(H_2O)_2$, una especie neutra y estable. Por consiguiente, las realizaciones de la presente invención pueden funcionar a temperaturas celulares superiores a 40 °C. Preferiblemente, la temperatura de la celda durante la operación está entre -35 °C y 60 °C. Además, las realizaciones de la presente invención pueden funcionar sin dispositivos de gestión térmica que regulen activamente la temperatura de la celda. En las

baterías redox de flujo totalmente de vanadio convencionales, se requieren dispositivos de gestión térmica para mantener la batería por debajo de la temperatura de la celda a la que los cationes V salen de la solución.

[0013] Además, las concentraciones de cationes de vanadio en las baterías de la presente invención pueden superar las de las baterías tradicionales basadas en SO_4^{2-} . En algunos casos, la concentración de cationes de vanadio es superior a 0,5 M. En otros, la concentración de cationes de vanadio es superior a 1,7 M. En otros más, la concentración de cationes de vanadio es superior a 2,5 M.

[0014] En una realización preferida, la condición del estado de carga es superior al 0 % e inferior al 100 % durante la operación. En otras palabras, las baterías preferiblemente no funcionan en estados de carga o descarga completa.

[0015] En otro aspecto de la presente descripción, una realización no según la invención, una batería de flujo redox que tiene una solución de soporte que comprende iones Cl^- comprende un ánodo que comprende V^{2+} y V^{3+} en la solución de soporte, un cátodo que comprende Fe^{2+} y Fe^{3+} en la solución de soporte y una membrana que separa el ánodo y el cátodo. El ánodo y el cátodo pueden comprender cationes V y cationes Fe, respectivamente, o el ánodo y el cátodo pueden contener cada uno cationes V y Fe en una mezcla. En algunos casos, las concentraciones de los cationes Fe y/o los cationes V pueden ser superiores a 0,5 M.

[0016] En relación con algunos pares redox altamente oxidativos, el par Fe y V es menos agresivo. Por consiguiente, no son necesarias membranas costosas resistentes a la oxidación, tales como copolímeros de fluoropolímeros a base de tetrafluoroetileno sulfonado. Sobre la base del costo, pueden ser preferibles otras opciones menos costosas. En consecuencia, algunos sistemas de Fe/V descritos comprenden membranas a base de hidrocarburos o separadores microporosos. Un ejemplo de membrana de hidrocarburo incluye, pero no se limita a, una membrana de poli (fenilsulfona) sulfonada. Pueden ser adecuadas otras membranas de intercambio iónico.

[0017] En otra realización no según la invención, el sistema de batería de Fe/V comprende electrodos, que no contienen un catalizador redox, en contacto con el ánodo y el cátodo. Los catalizadores redox son a veces necesarios para especies que son difíciles de reducir y/u oxidar y pueden incluir metales u óxidos metálicos. Los catalizadores redox están preferiblemente ausentes en los electrodos usados en las realizaciones de la presente invención.

[0018] Algunas realizaciones del sistema de baterías de Fe/V, que no son según la invención, funcionan a temperaturas de celda inferiores a 60 °C. En otras realizaciones, el sistema funciona a temperaturas de celda entre -20 °C y 50 °C. El sistema puede no incluir un dispositivo de gestión del calor que regule activamente la temperatura de la celda. En particular, no se utiliza ningún dispositivo de gestión del calor para calentar el sistema de baterías de Fe/V.

[0019] En los sistemas de baterías de Fe/V, que no son según la invención, las soluciones de soporte que comprenden iones SO_4^{2-} y Cl^- pueden mejorar aún más el rendimiento y las características al aumentar la solubilidad de los cationes, como se describe con mayor detalle a continuación. La relación de concentración de Cl^- a SO_4^{2-} puede estar entre 1:100 y 100:1. La relación puede estar entre 1:10 y 10:1. En otros aspectos más, la relación puede estar entre 1:3 y 3:1.

En los casos en donde la solución de soporte comprende tanto Cl^- como SO_4^{2-} y el ánodo y el cátodo comprenden cationes V y Fe, la concentración de V^{2+} , V^{3+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} es superior a 1,5 M. En los casos en donde el ánodo comprende cationes V y el cátodo comprende cationes Fe, las concentraciones de V^{2+} y V^{3+} son superiores a 2 M en el ánodo y las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} son superiores a 2 M en el cátodo.

[0020] En otra realización más, un sistema de batería de flujo redox comprende una solución de soporte que comprende una mezcla de SO_4^{2-} y Cl^- . Como se describe en otra parte de la presente memoria, una solución de soporte que tenga una mezcla de SO_4^{2-} y Cl^- puede proporcionar una mayor densidad de energía y una mejor estabilidad y solubilidad de una o más de las especies iónicas en el cátodo y/o el ánodo, tales como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} y otras. En casos particulares, la relación de concentración de Cl^- a SO_4^{2-} puede estar entre 1:100 y 100:1. En otras realizaciones, la relación puede estar entre 1:10 y 10:1. En otras realizaciones adicionales, la relación puede estar entre 1:3 y 3:1. En otros aspectos más, otros iones halógenos se pueden mezclar con SO_4^{2-} , incluyendo, pero sin limitarse a, F^- .

[0021] En la presente memoria se describen diversas ventajas y características novedosas de la presente invención y resultarán más evidentes para los expertos en la materia a partir de la siguiente descripción detallada. En las descripciones anteriores y siguientes, se han mostrado y descrito las diversas realizaciones, incluidas las realizaciones preferidas. En la presente memoria se incluye una descripción del mejor modo contemplado para llevar a cabo la invención. Como se comprenderá, la invención es capaz de modificarse en varios aspectos sin apartarse de la invención. Por consiguiente, los dibujos y la descripción de las realizaciones preferidas que se exponen a continuación deben considerarse de naturaleza ilustrativa y no restrictiva.

Descripción de los dibujos

[0022] Las realizaciones de la invención se describen a continuación con referencia a los siguientes dibujos adjuntos.

[0023] La Figura 1 es un gráfico de la corriente versus el voltaje que compara las RFB totalmente de vanadio utilizando soluciones de soporte que contienen cloruro y sulfato.

[0024] La Figura 2 compara las concentraciones de equilibrio termodinámico (a) y los potenciales de equilibrio (b) de los gases de cloro y oxígeno en los sistemas RFB de cloruro de vanadio.

[0025] La Figura 3 compara los rendimientos cíclicos de los sistemas RFB de cloruro de vanadio y los sistemas RFB de sulfato de vanadio.

[0026] La Figura 4 compara las curvas voltampéricas cíclicas de una solución de cloruro-sulfato de vanadio y una solución de sulfato de vanadio.

[0027] La Figura 5 es un gráfico de las concentraciones de equilibrio de cloro en el lado positivo de una celda de cloruro-sulfato de vanadio en varios estados de carga.

[0028] La Figura 6 es un diagrama que representa las estructuras del VO_2^- en ácido sulfúrico (a) y en ácido clorhídrico (b).

[0029] La Figura 7 es un gráfico de la eficiencia coulombiana cíclica, la eficiencia de voltaje y la eficiencia energética para un sistema RFB de sulfato de cloruro de vanadio.

[0030] La Figura 8 son curvas voltampéricas cíclicas en una solución que contiene Fe/V y Cl usando dos electrodos diferentes.

[0031] La Figura 9 contiene gráficos que demuestran el rendimiento electroquímico de una celda de flujo redox de Fe/V, que no es según la invención, usando una solución de soporte que contiene Cl.

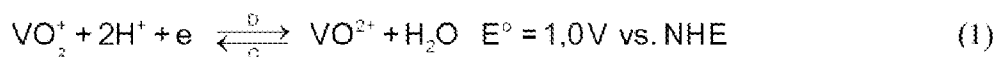
[0032] La Figura 10 muestra la eficiencia coulombiana cíclica, la eficiencia de voltaje y la eficiencia energética (a), así como la capacidad de carga de la celda y el cambio de densidad de energía de carga (b) para una celda de Fe/V, que no es según la invención, que emplea S-Radel como membrana

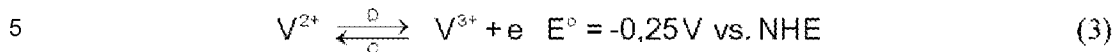
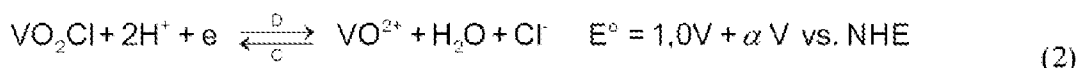
Descripción detallada

[0033] La siguiente descripción incluye el mejor modo preferido, así como otras realizaciones de la presente invención. A partir de esta descripción de la invención, quedará claro que la invención no se limita a estas realizaciones ilustradas, sino que la invención también incluye una variedad de modificaciones englobadas en las reivindicaciones adjuntas. Por lo tanto, la presente descripción debe considerarse ilustrativa y no limitativa. Si bien la invención es susceptible de diversas modificaciones y construcciones alternativas, debe entenderse que no hay intención de limitar la invención a la forma específica descrita.

[0034] Las Figuras 1-10 muestran una variedad de realizaciones (y realizaciones comparativas) y aspectos de la presente invención. Haciendo referencia primero a la Figura 1, los datos de corriente versus voltaje se representan gráficamente para los pares redox de iones de vanadio usando soluciones de soporte de cloruro o sulfato. Se observaron tres pares redox en el sistema de cloruro, lo que indica que se pueden emplear dos pares redox ($\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ para el positivo y $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ para el negativo) para una batería de flujo redox. La reversibilidad electroquímica del par $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ fue similar a la de un sistema de sulfato, pero la del $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ mejoró significativamente en el sistema de cloruro. Por ejemplo, la diferencia de potencial máxima es de 0,351 V en el sistema de sulfato y de 0,509 V en el sistema de cloruro.

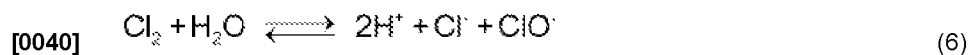
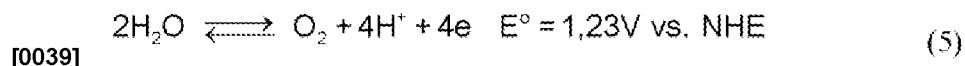
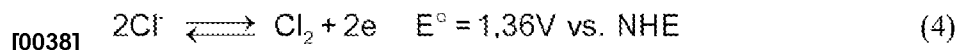
[0035] Según los cálculos de la química cuántica, la especie V^{5+} en la solución de cloruro forma $\text{VO}_2\text{C}_1(\text{H}_2\text{O})_2$, que es una especie neutra más estable que $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, la especie que se forma comúnmente en la solución de sulfato. Sin embargo, el V^{2+} , el V^{3+} y el V^{4+} en la solución de cloruro tienen una estructura similar a la de la solución de sulfato. En base a lo anterior, la reacción de la semicelda se muestra en la Ecuación. (2) para el polo positivo describe bien la electroquímica. Se espera que el potencial estándar de esta reacción de la semicelda sea ligeramente superior al del sistema de sulfato convencional resultante de una especie V^{5+} diferente. Al formar esta nueva estructura, la estabilidad térmica del V^{5+} en la solución de cloruro mejoró significativamente.





[0036] En el sistema de cloruro, el desprendimiento de gas de oxígeno y cloro durante la carga puede reducir la eficiencia coulombiana. Con referencia a la Figura 2(a), las concentraciones de equilibrio de cloro u oxígeno se estimaron a partir del equilibrio termodinámico para la Ecuación (1) y (4), y la Ecuación (1) y (5), respectivamente, se muestran según el estado de carga (SOC - *state of charge*) a diversas temperaturas. Cabe señalar que el hipoclorito puede ser insignificante debido a la constante de equilibrio de la Ecuación (6) es $6,35\text{E}-13$ a 25°C . Las concentraciones reales del cloro deberían ser inferiores a los valores representados en la Figura 2 (a) debido a la formación del complejo. Dentro de una ventana de funcionamiento típica de las baterías de flujo redox (es decir, un SOC del 20 al 80 %), la concentración de cloro es insignificante incluso a 40°C . Sin embargo, la evolución del gas puede ser significativa a valores de SOC cercanos al 100 %.

[0037] El cloro tiene una solubilidad en agua mucho mayor que el oxígeno; La constante de Henry del cloro y el oxígeno en el agua a 25°C es de $0,062 \text{ mol/L-atm}$ y $0,0013 \text{ mol/L-atm}$, respectivamente. Suponiendo que la presión parcial de oxígeno y cloro es de $0,1 \text{ bar}$, el potencial de equilibrio de la Ecuación (4) y (5) se calcularon para $2,3 \text{ M V}$ en un sistema de cloruro total de 10 M , y se muestran en la Figura 2 (b) según el SOC. Según los datos, VO_2^+ es termodinámicamente estable debido a la evolución de oxígeno por debajo de un SOC del 80 % y a la evolución de cloro por debajo de un SOC del 98 %. Para mantener la saturación de cloro en la solución electrolítica, la batería de flujo funciona preferiblemente en un sistema cerrado. Un sistema cerrado también es ventajoso para evitar la rápida oxidación del V^{2+} y del V^{3+} por el aire y para minimizar la pérdida de electrolitos.



[0041] Además del equilibrio termodinámico, el sobrepotencial de los electrodos puede contribuir a la evolución del gas. El potencial de equilibrio de la reacción (4) es mayor que el de la reacción (5), pero el desprendimiento de oxígeno puede ser insignificante en comparación con el desprendimiento de cloro debido a un sobrepotencial mayor en el electrodo. Por ejemplo, el sobrepotencial de desprendimiento de cloro en un electrodo poroso de grafito fue de $0,12 \text{ V}$ a 25°C con una corriente de carga de 22 mA/cm^2 para una batería de Zn/Cl_2 (véase N. Watanabe, T. Touhara, New Mat. New Processes, 1 (1981) 62). Este sobrepotencial fue mayor que el de la reacción de oxidación en la Ecuación (2) más arriba. Por lo tanto, la reacción de desprendimiento de cloro puede ser insignificante excepto para un SOC de $\sim 100\%$. Debido a que el sobrepotencial de desprendimiento de cloro del electrodo disminuye al aumentar la temperatura, la carga se controla preferiblemente por debajo del SOC del 90-95 % para evitar el desprendimiento de cloro, especialmente a temperatura elevada.

[0042] Las estabildades térmicas de diferentes especies de iones de vanadio en soluciones que soportan sulfato o cloruro se resumen en la Tabla 1. En el sistema de sulfatos, con más de $1,7 \text{ M}$ de vanadio, el V^{2+} y el V^{4+} experimentaron precipitaciones a bajas temperaturas (-5°C y 25°C), y el V^{5+} sufrió precipitaciones a 40°C . En el sistema de cloruro, la estabilidad térmica mejoró significativamente. El V^{2+} , el V^{4+} y el V^{5+} se mantuvieron estables durante más de 10 días en los intervalos de temperatura de -5 y 50°C para el vanadio $2,3 \text{ M}$. Según los datos de resonancia magnética nuclear (no mostrados), el V^{5+} en la solución de sulfato existe como una forma de $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Al aumentar la temperatura, este complejo se descompone en $\text{VO}(\text{OH})_3$ y H_3O^+ , y luego $\text{VO}(\text{OH})_3$ se convierte en un precipitado de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Como se menciona en otra parte de la presente memoria, se cree que el V^{5+} existe como una forma neutra estable de $\text{VO}_2\text{C}_1(\text{H}_2\text{O})_2$ en la solución de cloruro. En cualquier caso, las soluciones de soporte que comprenden Cl^- pueden permitir una mejor estabilidad a temperaturas más altas.

Tabla 1. Comparación de la estabilidad térmica del V^{n+} para sistemas de cloruro y sulfato.

Especie	V ⁿ⁺	V ⁿ⁺ [M]	H ⁺ [M]	SO ₄ ²⁻ [M]	Cl ⁻ [M]	T (°C)	Tiempo para precipitación
V ²⁺		2	6	5	0	-5	419 horas
		2	6	5	0	25	Estable (>20 d)

ES 3 011 208 T3

a continuación

	Especie	V^{n+}	V^{n+} [M]	H^+ [M]	SO_4^{2-} [M]	Cl^- [M]	T (°C)	Tiempo para precipitación
5			2	6	5	0	40	Estable (>20 d)
	V^{3+}		2	4	5	0	-5	Estable (>20 d)
			2	4	5	0	25	Estable (>20 d)
10			2	4	5	0	40	Estable (>20 d)
	$V^{4+} (VO_2^{2+})$		2	6	5	0	-5	18 horas
			2	6	5	0	25	95 horas
			2	6	5	0	40	Estable (>20 d)
15	$V^{5+} (VO_2^{2+})$		2	8	5	0	-5	Estable (>20 d)
			2	8	5	0	25	Estable (>20 d)
			2	8	5	0	40	95 horas
20			1,8	8,4	5	0	40	358 horas
	V^{2+}		2,3	5,4	0	10	-5	Estable (>20 d)
			2,3	5,4	0	10	25	Estable (>20 d)
25			2,3	5,4	0	10	40	Estable (>20 d)
	V^{3+}		1,5	3,0	0	7,5	-5	Estable (>20 d)
			1,8	3,0	0	8,4	-5	124 horas
			2,3	3,1	0	10	-5	96 horas
30			2,3	3,1	0	10	25	Estable (>20 d)
			2,3	3,1	0	10	40	Estable (>20 d)
	$V^{4+} (VO_2^{2+})$		2,3	5,4	0	10	-5	Estable (>20 d)
35			2,3	5,4	0	10	25	Estable (>20 d)
			2,3	5,4	0	10	40	Estable (>20 d)
	$V^{5+} (VO_2^{2+})$		2,3	7,7	0	10	-5	Estable (>20 d)
40			2,3	7,7	0	10	25	Estable (>20 d)
			2,3	7,7	0	10	40	Estable (>20 d)
			2,3	7,7	0	10	50	Estable (>10 d)

45 **[0043]** Cuando el funcionamiento de un sistema totalmente de Cl^- se produce a temperaturas de congelación (es decir, 0 °C) o por debajo de ellas, el tanque que contiene el electrolito se aísla preferiblemente para mantener el calor residual de la batería de flujo, que puede representar aproximadamente el 20 % de la energía total. Al funcionar por encima de la temperatura de congelación, la densidad de energía se puede mejorar en aproximadamente un 35 % debido a una mayor concentración de vanadio en comparación con el sistema de sulfato. La estabilización de la especie V^{3+} a la temperatura más baja se puede lograr usando una solución de soporte que contenga tanto SO_4^{2-} como Cl^- , como se describe con mayor detalle en otra parte de la presente memoria.

55 **[0044]** La eficiencia energética típica de las baterías de flujo redox de vanadio es de aproximadamente el 80 %; lo que indica que el 20 % de la energía se libera en forma de calor residual durante cada ciclo. Suponiendo un sistema adiabático, la temperatura del electrolito puede aumentar en aproximadamente 4 °C por ciclo. La estabilidad térmica de los electrolitos a temperaturas más altas puede ser una preocupación importante, especialmente en los días calurosos. Para todos los sistemas convencionales de sulfato de vanadio, los dispositivos de gestión térmica activa, como los intercambiadores de calor, se emplean comúnmente para mantener la temperatura de la celda por debajo de 40 °C y evitar la precipitación del V^{5+} . No es preferible un sistema de gestión térmica activo y supone una pérdida de energía parasitaria significativa. Las realizaciones de la presente invención basadas en vanadio y una solución de soporte que contiene Cl^- pueden funcionar en un amplio intervalo de temperaturas entre 0 y 50 °C sin un sistema de gestión térmica activo, lo que mejora la eficiencia significativa del sistema y también reduce el coste.

65 **[0045]** El rendimiento de la celda de flujo para diferentes sistemas de cloruro y sulfato se evaluó en condiciones de prueba idénticas. Los resultados a diferentes densidades de corriente de descarga se resumieron en la Tabla 2. La densidad energética del sistema de cloruro fue de ~ 38 Wh/L, un 30 % más alta que la del sistema de sulfato, como

resultado de la mayor solubilidad del vanadio en la solución de cloruro. Esta mayor densidad de energía puede reducir el costo del sistema al reducir el tamaño y el espacio del tanque. La eficiencia coulombiana del sistema de cloruro fue del 94 al 97 % en funcionamiento con SOC entre el 0 y el 100 % (no incluido), comparable a la del sistema de sulfato, que fue del 95 al 97 %.

Tabla 2. Comparación de la capacidad de velocidad de descarga para VSRFB (1,7 M V en 5 M de sulfato total) y VCRFB (2,3 M V en 10 M de cloruro total).

CD (mA/cm ²)	Capacidad (Ah)		Densidad de energía* (Wh/L)		Eficiencia					
					Coulomb		Energía		Voltaje	
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
100	2,75	2,14	35,5	27,9	0,94	0,95	0,80	0,83	0,85	0,87
75	2,75	2,14	36,6	28,4	0,96	0,96	0,84	0,85	0,87	0,89
50	2,75	2,14	37,8	29,1	0,97	0,96	0,87	0,88	0,90	0,91
25	2,74	2,13	38,7	29,7	0,97	0,97	0,90	0,91	0,92	0,94

*Téngase en cuenta que la densidad de energía se calculó solo por el volumen del electrolito

[0046] El rendimiento cíclico de ambos sistemas a temperatura ambiente también se evaluó mediante ciclos entre 1,6 V y 1,2 V, que se muestran en la Figura 3. Las capacidades de ambos sistemas disminuyeron ligeramente con los ciclos debido a la diferente velocidad de transporte de las especies de vanadio a través de la membrana. Esta pérdida de capacidad se puede recuperar mezclando y reequilibrando el anolito y el catolito porque se usa un solo elemento de V para ambas soluciones. Las eficiencias energéticas y coulombianas del sistema de cloruro fueron estables con ciclos y comparables a las del sistema de sulfato. Se puede concluir que la nueva batería de flujo de cloruro de vanadio puede funcionar de manera estable con una eficiencia energética comparable a la del sistema de sulfato, a la vez que proporciona una densidad de energía de ~ 38 Wh/L, un 30 % más alta que la del sistema de sulfato. La evolución de cloro o la estabilidad del electrolito V⁵⁺ en la solución de cloruro no fueron un problema en condiciones de operación cerradas.

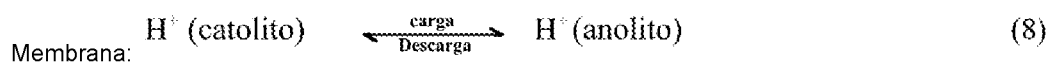
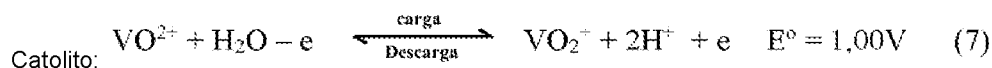
[0047] El electrolito para todos los sistemas de cloruro de vanadio descritos anteriormente se preparó disolviendo V₂O₃ en HCl concentrado (38 %). El electrolito para todo el sistema de sulfato de vanadio se fabricó disolviendo el VOSO₄ · 3,8 H₂O en ácido sulfúrico (95,8 %).

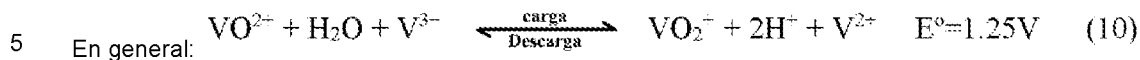
[0048] Pruebas voltamperométricas cíclicas (VC) para el sistema de cloruro se realizaron con fieltros de grafito idénticos (φ = 5 mm) utilizados en las pruebas de celdas de flujo para identificar los pares redox y la reversibilidad electroquímica utilizando el potencióstato Solartron 1287. La velocidad de escaneo fue de 0,5 mV/s.

[0049] El rendimiento de las celdas de dos sistemas diferentes se midió usando un sistema de celdas de flujo en condiciones de prueba idénticas. El área aparente del fieltro de grafito era de 10 cm² (2 cm × 5 cm), en contacto con la membrana NATION 117, un copolímero de fluoropolímero a base de tetrafluoroetileno sulfonado. Pueden ser adecuadas otras membranas de intercambio de protones. Se usaron vanadio 2,3 M en solución de cloruro total 10 M y V 1,7 M en solución de sulfato total 5 M para comparar el rendimiento. El volumen y el caudal de cada electrolito fueron de 50 ml y 20 ml/min, respectivamente. El efecto de diferentes densidades de corriente de descarga se evaluó en los primeros 5 ciclos con la misma corriente de carga de 50 mA/cm². La celda de flujo se cargó a 1,7 V y luego se descargó a 0,8 V. Después de eso, la celda de flujo se cicló entre 1,6 V y 1,2 V a 50 mA/cm².

[0050] Las pruebas de estabilidad electrolítica se llevaron a cabo en tubos de polipropileno a -5, 25, 40 y 50 °C, usando aproximadamente 5 ml de solución para cada muestra. Durante las pruebas de estabilidad, las muestras se mantuvieron estáticas sin agitación alguna y se monitorizaron diariamente a simple vista para detectar la formación de precipitación.

[0051] En referencia a la Tabla 3, que resume la estabilidad de V²⁺, V³⁺, V⁴⁺ y V⁵⁺ en soluciones de ácido sulfúrico, las baterías de flujo redox de vanadio convencionales (VRFB) solo de ácido sulfúrico normalmente solo pueden funcionar a temperaturas de celda entre 10 °C y 40 °C con una concentración de vanadio en los electrolitos inferior a 1,7 M (con una densidad de energía <25 Wh/L). Las reacciones electroquímicas de una batería de flujo redox totalmente de sulfato de vanadio se representan mediante las siguientes ecuaciones.



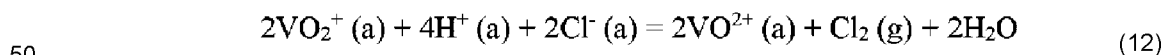


10 Tabla 3. Estabilidad de cationes V^{n+} en solución de H_2SO_4

	Especie V^{n+}	V^{n+} , M	H^+ , M	SO_4^{2-} , M	T , °C	Tiempo para precipitación
15	V	2	6	5	-5	Estable (>10 d)
		2	6	5	25	Estable (>10 d)
		2	6	5	40	Estable (>10 d)
		2	4	5	-5	Estable (>10 d)
		2	4	5	25	Estable (>10 d)
20	V^{4+} (VO^{2+})	2	4	5	40	Estable (>10 d)
		2	6	5	-5	18 horas
		2	6	5	25	95 horas
25	V^{5+} (VO_2^+)	2	6	5	40	Estable (>10 d)
		2	8	5	-5	Estable (>10 d)
		2	8	5	25	Estable (>10 d)
		2	8	5	40	95 horas

30 **[0052]** Como se mencionó anteriormente, dado que el potencial estándar de reacción $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2(\text{g})$ ($E^\circ = 1,36\text{V}$) es mucho mayor que el de la reacción (7), la solución de soporte en un sistema VRFB puede comprender Cl^- ya sea como una mezcla de SO_4^{2-} y Cl^- como único anión. Además, como se describe en otra parte de la presente memoria, el uso de mezclas de SO_4^{2-} y Cl^- en la solución de soporte no se limita a las baterías de flujo redox a base de vanadio. Los iones cloruro y sulfato en la solución de soporte también pueden ayudar a estabilizar concentraciones relativamente más altas de otros cationes.

35 **[0053]** La Figura 4 muestra la curva voltampérica cíclica de una solución que contiene VOSO_4 2,5 M y HCl 6 M. Esta curva es similar a la de una solución que contiene 1,5 M de VOSO_4 y 3,5 M de H_2SO_4 . Haciendo referencia a la Figura 5, las concentraciones de equilibrio del gas Cl_2 en una solución de catolito de sulfato de vanadio y cloruro (que contiene vanadio 2,5 M, sulfato 2,5 M y cloruro 6 M) en diferentes condiciones de estado de carga (SOC) se calcularon según la reacción 12. En condiciones normales de funcionamiento de la batería de flujo (es decir, $T < 40^\circ\text{C}$ y $\text{SOC} < 80\%$), la concentración de equilibrio del gas Cl_2 es inferior a 10 ppm. Debido a su alta solubilidad en agua (0,57 g de Cl_2 por 100 g de agua a 30°C), la mayor parte del gas de Cl_2 generado debe disolverse en las soluciones de catolito. A altas temperaturas, se evitan preferiblemente valores de SOC superiores al 80 % para minimizar la evolución del gas Cl_2 . Sin embargo, se puede utilizar un sistema cerrado para minimizar la generación continua de gas Cl_2 y para evitar la emisión de gas Cl_2 al medio ambiente. Estos sistemas cerrados son comúnmente necesarios para el sistema convencional de baterías de flujo de sulfato de vanadio para evitar la oxidación del V^{2+} y el V^{3+} por el O_2 en el aire y para evitar la pérdida de agua de las soluciones electrolíticas.



[0054] La estabilidad de diferentes cationes V^{n+} en soluciones que contienen Cl se evaluó en un intervalo de temperatura de -5°C a 40°C . Los resultados se dan en la Tabla 4. Se estabilizaron más de 2,3 M de VOCl_2 y VO_2Cl en una solución de $\text{HCl} \sim 6\text{M}$ en un intervalo de temperatura de -5°C a 40°C , que es mucho más alto que el de la solución de ácido sulfúrico ($\sim 1,5\text{M}$ de vanadio) en el mismo intervalo de temperatura. Los aniones Cl^- parecen estabilizar los cationes VO_2^+ y VO^{2+} en la solución. Al igual que en la solución de H_2SO_4 , también se estabilizó más de 2,3 M de V^{2+} en una solución de $\text{HCl} \sim 6\text{M}$ a entre -5°C y 40°C . Sin embargo, en comparación con la de la solución de H_2SO_4 , la estabilidad del V^{3+} en la solución de HCl disminuyó. A -5°C , solo alrededor de 1,5 M de V^{3+} se pudo estabilizar en HCl 3 M, mientras que más de 2 M de V^{3+} se estabilizó en H_2SO_4 2 M (ver Tabla 4).

60 Tabla 4. Estabilidad de cationes V^{n+} en solución de HCl

	Especie V^{n+}	V^{n+} , M	H^+ , M	Cl^- , M	T , °C	Tiempo para precipitación
65	F	2,3	5,4	10	-5	Estable (>10 d)
		2,3	5,4	10	25	Estable (>10 d)
		2,3	5,4	10	40	Estable (>10 d)

a continuación

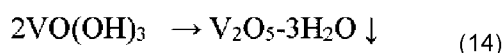
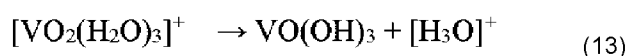
Especie V^{n+}	V^{n+} , M	H^+ , M	Cl^- , M	$T, ^\circ C$	Tiempo para precipitación
V^{3+}	1,5	3,0	7,5	-5	Estable (>10 d)
	1,8	3,0	8,4	-5	124 horas
	2,3	3,1	10	-5	96 horas
	2,3	3,1	10	25	Estable (>10 d)
	2,3	3,1	10	40	Estable (>10 d)
$V^{4+} (VO_2^+)$	2,3	5,4	10	-5	Estable (>10 d)
	2,3	5,4	10	25	Estable (>10 d)
	2,3	5,4	10	40	Estable (>10 d)
$V^{5+} (VO_2^+)$	2,3	7,7	10	-5	Estable (>10 d)
	2,3	7,7	10	25	Estable (>10 d)
	2,3	7,7	10	40	Estable (>10 d)

[0055] Según los resultados de las pruebas de estabilidad anteriores, los aniones Cl^- pueden ayudar a estabilizar los cationes VO_2^+ y VO_2^+ , y los aniones SO_4^{2-} pueden ayudar a estabilizar los cationes V^{3+} . Tanto los aniones Cl^- como SO_4^{2-} pueden estabilizar los cationes V^{2+} . Por consiguiente, una mezcla de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico puede estabilizar altas concentraciones de los cuatro cationes de vanadio. La Tabla 5 muestra la estabilidad de diferentes cationes V^{n+} en dos soluciones mixtas de SO_4^{2-} y Cl^- a una temperatura de $-5^\circ C$ a $40^\circ C$. Sin optimización, aproximadamente 2,5 M de los cuatro cationes V^{n+} se estabilizaron eficazmente en la solución ácida mixta SO_4^{2-} 2,5 M - Cl^- 6 M. A una concentración de vanadio más alta (3 M), el V^{2+} , el VO_2^+ y el VO_2^+ también se estabilizaron en la solución ácida mixta 3 M de SO_4^{2-} - 6 M de Cl^- a una temperatura de $-5^\circ C$ a $40^\circ C$. Sin embargo, el V^{3+} solo fue estable durante aproximadamente 8 días a $-5^\circ C$. Se observó precipitación de $VOCl$. Debido a la gran cantidad de calor que se genera durante el funcionamiento de un sistema VRFB, no es difícil mantener la temperatura de la celda de los electrolitos por encima de $-5^\circ C$ incluso cuando la temperatura ambiente es de $-5^\circ C$ o inferior. Además, dado que un sistema VRFB siempre funciona en condiciones de estado de carga y estado de descarga del 80 al 90 %, la concentración más alta de V^{3+} en un sistema de baterías con flujo total de vanadio de 3 M es de 2,7 M (mezcla con 0,3 M de V^{2+} , al final de una descarga del 90 %) o 2,4 M (mezcla con 0,6 M de V^{2+} , al final de una descarga del 80 %). Por lo tanto, en una realización, al usar una mezcla de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico como solución de soporte, el sistema VRFB usa una solución de soporte con una concentración total de vanadio superior a 3 M.

Tabla 5. Estabilidad del V^{n+} en las soluciones de $SO_4^{2-} + Cl^-$

Especie V^{n+}	V^{n+} [M]	H^+ [M]	SO_4^{2-} [M]	Cl^- [M]	$T (^\circ C)$	Tiempo para precipitación
	3	6	3	6	-5	Estable (>10 d)
	2,5	6	2,5	6	-5	Estable (>10 d)
	2,5	6	2,5	6	25	Estable (>10 d)
	2,5	6	2,5	6	40	Estable (>10 d)
	3	6	3	6	40	Estable (>10 d)
	3	3	3	6	-5	192 h (8 días)
	2,5	3,5	2,5	6	-5	Estable (>10 d)
	2,5	3,5	2,5	6	25	Estable (>10 d)
	2,5	3,5	2,5	6	40	Estable (>10 d)
	3	3	3	6	40	Estable (>10 d)
$V^{4+} (VO_2^+)$	3	6	3	6	-5	Estable (>10 d)
	2,5	6	2,5	6	-5	Estable (>10 d)
	2,5	6	2,5	6	25	Estable (>10 d)
	2,5	6	2,5	6	40	Estable (>10 d)
	3	6	3	6	40	Estable (>10 d)
$V^{5+} (VO_2^+)$	3	9	3	6	-5	Estable (>10 d)
	2,5	8,5	2,5	6	-5	Estable (>10 d)
	2,5	8,5	2,5	6	25	Estable (>10 d)
	2,5	8,5	2,5	6	40	Estable (>10 d)
	3	9	3	6	40	Estable (>10 d)
2.7 V^{5+} + 0.3 V^{4+}		7,7	3	6	50	Estable (>10 d)
2.7 V^{5+} + 0.3 V^{4+}		7,7	3	6	60	Estable (>10 d)

[0056] A temperaturas superiores a 40 °C, en las RFB tradicionales de sulfato totalmente de vanadio, la estabilidad del V^{5+} podría disminuir debido a la formación del V_2O_5 . Sin embargo, como se muestra en la Tabla 5, las realizaciones de la presente invención que usan soluciones mixtas de $SO_4^{2-}Cl^-$ muestran una excelente estabilidad con una mezcla de 2,7 M de V^{5+} y 0,3 M de V^{4+} (que corresponde al 90 % del estado de carga de un sistema VRFB 3 M) a temperaturas tan altas como 60 °C, lo que indica que los aniones Cl^- pueden estabilizar eficazmente los cationes VO_2^{+} . Como se describe en otra parte de la presente memoria, los cálculos de química cuántica muestran que, en soluciones que contienen Cl^- , se puede formar una especie neutra estable con la fórmula $VO_2Cl(H_2O)_2$. Haciendo referencia a la Figura 6, un diagrama representa la estructura molecular de $[VO_2(H_2O)_3]^+$ y del $VO_2Cl(H_2O)_2$. En esta estructura, un anión Cl^- , dos aniones O^{2-} y dos moléculas H_2O forman un complejo con un V^{5+} en la primera capa de coordinación. Sin aniones Cl^- en la solución, dos aniones O^{2-} y tres moléculas de H_2O forman un complejo con V^{5+} en la primera capa de coordinación y se forma una especie cargada positivamente con la fórmula $[VO_2(H_2O)_3]^+$. Los cálculos de la química cuántica también indican que, a temperaturas elevadas, esta especie cargada positivamente tiende a convertirse en $V_2O_5 - 3H_2O$ por desprotonación (reacción 13) y condensación (reacción 14). Las diferencias estructurales parecen explicar la estabilidad mucho mejor de los cationes VO_2^{+} en soluciones que contienen Cl^- . Debido a la formación de una estructura estable de $VO_2Cl(H_2O)_2$, la concentración de equilibrio del gas Cl_2 en la solución de catolito debería ser inferior a la que se muestra en la Figura 5.



[0057] En las realizaciones que comprenden soluciones mixtas de $SO_4^{2-}Cl^-$, la estabilidad del V^{4+} está controlada por la solubilidad del $VOSO_4$, y la estabilidad del V^{3+} está controlada por la solubilidad del $VOCl$. La mejora de la estabilidad del V^{4+} se debe a la disminución de la concentración de SO_4^{2-} en la solución, y la mejora de la estabilidad del V^{3+} se debe a la disminución de la concentración de Cl^- . El catión V^{2+} es estable en soluciones que contienen Cl^- y SO_4^{2-} .

[0058] En las RFB tradicionales de sulfato de vanadio, la eficiencia energética es de aproximadamente el 80 %, lo que significa que aproximadamente el 20 % de la energía total se pierde en forma de calor residual durante cada ciclo. Para un sistema adiabático, este calor puede elevar la temperatura de todo el sistema en aproximadamente 5 °C. Debido a la gran cantidad de generación de calor residual, la estabilidad de los electrolitos en un intervalo de alta temperatura es una preocupación importante, especialmente durante los días calurosos. Las realizaciones de la presente invención que abarcan las RFB totalmente de vanadio que utilizan un sistema mixto de soluciones que soportan $SO_4^{2-}Cl^-$ no solo pueden mejorar la densidad de energía, sino que también pueden expandir la ventana de temperatura de operación de 10 a 40 °C a -5 a 60 °C. Durante los fríos días de invierno, un aislamiento limitado puede mantener fácilmente la temperatura del sistema por encima de los -5 °C. Por consiguiente, en las realizaciones preferidas, no se necesita una gestión activa del calor.

[0059] Se usaron varias celdas VRFB pequeñas para evaluar el rendimiento de dos sistemas mixtos de sulfato y cloruro de vanadio (con vanadio 2,5 M y 3,0 M). A modo de comparación, también se midió el rendimiento de un sistema de sulfato de vanadio (con vanadio 1,6 M). Los resultados se resumen en la Tabla 6. Los sistemas mixtos de sulfato y cloruro muestran una densidad de energía mucho mayor que el sistema de sulfato. Incluso con una mayor concentración de vanadio, todos los sistemas mixtos de sulfato de vanadio y cloruro mostraron una eficiencia energética similar a la del sistema de sulfato de vanadio. La Figura 7 proporciona la eficiencia coulombiana cíclica, la eficiencia de voltaje y la eficiencia energética del sistema de ácido mixto de cloruro y sulfato de vanadio de 2,5 M a diferentes temperaturas ambientales. Se observó un rendimiento estable con este nuevo sistema. Durante un período de 20 días de funcionamiento, las presiones en fase gaseosa de los contenedores de anolito y catolito permanecieron constantes, lo que indica que no se produjo ningún desprendimiento significativo de gas en todo el sistema. La viscosidad y la densidad de una solución que contiene 2,5 M de $VOSO_4$ y 6 M de HCl a 30 °C son de 6,1 cP y 1,40 g/ml respectivamente, ligeramente inferiores a los 6,4 cP y 1,45 g/ml de una solución que contiene 2,0 M de $VOSO_4$ y 3,0 M de H_2SO_4 .

Tabla 6. Rendimiento de todas las celdas de flujo redox utilizando las soluciones $SO_4^{2-}Cl^-$ mezcladas

Corriente de descarga, mA/cm ²	Densidad de energía Wh/L			Eficiencia coulombiana η_c			Eficiencia energética η_E			Eficiencia de voltaje η_V		
	2,5VS 6Cl	3VS 6Cl	1,6V 4,5S	2,5VS 6Cl	3VS 6Cl	1,6V 4,5S	2,5VS 6Cl	3VS 6Cl	1,6V 4,5S	2,5VS 6Cl	3VS 6Cl	1,6V 4,5S
100	36,2	39,5	22,3	0,95	0,95	0,94	0,81	0,76	0,83	0,85	0,80	0,88
75	37,5	40,8	22,4	0,96	0,96	0,94	0,84	0,81	0,85	0,88	0,84	0,90
50	38,5	41,8	22,6	0,96	0,97	0,94	0,87	0,85	0,87	0,91	0,88	0,92
25	39,2	43,1	22,6	0,96	0,97	0,94	0,90	0,89	0,88	0,93	0,91	0,94

1. Condiciones de funcionamiento de la celda: Celda de flujo de 10 cm². Cargada a 1,7 V con una corriente de 50 mA/cm².
2. **2.5VS 6HCl:2.5M V 2.5M SO₄²⁻ 6M Cl⁻; 3VS6HCl3M V 3M SO₄²⁻ 6M Cl⁻; 1.6V 4.5S:1.6M V4.5M SO₄²⁻.**

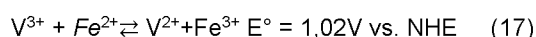
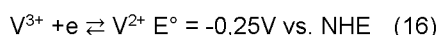
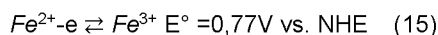
[0060] Los detalles del experimento relacionados con las RFB totalmente de vanadio que utilizan soluciones mixtas que soportan SO₄²⁻Cl⁻ son los siguientes. Las celdas de flujo consistían en dos electrodos de grafito, dos colectores de corriente de cobre revestidos de oro, dos juntas de PTFE y una membrana Nafion® 117. El área activa del electrodo y la membrana era de aproximadamente 10 cm². Se usó un probador de baterías Arbin para evaluar el rendimiento de las celdas de flujo y para controlar la carga y descarga de los electrolitos. Se empleó un potencióstato Solartron 1287 para experimentos voltampericos cíclicos (VC). El caudal se fijó en 20 ml/min, que se controló mediante una bomba peristáltica. Una celda de flujo equilibrado contenía aproximadamente 50 ml de anolito y 50 ml de catolito.

[0061] Para la evaluación del rendimiento de la celda y la preparación de la solución electrolítica, la celda se cargó normalmente a una densidad de corriente de 50 mA/cm² a 1,7 V y se descargó a 0,8 V con una densidad de corriente de 25 a 100 mA/cm². Las pruebas de ciclo celular se realizaron al 90 % de estado de carga y estado de descarga con una densidad de corriente de carga y descarga fija de 50 mA/cm².

[0062] Las soluciones electrolíticas de V²⁺, V³⁺, V⁴⁺ y V⁵⁺ utilizadas en este trabajo se prepararon electroquímicamente en celdas de flujo utilizando VOSO₄ (de Alfa Aesar) y VCl₃ como productos químicos de partida. Las soluciones de VCl₃ se prepararon disolviendo V₂O₃ (de Alfa Aesar) en soluciones de HCl. Las pruebas de estabilidad electrolítica se llevaron a cabo en tubos de polipropileno a -5 °C, temperatura ambiente, 40 °C, 50 °C y 60 °C, usando aproximadamente 5 ml de solución para cada muestra. Durante las pruebas de estabilidad, las muestras se mantuvieron estáticas sin agitación alguna y se monitorizaron diariamente a simple vista para detectar la formación de precipitación. La viscosidad de la solución se midió usando un tubo viscosímetro calibrado Ubbelohde.

[0063] Los cálculos termodinámicos de la reacción 2VO₂⁺ (a) + 4H⁺ (a) + 2Cl⁻ (a) = 2VO²⁺ se llevaron a cabo utilizando el programa HSC Chemistry® 6.1 de Outotec Research Oy. Los cálculos de química cuántica se llevaron a cabo utilizando el programa *Amsterdam Density Functional* (ADF).

[0064] Otra realización más, no según la invención, se relaciona con un sistema de batería de flujo redox basado en el par redox de Fe y V. En este sistema, el anolito comprende V²⁺ y V³⁺ en la solución de soporte, mientras que el catolito comprende Fe²⁺ y Fe³⁺ en la solución de soporte. Las reacciones redox y sus potenciales estándar se pueden describir de la siguiente manera:



[0065] El sistema Fe/V, no según la invención, puede proporcionar beneficios significativos al tiempo que evita algunos de los problemas intrínsecos de los sistemas convencionales. Por ejemplo, ciertas realizaciones del sistema Fe/V no usan catalizadores y/o sistemas de gestión de alta temperatura, lo que aumenta la complejidad y el costo del sistema. Además, la evolución del gas H₂ durante la carga se minimiza, ya que el potencial de trabajo del V²⁺ / V³⁺ (-0,25 V) es considerablemente mayor que el de otros, como el Cr²⁺ / Cr³⁺ (-0,41 V). En el catolito, el par redox Fe²⁺ / Fe³⁺ es electroquímicamente reversible y puede ser menos oxidativo que otras especies iónicas comunes, como el V⁴⁺ / V⁵⁺, lo que puede resultar en una mayor estabilidad a altas temperaturas y, al mismo tiempo, evitar materiales de membrana costosos y resistentes a la oxidación, como el copolímero de fluoropolímero a base de tetrafluoroetileno sulfonado.

[0066] En un ejemplo en donde se usaron soluciones reactivas mixtas de Fe y V, se preparó un electrolito para las pruebas de baterías de flujo redox de Fe/V disolviendo VCl₃ (99 %) y FeCl₂ (98 %) en HCl concentrado (38 %). El estudio voltamperico cíclico (VC) se llevó a cabo en soluciones de Fe/V + HCl con diversas concentraciones para identificar los pares redox y la reversibilidad electroquímica utilizando un potencióstato SOLARTRON 1287 (SOLARTRON ANALYTICAL, EE. UU.). Se usaron un cable de Pt y un electrodo de Ag/AgCl como contraelectrodos y electrodos de referencia, respectivamente. Como electrodos de trabajo se usaron electrodos de carbono vítreo y fieltro de grafito (φ = 5,5 mm) sellados en un colector de corriente metálico. La velocidad de escaneo fue de 0,5 mV/s. Se usaron fieltros de grafito idénticos sin catalizadores redox tanto en las pruebas VC como en las de celdas de flujo.

[0067] El rendimiento de la celda se midió con procedimientos de corriente constante usando un sistema de celdas de flujo. El área aparente del fieltro de grafito era de 10 cm² (2 cm × 5 cm), en contacto con la membrana. Se usaron Fe/V 1,25 M en solución de HCl 2,3 M y Fe/V 1,17 M en solución de HCl 2,15 M con un copolímero de fluoropolímero a base de tetrafluoroetileno sulfonado (es decir, NAFION) o una membrana de hidrocarburo de bajo

coste, tal como una membrana de poli (fenilsulfona) sulfonada (es decir, S-RADEL), respectivamente. El volumen y el caudal de cada electrolito fueron de 50 ml y 20 ml/min. La celda de flujo se cargó a 1,3 V y luego se descargó a 0,5 V a una densidad de corriente de 50 mA/cm².

[0068] La estabilidad química de las membranas disponibles en el mercado se determinó sumergiéndolas en una solución de cloruro total de Fe³⁺ 0,15 M y 7 M a 40 °C, y en una solución de sulfato total de V⁵⁺ 0,1 M y 5 M a modo de comparación. Durante las pruebas de estabilidad, las muestras se mantuvieron estáticas sin agitación alguna y se monitorizaron diariamente a simple vista para detectar cambios de color que indicaran la oxidación de la membrana.

[0069] Las Figuras 8 (a) y (b) muestran los resultados VC de Fe y V 1,5 M en una solución de soporte de ácido clorhídrico 1 M usando un electrodo de fieltro de grafito y carbono vítreo, respectivamente. La densidad de corriente se normaliza con respecto al área geométrica del electrodo de trabajo. Se observaron espectros VC similares tanto en el electrodo de trabajo de fieltro de carbono vítreo como en el de grafito, y el electrodo de fieltro de grafito demostró un mayor sobrepotencial debido a la baja conductividad. Se observaron dos picos redox que indican dos reacciones redox, Fe³⁺ / Fe²⁺ para el positivo y V²⁺ / V³⁺ para el negativo. Más importante aún, no se observó ninguna corriente de desprendimiento de hidrógeno significativa a potenciales por debajo del pico de reducción V³⁺, lo que indica que no se produjo ningún desprendimiento significativo de gas en el electrodo negativo durante el proceso de carga cuando se empleó un par redox V²⁺ / V³⁺. Los picos de oxidación y reducción aparecen en los escaneos directos e inversos del lado positivo, que revelaron un par redox reversible de Fe³⁺ / Fe²⁺ con un potencial de aproximadamente 0,5 V. Del mismo modo, no se ha observado ninguna corriente anódica asociada con la evolución del gas Cl₂ y/u O₂. Por lo tanto, los pares redox Fe³⁺ / Fe²⁺ y V³⁺ / V²⁺ en solución de soporte de cloruro se pueden usar en las semiceldas negativas y positivas según las realizaciones de la presente invención.

[0070] Se probó una célula de flujo Fe/V con una membrana NAFION 117, esta célula no perteneciendo a la invención. Un gráfico de voltaje de celda frente al tiempo muestra el perfil de voltaje de celda con respecto a la capacidad de celda y el SOC de celda. El SOC se calcula según la capacidad de carga máxima. La celda de flujo redox Fe/V, que no pertenece a la invención, puede cargarse y descargarse a un SOC en el rango de 0-100 %. Se puede lograr una tasa de utilización cercana al 100 %. Hasta 50 ciclos, la celda de Fe/V, que no pertenece a la invención, demostró una eficiencia coulombiana estable del -97 %, una eficiencia energética del -78 % y una eficiencia de voltaje de ~ 80 %, como se muestra en la Figura 3 (c). La celda de Fe/V, que no pertenece a la invención, también demostró una excelente capacidad y capacidad de retención de densidad de energía, como se muestra en la Figura 3 (d), con una pérdida del 0,1 % por ciclo en la capacidad de carga durante 50 ciclos.

[0071] Se pueden usar membranas de bajo coste disponibles en el mercado, que incluyen un separador microporoso, en lugar de membranas relativamente caras de NAFION (es decir, copolímero de fluoropolímero a base de tetrafluoroetileno a base de tetrafluoroetileno) relativamente caras. Membranas alternativas adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, membranas de intercambio iónico basadas en hidrocarburos disponibles comercialmente; por ejemplo, la membrana de intercambio aniónico SELEMION® (APS, de Asahi Glass, Japón), la membrana de intercambio catiónico SELEMION® (CMV, de Asahi Glass, Japón) y la membrana de poli(fenilsulfona) sulfonada (S-RADEL® (RADEL® de Solvay Advanced Polymers, EE. UU.), y los separadores microporosos que se utilizan normalmente en las baterías de litio, por ejemplo; Separador microporoso CELGARD® (Celgard, EE. UU.).

[0072] El rendimiento electroquímico de una celda de Fe/V que emplea una membrana S-RADEL, no perteneciendo esta celda a la invención, se evaluó luego usando protocolos de prueba idénticos a los de la membrana de Nafion. Se obtuvieron una eficiencia coulombiana, una eficiencia de voltaje y una eficiencia energética similares a las de la membrana de Nafion.

[0073] En una realización preferida, la densidad de energía de los sistemas RFB de Fe/V se puede mejorar usando una solución de soporte que comprende iones mixtos de SO₄²⁻Cl⁻ para aumentar la concentración de reactivo en el anolito y el catolito. Con referencia a la Tabla 7, la solubilidad de los iones Fe²⁺ y Fe³⁺ es mayor en los ácidos mixtos H₂SO₄-HCl que en el ácido clorhídrico.

[0074] Tabla 7. Estabilidad de los cationes Feⁿ⁺ en las soluciones mixtas de H₂SO₄-HCl

Especie Fe ⁿ⁺	Fe ⁿ⁺ , M	H ⁺ , M	SO ₄ ²⁻ , M	Cl ⁻ , M	T, °C	Tiempo para precipitación
Fe ²⁺	2	4	2	4	25	Estable (>6 d)
Fe ³⁺	2	6	2	6	25	Estable (>6 d)

[0075] Si bien se han mostrado y descrito varias realizaciones de la presente invención, será evidente para los expertos en la materia que se pueden realizar muchos cambios y modificaciones sin apartarse de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sistema de baterías de flujo redox totalmente de vanadio, que comprende un anolito que comprende V^{2+} y V^{3+} en una solución de soporte acuosa y un catolito que comprende V^{4+} y V^{5+} en una solución de soporte acuosa, caracterizado porque la solución de soporte tanto para el anolito como para el catolito comprende Cl^- , en donde el catolito comprende $VO_2Cl(H_2O)_2$.
- 10 2. El sistema de la reivindicación 1, en donde la solución de soporte comprende una mezcla de iones SO_4^{2-} y Cl^- .
3. El sistema de la reivindicación 2, en donde la relación de concentración molar de Cl^- a SO_4^{2-} está entre 1:100 y 100:1.
- 15 4. El sistema de la reivindicación 2, en donde la relación de concentración molar de Cl^- a SO_4^{2-} está entre 1:10 y 10:1.
- 20 5. El sistema de la reivindicación 2, en donde la relación de concentración molar de Cl^- a SO_4^{2-} está entre 1:3 y 3:1.
6. El sistema de la reivindicación 1 carece de un dispositivo de gestión térmica que regule activamente la temperatura de la celda.
- 25 7. El sistema de la reivindicación 1, en donde la concentración de cationes de vanadio es superior a 0,5 M
8. El sistema de la reivindicación 1, en donde la concentración de cationes de vanadio es superior a 1,7 M.
9. El sistema de la reivindicación 1, en donde la concentración de cationes de vanadio es superior a 2,5 M.

30

35

40

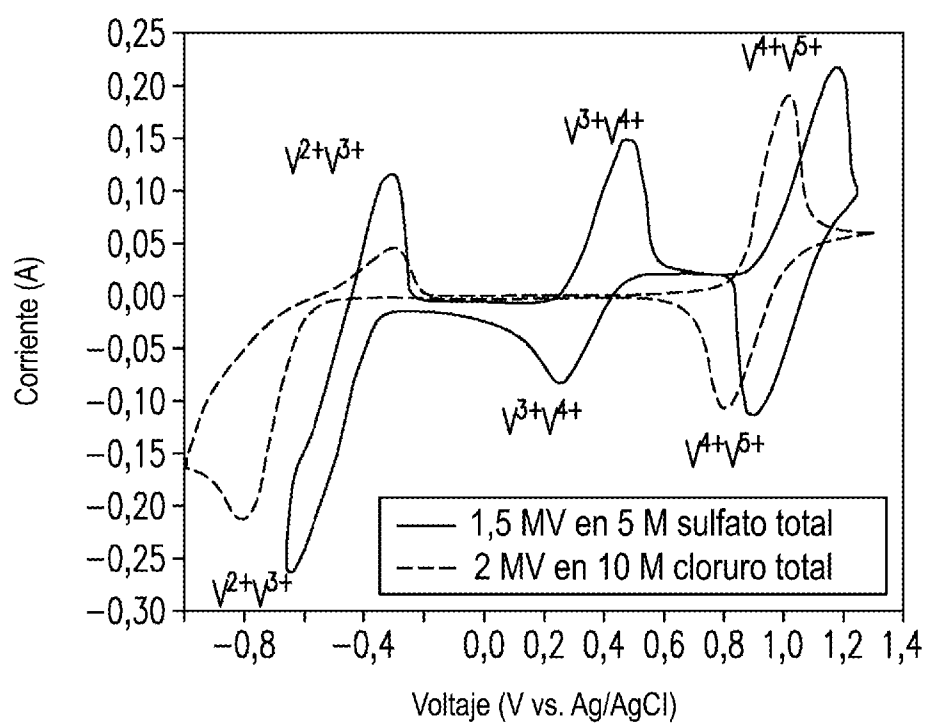
45

50

55

60

65

*Figura 1*

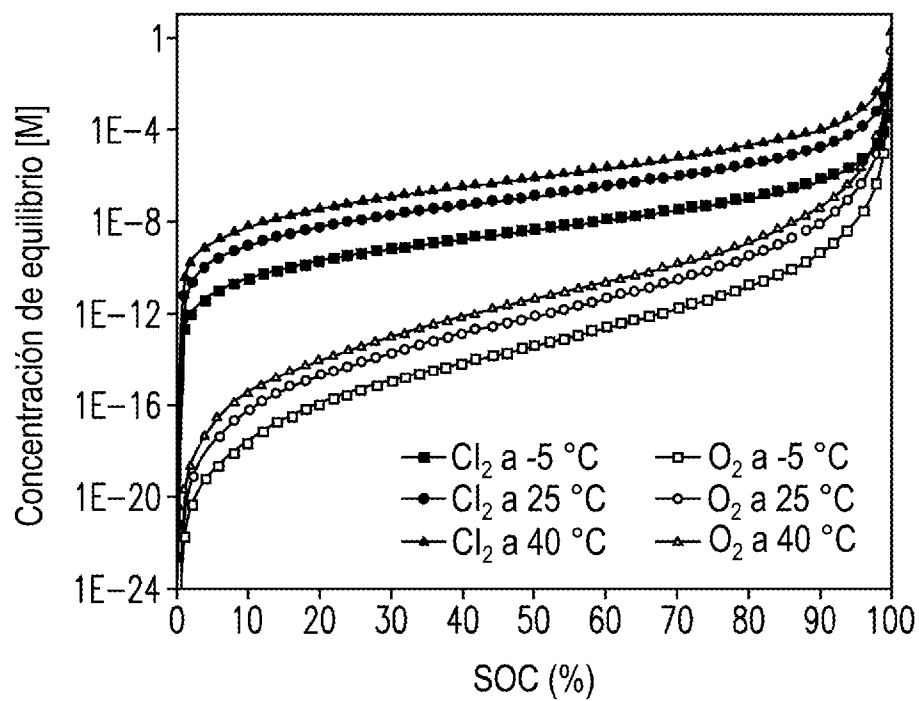


Figura 2a

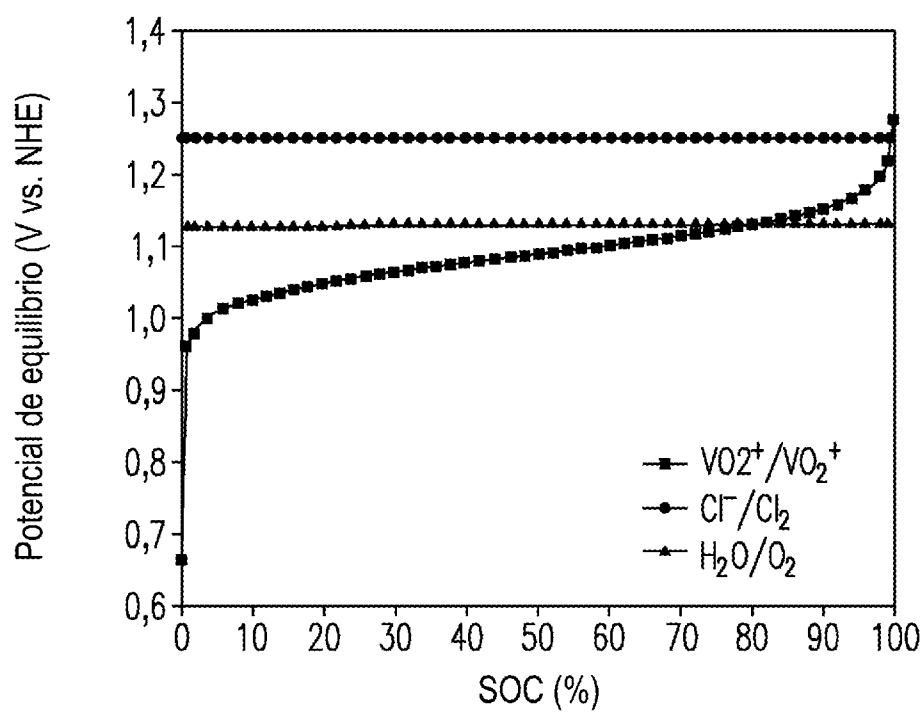
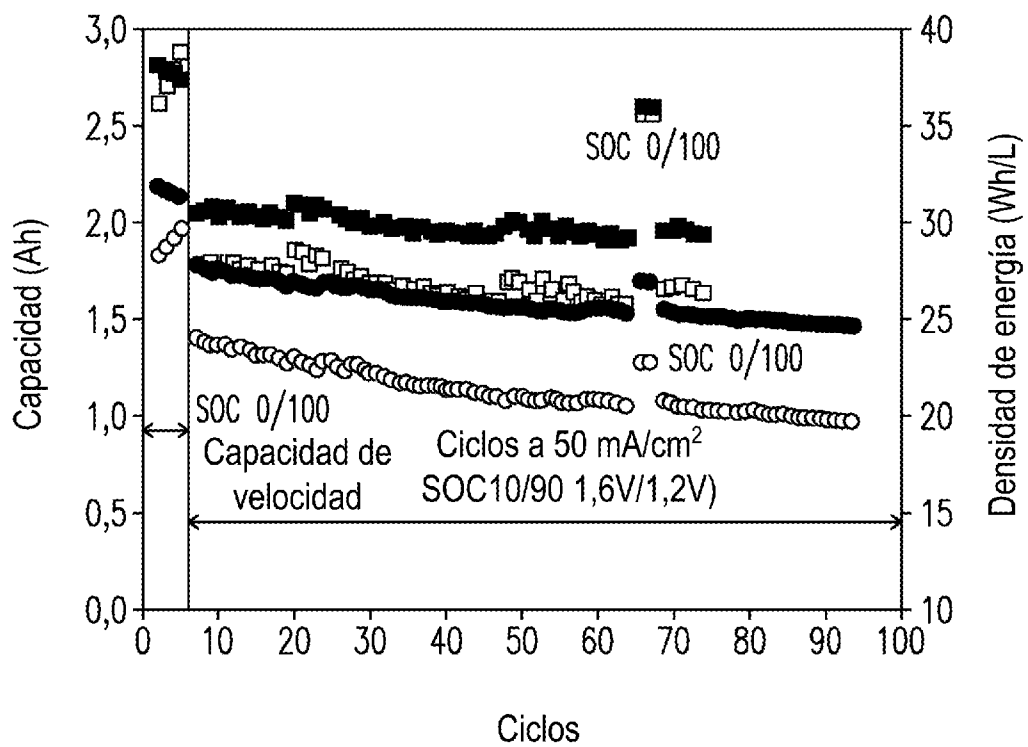
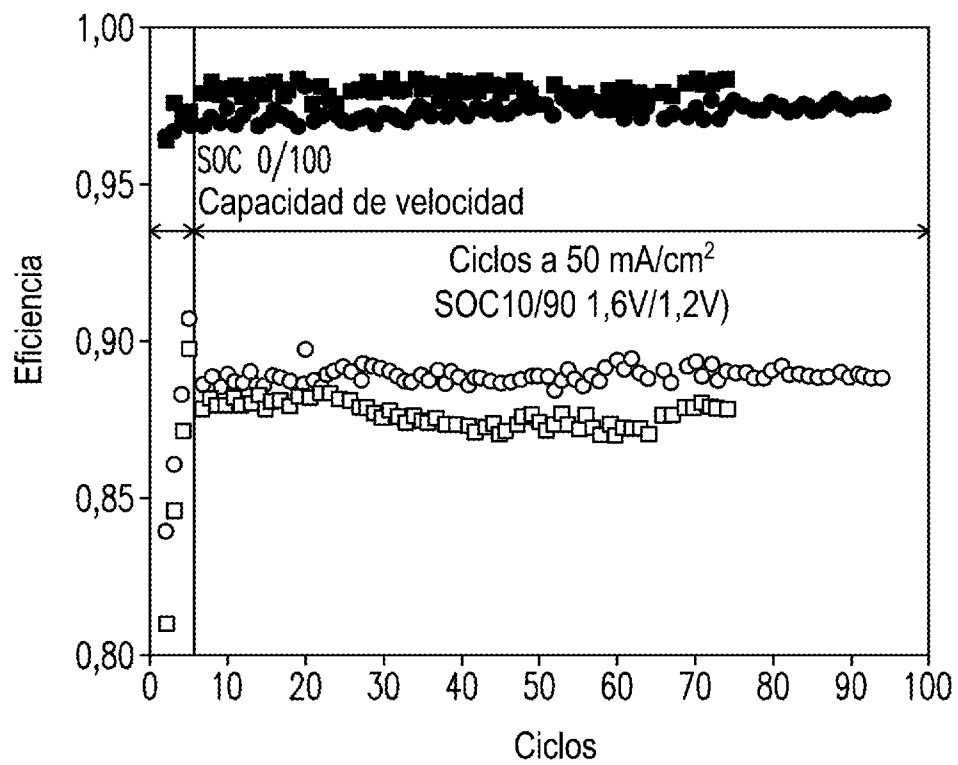


Figura 2b



- Capacidad: 2,3 MV en 10 M cloruro total
- Capacidad: 1,7 MV en 5 M sulfato total
- Densidad de energía: 2,3 MV en 10 M cloruro total
- Densidad de energía: 1,7 MV en 5 M sulfato total

Figura 3a



- Capacidad: 2,3 MV en 10 M cloruro total
- Capacidad: 1,7 MV en 5 M sulfato total
- Densidad de energía: 2,3 MV en 10 M cloruro total
- Densidad de energía: 1,7 MV en 5 M sulfato total

Figura 3b

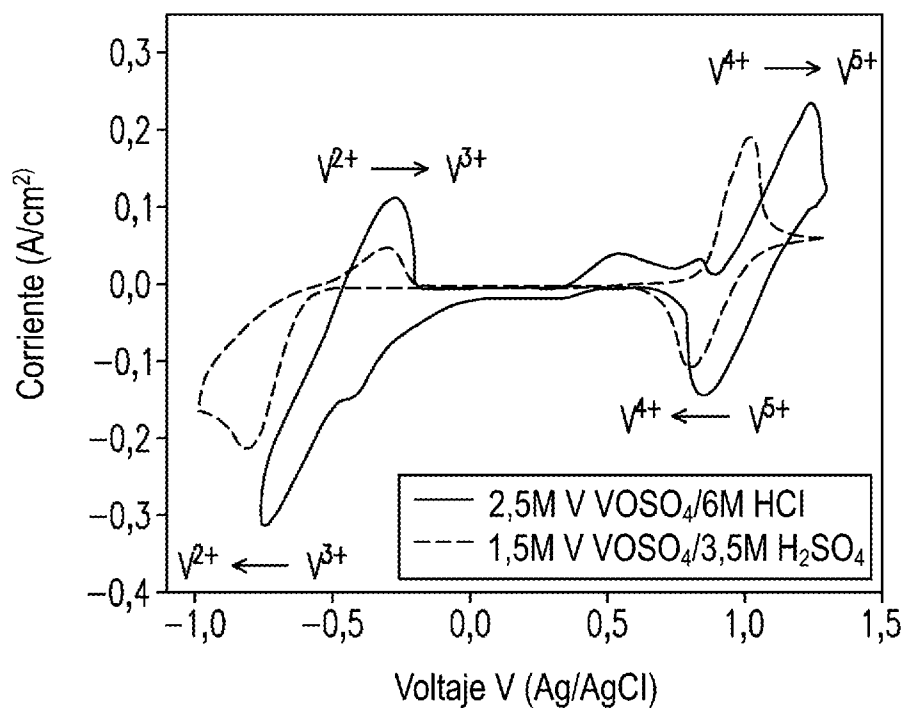


Figura 4

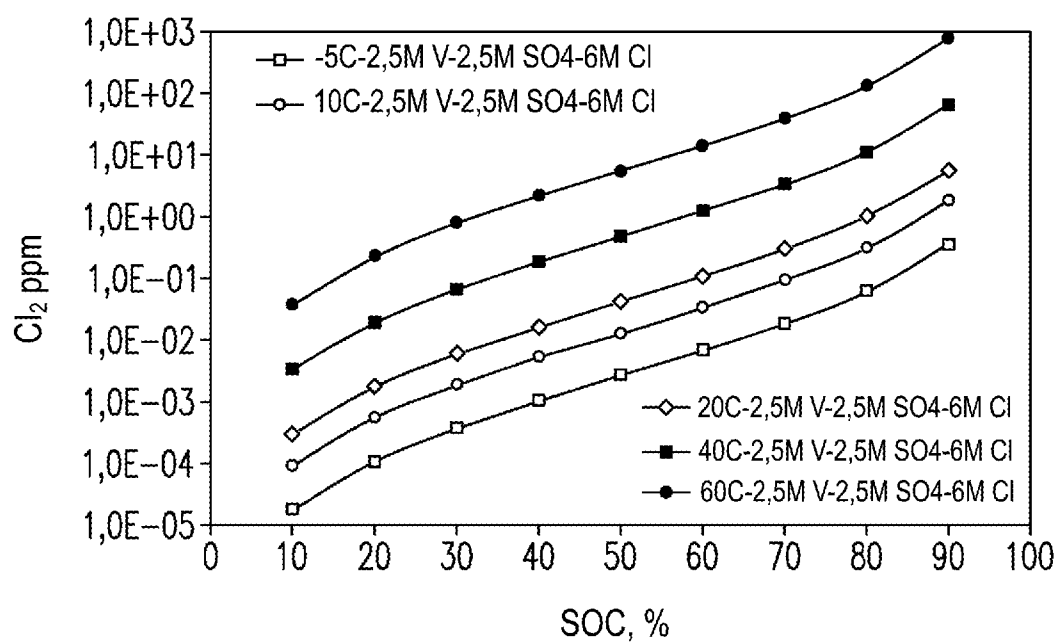


Figura 5

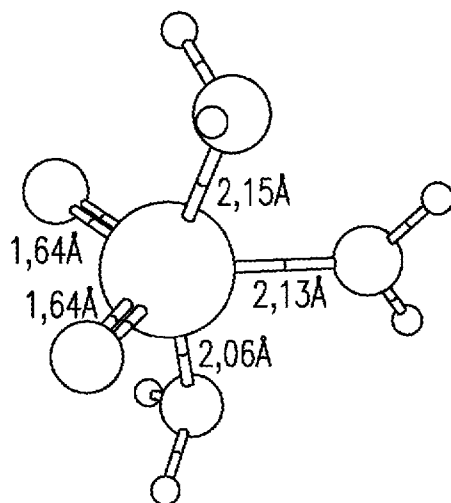


Figura 6a

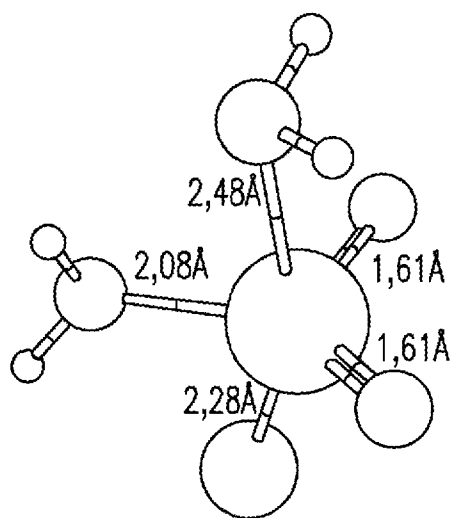


Figura 6b

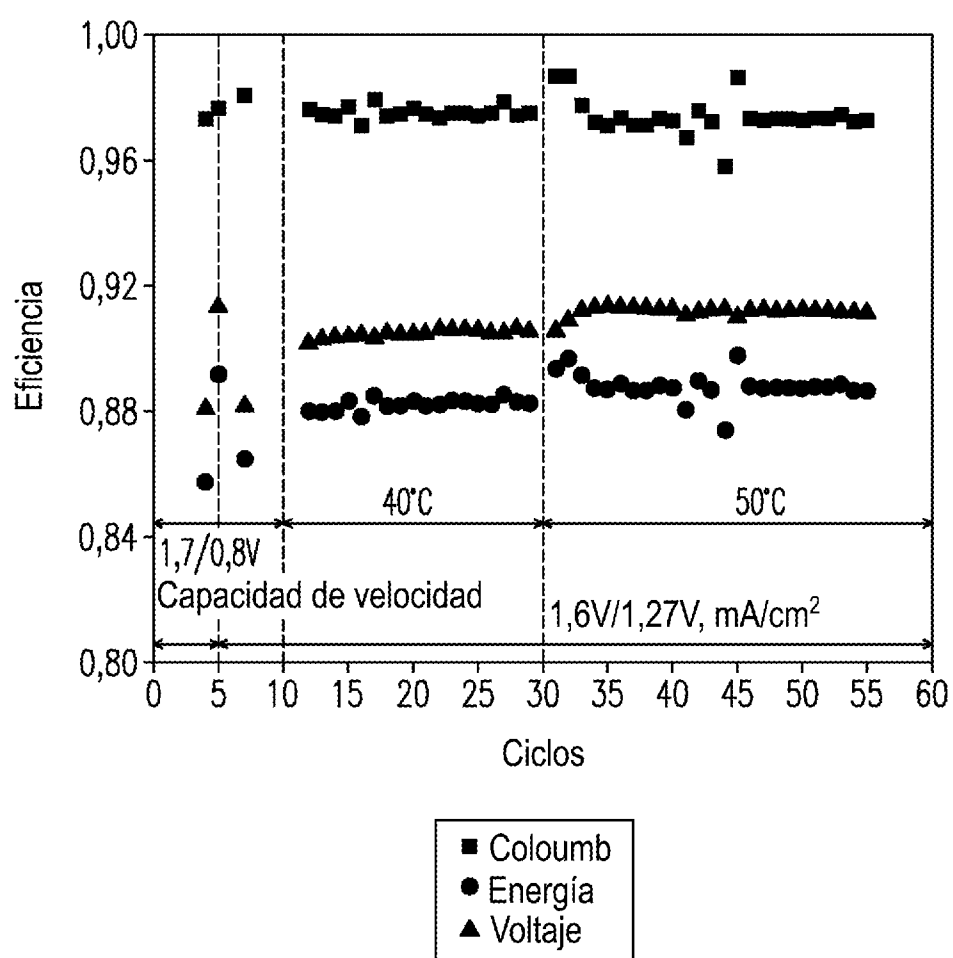


Figura 7

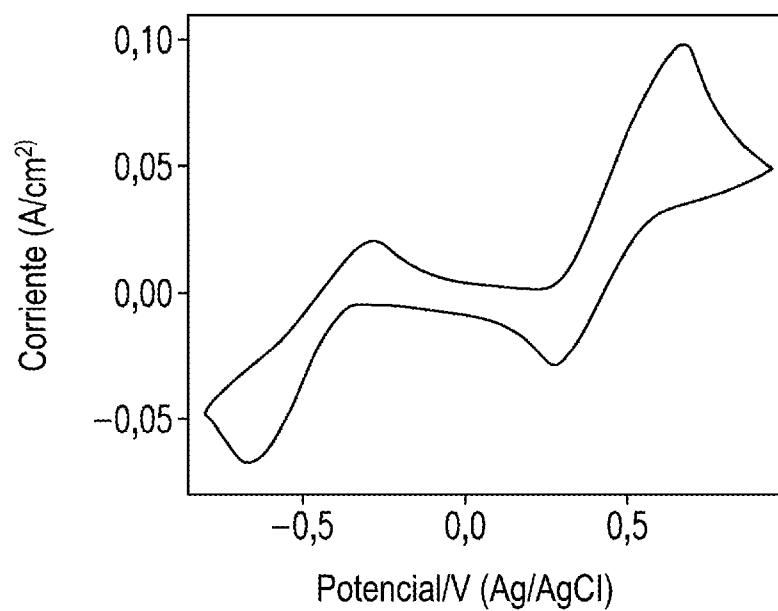


Figura 8a

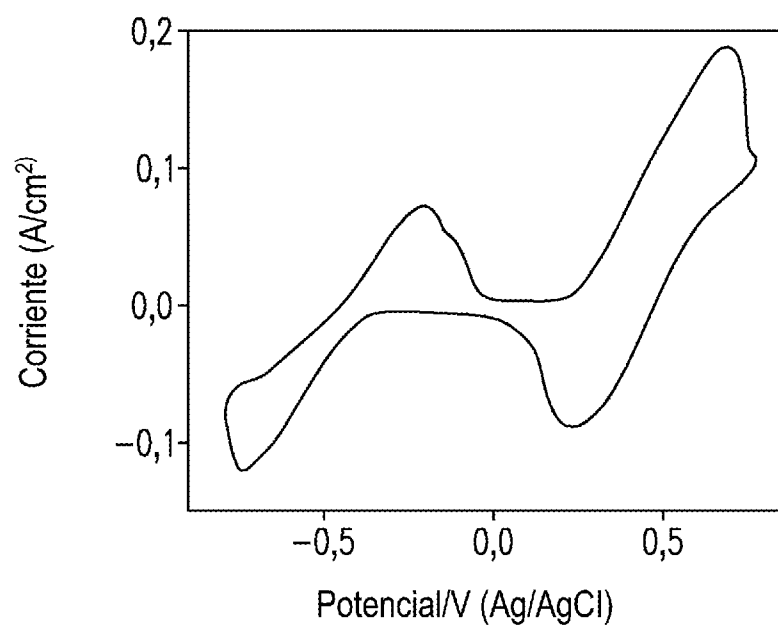


Figura 8b

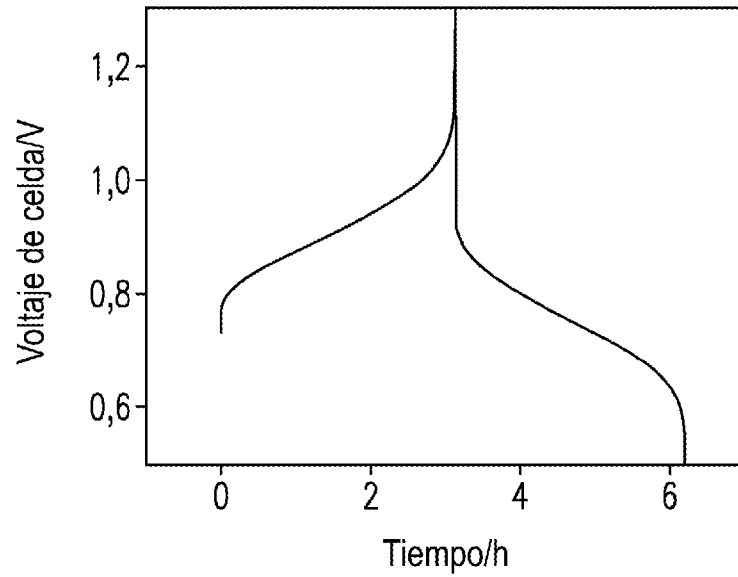


Figura 9a

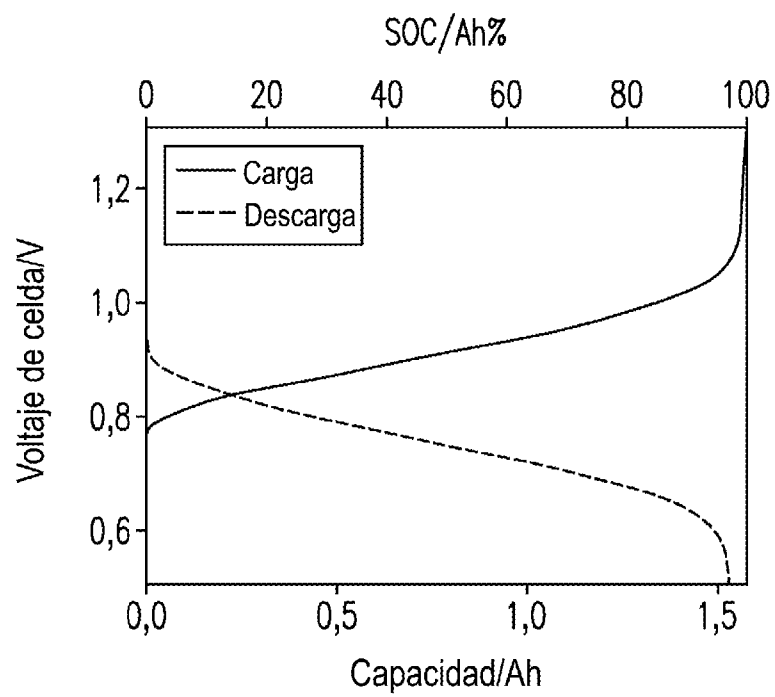


Figura 9b

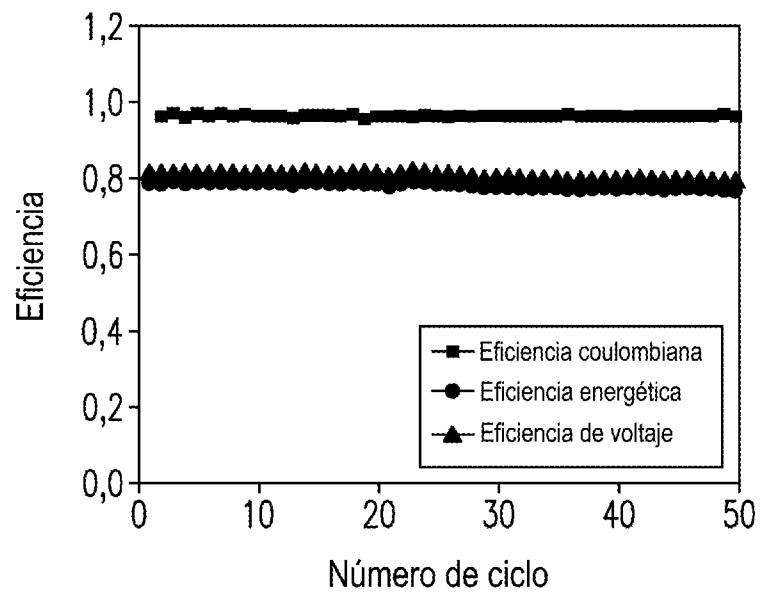


Figura 9c

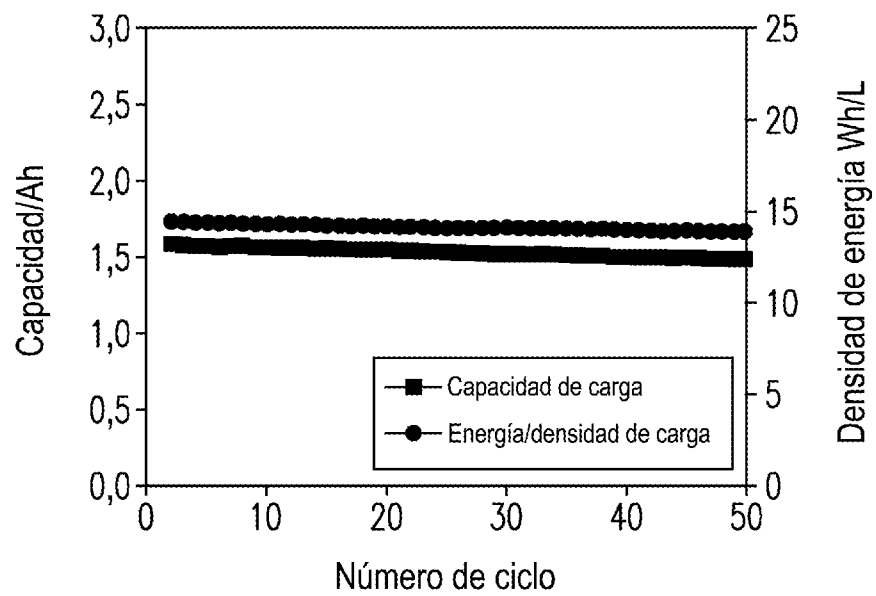


Figura 9d

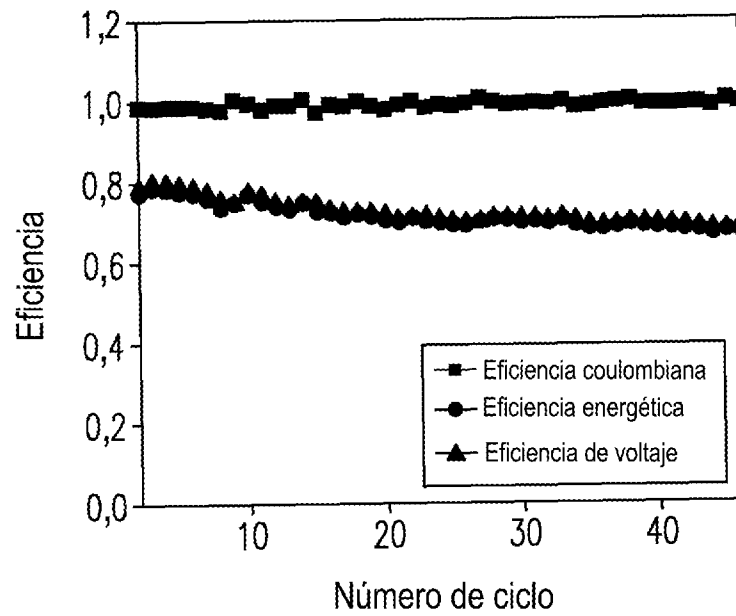


Figura 10a

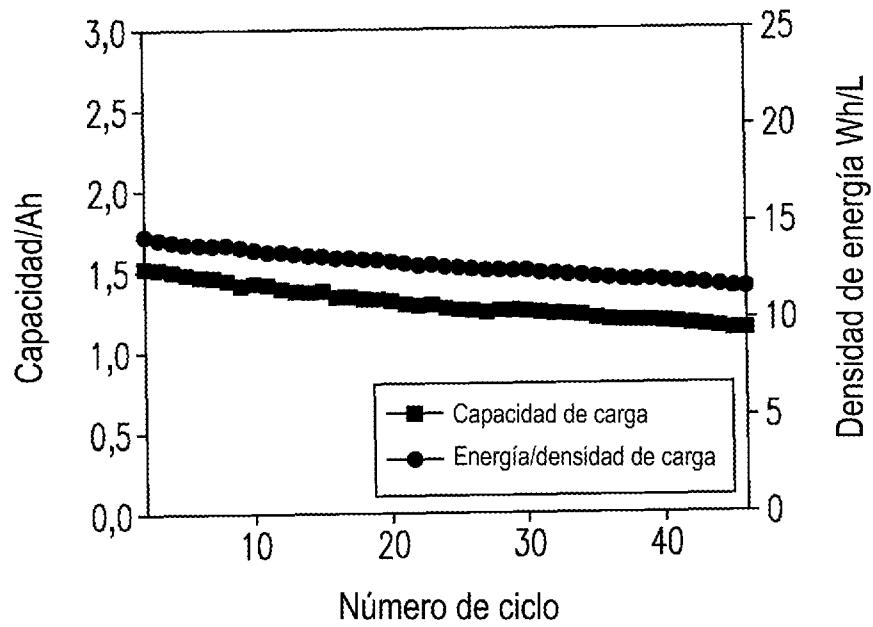


Figura 10b