

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 019**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2019 PCT/IB2019/052131**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2019 WO19197917**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2019 E 19716575 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2023 EP 3776707**

54 Título: **Batería de flujo con membrana que tiene diferentes selectividades**

30 Prioridad:

09.04.2018 IT 201800004325

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

07.11.2023

73 Titular/es:

**POLITECNICO DI MILANO (100.0%)
Piazza Leonardo da Vinci 32
20133 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**ZAGO, MATTEO y
CASALEGNO, ANDREA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 953 019 T3

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

DESCRIPCIÓN

Batería de flujo con membrana que tiene diferentes selectividades

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a una batería de flujo.

5 Estado de la técnica

Una batería de flujo es una celda electroquímica en la que los procesos de carga y descarga se llevan a cabo mediante reacciones de oxidación y reducción de iones.

10 Las baterías de flujo comprenden dos semiceldas, una es positiva y la otra es negativa, estando provista cada una de las cuales de un electrodo activo y un distribuidor, a través de los cuales se hace fluir un electrolito a través del electrodo. Más en particular, la semicelda positiva está alimentada por un catolito, mientras que la semicelda negativa está alimentada por un anolito. El catolito y el anolito generalmente son soluciones acuosas ácidas que contienen los iones necesarios para las correspondientes reacciones redox, generalmente iones metálicos en diferentes condiciones de oxidación (en adelante denominados "iones redox"), y un ion necesario para el transporte de carga en el electrolito, que es típicamente hidronio H_3O^+ (en lo sucesivo llamado "ion de intercambio").

15 Cada semicelda comprende al menos un depósito de electrolito y también una bomba para suministrar el propio electrolito a través del electrodo. Cada tanque contiene una cantidad previamente definida de electrolito y, por consiguiente, de iones redox útiles para las reacciones redox para operar la batería de flujo.

Las dos semiceldas están separadas por una membrana de intercambio iónico, entre este tipo de membranas, las más utilizadas son las membranas de intercambio de protones, por ejemplo las membranas perfluorosulfónicas.

20 Estas membranas, aunque tienen una conductividad protónica óptima y una buena resistencia a un ambiente oxidante, tienen la desventaja de ser poco selectivas hacia los iones redox presentes en los electrolitos, los cuales por consiguiente pueden penetrar a través de la membrana, mezclarse entre sí y posiblemente también reaccionar.

25 Dicho fenómeno también conocido como flujo cruzado, al que se suma un complejo mecanismo de transporte de agua controlado por difusión y electroósmosis, conlleva cambios no deseados de cantidad y/o composición de los electrolitos en los tanques correspondientes (conocido como desequilibrio), por consiguiente se reduce la capacidad útil de la batería. El flujo cruzado también conlleva una disminución de la eficiencia culómbica de la batería de flujo. Además, los efectos del flujo cruzado tienen una intensidad diferente según el ion redox permeado.

30 De hecho, los iones redox presentes en los electrolitos tienen diferentes estados de oxidación, y algunos de ellos son más perjudiciales para el desequilibrio y la eficiencia culómbica que otros iones. Por ejemplo, con referencia a las baterías de vanadio, el anolito contiene el par V^{2+}/V^{3+} , y el catolito contiene el par VO_2^+/VO_2^{2+} . El ion más perjudicial en el electrodo negativo es VO_2^+ , ya que reacciona con dos iones V^{2+} (que es el ion requerido para el funcionamiento de la batería durante la etapa de descarga en el electrodo negativo). Por el contrario, en el electrodo positivo, el ion V^{2+} es más perjudicial ya que reacciona con dos iones VO_2^+ (mientras V^{3+} reacciona con un solo ion VO_2^+). En otras palabras, en las baterías de vanadio, la permeación de los iones V^{2+} y VO_2^+ es más problemática que la permeación de los iones V^{3+} y VO_2^{2+} .

35 Una primera solución al problema del flujo cruzado consistió en aumentar el grosor de las membranas de intercambio iónico, por ejemplo, desde aproximadamente 50 μm hasta aproximadamente 200 μm .

40 Aunque se obtiene una reducción del flujo cruzado, este enfoque no es completamente satisfactorio porque implica un aumento de las pérdidas óhmicas. Un aumento excesivo del grosor de la membrana obliga a disminuir la densidad de corriente operativa, para asegurar el valor de eficiencia energética requerido, que generalmente es superior al 80%. Una menor densidad de corriente implica el uso de una mayor área activa en la batería, aumentando por consiguiente los costos del sistema.

45 El documento US 2014/255821 describe una membrana para una batería de flujo, sobre la que se aplica una membrana porosa adicional que tiene un grosor no superior a 500 μm , donde los poros de la misma tienen un tamaño no superior a 100 nm. Dicha membrana porosa adicional tiene por objeto reducir el paso de iones redox a través de la membrana, aprovechando la dimensión de los poros, comparable al tamaño de los iones redox a bloquear, y mayor que el tamaño del ion de intercambio. Por ejemplo, con referencia a la batería de flujo de vanadio, los poros pueden tener dimensiones inferiores a 30 nm.

50 Además, este enfoque presenta algunas limitaciones. Los poros que tienen un tamaño del orden de los diez nanómetros, si bien aseguran una mayor selectividad hacia los iones redox de los electrolitos, provocan una inhibición parcial del paso del hidronio, aumentando así las pérdidas óhmicas de la batería de flujo.

Otro problema de la membrana adicional consiste en tener propiedades homogéneas, y particularmente una capacidad homogénea de bloquear los iones en toda su superficie, mientras que la concentración de iones a bloquear es

heterogénea en una misma superficie. Por tanto, la membrana adicional reduce el flujo cruzado de los iones con la misma intensidad en toda la superficie activa y, por consiguiente, aumenta las pérdidas óhmicas.

Breve compendio de la invención

5 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar una batería de flujo que tenga un buen compromiso entre la selectividad hacia los iones redox de los electrolitos y una buena conductividad iónica a través de la membrana.

Este y otros objetos se cumplen mediante una batería de flujo según la reivindicación 1.

Las reivindicaciones dependientes definen posibles formas de realización ventajosas de la invención.

La idea que subyace a la invención consiste en proporcionar una o más capas de un material de barrera que tenga una selectividad variable hacia los iones cuyo flujo no es deseado.

10 Breve descripción de los dibujos

Con el fin de comprender mejor la invención y apreciar las ventajas de la misma, se describirán a continuación algunas formas de realización ejemplificativas y no limitativas de la misma con referencia a la figura adjunta, que ilustra una batería de flujo según una posible forma de realización de la invención.

Descripción de algunas formas de realización de la invención

15 Una batería de flujo, según la invención, se indica en la figura adjunta con la referencia 1. Generalmente, la batería de flujo 1 comprende:

- una primera semicelda 2, que comprende al menos un primer tanque 20 para un primer electrolito, un primer electrodo 21 conectado al primer tanque 20, un primer elemento de alimentación 22 para alimentar el primer electrolito a través del primer electrodo 21;

20 - una segunda semicelda 3, que comprende al menos un segundo tanque 30 para un segundo electrolito, un segundo electrodo 31 conectado al segundo tanque 30 y un segundo elemento de alimentación 32 para alimentar el segundo electrolito a través del segundo electrodo 31.

Evidentemente, una de las semiceldas es una semicelda negativa y la otra es positiva. En el ejemplo ilustrado, la primera semicelda 2 es negativa y la segunda semicelda 3 es positiva. Por consiguiente, el primer electrolito es un anolito, mientras que el segundo electrolito es un catolito.

25 Como ya es conocido por un experto en la materia, los electrodos 21, 31 tienen normalmente la forma de una lámina, es decir, una forma plana extendida en un plano. Por lo tanto, se aumenta la superficie de reacción con el electrolito. Según la geometría del distribuidor utilizado, el grosor de los electrodos está generalmente comprendido entre 0,2 y 6 mm.

30 Preferentemente, la primera y segunda semiceldas 2, 3 comprenden respectivamente unos primeros y segundos distribuidores 23, 33 conectados a la salida del elemento de alimentación 22, 32 y fijados al electrodo 21, 31 para estar en contacto con una superficie del mismo (Figura 1). El distribuidor 23, 33 sirve para distribuir el electrolito sobre toda la superficie útil del electrodo 21, 31 de forma que se haga reaccionar la máxima cantidad de electrolito sobre el electrodo.

35 Para ello, el distribuidor 23, 33 comprende en su superficie un recorrido predefinido que entra en contacto con el electrodo 21, 31 y a través del cual se alimenta el electrolito. Tal recorrido puede consistir en una o más serpientes, o en canales interdigitados o paralelos, por ejemplo. El distribuidor 23, 33 comprende también una entrada 23A, 33A y una salida 23B, 33B para el electrolito.

De forma típica, el miembro de alimentación 22, 32 es un miembro de bomba de tipo convencional.

40 La batería de flujo 1 también comprende una membrana divisoria 4 dispuesta entre el primer electrodo 21 y el segundo electrodo 31 para evitar que entren en contacto entre sí. La membrana divisoria 4 es adecuada para permitir la permeación de iones, en particular de un ion de intercambio entre la primera semicelda 2 y la segunda semicelda 3.

Análogamente a los electrodos 21, 31, la membrana 4 también tiene forma de lámina para separar físicamente los electrodos 21, 31 en toda su superficie.

45 Preferiblemente, la membrana 4 es una membrana de intercambio iónico, aún más preferiblemente una membrana de intercambio de protones, por ejemplo una membrana perfluorosulfónica, en este caso, el ion de intercambio es el hidronio H_3O^+ . De forma típica, la membrana divisoria 4 es porosa y tiene poros que tienen una dimensión (diámetro) del orden de nanómetros, por ejemplo comprendida entre 5 y 20 nm. El grosor de la membrana divisoria 4 está normalmente comprendido entre 50 y 200 μm pero también puede ser mayor según los requisitos.

- La batería de flujo 1 comprende también al menos una capa de material de barrera 5 porosa dispuesta entre el primer electrodo 21 y el segundo electrodo 31 y adecuada para bloquear un flujo no deseado de iones de uno o ambos electrolitos a través de la membrana divisoria 4. El término "flujo no deseado de iones" significa, en el contexto de la presente invención, un flujo de iones útiles para el funcionamiento de la batería, desde una primera semicelda (en la que tales iones permiten el funcionamiento normal de la batería) hacia la segunda semicelda (en la que los mismos iones contribuyen al desequilibrio y a disminuir la eficiencia culómbica de la batería). Más específicamente, el flujo no deseado de iones es el flujo de iones que reaccionan en los electrodos. En aras de la simplicidad, dichos iones se definirán como iones redox a continuación en de esta solicitud de patente. Un ejemplo de iones redox son los iones metálicos contenidos en algunos electrolitos conocidos.
- Dado que el flujo de iones de intercambio (por ejemplo, el hidronio) a través de la membrana 4 es necesario para un buen funcionamiento de la batería, es evidente para un experto en la materia que dicho flujo no es un flujo no deseado de iones.
- La capa de material de barrera 5 tiene al menos una superficie en contacto con la membrana divisoria 4. Tiene forma de lámina, como los electrodos 21, 31 y la membrana divisoria 4 descritos anteriormente. El grosor promedio de la capa de material de barrera 5 está en el del orden de micrómetros, por ejemplo de 0,5 a 10 μm según los requisitos, y tiene poros cuya dimensión promedio (diámetro) es del orden de nanómetros, por ejemplo de 1 a 5 nm.
- Preferiblemente, la batería 1 comprende dos capas de material de barrera 5. Más preferiblemente, cada capa de material de barrera 5 está en contacto con la membrana divisoria 4 y con un electrodo 21, 31 correspondiente (como se muestra en la Figura 1). En este caso, las capas de material de barrera 5 tienen solo una superficie en contacto con la membrana 4.
- Es posible prever solo una capa de material de barrera dispuesta dentro de la membrana 4, o también dos capas de material de barrera dispuestas dentro de la membrana 4. En este caso, la capa de material de barrera tiene dos superficies en contacto con la membrana 4. Sin embargo, tales soluciones son menos preferibles que la que se muestra en la Figura 1, ya que son más complejas y tienen mayores costos de fabricación.
- De acuerdo con la presente invención, la capa de material de barrera 5 tiene zonas que tienen diferentes selectividades hacia los iones cuyo flujo no es deseado. En otras palabras, la capa de material de barrera 5 tiene una selectividad iónica (hacia los iones redox) que no es homogénea.
- El término "selectividad hacia los iones" significa, en el contexto de la presente invención, la capacidad de bloquear iones.
- Dado que hay zonas que tienen diferentes selectividades hacia los iones redox, es posible modular dicha selectividad según el tipo y la concentración de los iones a bloquear en una zona correspondiente de la capa de material de barrera.
- Esta modulación de la selectividad permite aumentar la selectividad allí donde la concentración de iones redox es mayor, en particular en lo que se refiere a los iones redox más perjudiciales, es decir, los que conducen a un mayor desequilibrio y a una mayor reducción de la eficiencia culómbica (los iones V^{2+} y VO_2^+ con referencia a las baterías de vanadio, por ejemplo), y reducir esta selectividad donde la concentración de tales iones es menor. De hecho, se sabe que la concentración de iones redox es heterogénea tanto en la superficie activa de los electrodos como a través del grosor de los mismos.
- Una disminución de la selectividad donde la concentración de los iones redox es menor, restringe las pérdidas óhmicas debidas a un bloqueo parcial del ion de intercambio, sin permitir la permeación de los iones redox. Por consiguiente, la modulación de la selectividad de la capa de material de barrera permite bloquear eficazmente los iones redox restringiendo al mismo tiempo las pérdidas óhmicas.
- A modo de ejemplo, se observa que en las baterías de flujo de vanadio, durante la etapa de descarga, la concentración de los iones VO_2^+ en el electrodo positivo 31 es mayor en la entrada 33A del distribuidor 33, si este último tiene un solo recorrido en serpentín. En este caso conviene aumentar la selectividad de la capa de material de barrera 5 respecto al electrodo positivo 31 en la entrada 33A del distribuidor 33.
- Por el contrario, si el distribuidor 33 tiene un recorrido con canales interdigitados, la concentración de los iones VO_2^+ es mayor en los canales de alimentación. En este caso, la selectividad de la capa de material de barrera 5 debe aumentarse en estas zonas.
- Otra ventaja de tal capa de material de barrera 5 es que permite reducir el grosor de la membrana divisoria 4, y por consiguiente disminuir también su coste, que, en las baterías de flujo, puede constituir hasta el 40% del coste total. La membrana divisoria 4 de intercambio de iones también puede ser eliminada por el sistema y reemplazada con una membrana (sin intercambio de iones) o con un separador de bajo costo.
- De modo que, para las mismas pérdidas óhmicas, una batería de flujo provista de barreras permite un funcionamiento con un reducido flujo cruzado, asegurando simultáneamente una mayor eficiencia culómbica y un desequilibrio reducido.

- 5 La selectividad de la capa de material de barrera 5 puede depender de uno o varios factores entre la dimensión (diámetro medio) de los poros, la tortuosidad del recorrido a seguir por los iones, el grosor o la composición química de la capa de material barrera. De hecho, cuanto más pequeños son los poros, más se bloquean los iones redox. Del mismo modo, cuanto más tortuoso es el recorrido a seguir para atravesar la capa de material de barrera, o también cuanto más gruesa es esta capa, más se obstruye el paso de los iones redox.
- Por lo tanto, se entiende que la capa de material de barrera 5 tiene al menos una primera zona que tiene una primera selectividad hacia los iones, y al menos una segunda zona que tiene una segunda selectividad hacia los iones, siendo la primera selectividad mayor que la segunda selectividad.
- 10 Según una posible variante, la dimensión de los poros de la primera zona (que tiene la primera selectividad) está comprendida entre 1 y 2 nm, mientras que la dimensión de los poros de la segunda zona (que tiene la segunda selectividad menor que la primera selectividad) está comprendida entre 3 y 5 nm.
- Según otra posible variante, el grosor de la primera zona está comprendido entre 5 y 10 μm , mientras que el grosor de la segunda zona está comprendido entre 0,5 y 5 μm .
- 15 De acuerdo con otra variante de la invención, la capa de material de barrera 5 está realizada en un material electroquímicamente inerte, que todavía puede trabajarse adecuadamente y es resistente a las condiciones climáticas. Dicho material inerte se selecciona, por ejemplo, de los polímeros, zeolitas y óxidos metálicos. Evidentemente, se pueden usar otros materiales electroquímicamente inertes para preparar la capa de material de barrera.
- 20 Según otra variante más, la capa de material de barrera 5 está realizada al menos parcialmente en un material electroquímicamente activo. Un ejemplo de un material activo que se incluirá en la capa de material de barrera 5 es el carbono, sin embargo, se pueden usar otros materiales activos.
- 25 El término "actividad electroquímica" significa, en el contexto de la presente invención, la capacidad de un material determinado para ser sometido a una variación de voltaje para provocar una reacción electroquímica con un electrolito (más específicamente, una transferencia de electrones desde o hacia un ion metálico presente en el electrolito). Se entiende que un material inerte no puede provocar una reacción electroquímica, mientras que un material activo puede provocar una reacción electroquímica.
- Se observa la posibilidad de disponer de una capa de material barrera que únicamente consiste en un material electroquímicamente activo. Sin embargo, es preferible que dicha capa consista tanto en un material activo como en un material inerte, con el fin de obtener una capa más resistente.
- 30 Según una posible forma de realización, la capa de material de barrera 5, que está compuesta al menos parcialmente por un material electroquímicamente activo, se aplica sobre al menos uno de los electrodos 21, 31. De esta manera, el electrodo 21, 31 (que comprende la capa de material de barrera integrada) tiene un grosor del orden de algunos cientos de micrómetros, por ejemplo de 200 a 500 μm .
- 35 Se observa que cuando la capa de material de barrera 5 está elaborada al menos parcialmente por un material electroquímicamente activo, se puede dotar al mismo material de una selectividad homogénea hacia los iones redox, en otras palabras, de una única selectividad en toda su superficie. Sin embargo, tal variante no está comprendida en el ámbito de la presente invención.
- Más preferiblemente, la capa de material de barrera 5 se aplica a la membrana divisoria 4 o a un electrodo 21, 31 mediante pulverización.
- 40 De esta forma, la aplicación es fácil y rápida de realizar. Además, la pulverización permite tener un buen control sobre el grosor de la capa de material de barrera 5, lo que a su vez permite cambiar el grosor de la misma según los requerimientos y, por consiguiente, obtener una selectividad localmente optimizada.
- Evidentemente, es posible disponer otras formas de aplicar la capa de material de barrera 5 sobre la membrana divisoria 4 o sobre los electrodos 21, 31, por ejemplo mediante métodos conocidos, por ejemplo, deposición de vapor o conformado en láminas.
- 45 Con el fin de satisfacer necesidades contingentes específicas a las formas de realización descritas de la batería de flujo según la invención, un experto en la técnica puede introducir varias adiciones, modificaciones o sustituciones de elementos por otros equivalentes operativamente, sin estar fuera del ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Batería de flujo que comprende:
- 5 - una primera semicelda (2) que comprende al menos un primer tanque (20) para un primer electrolito, un primer electrodo (21) conectado a dicho primer tanque (20), un primer elemento de alimentación (22) para alimentar el primer electrolito a través de dicho primer electrodo (21);
 - una segunda semicelda (3) que comprende al menos un segundo tanque (30) para un segundo electrolito, un segundo electrodo (31) conectado a dicho segundo tanque (30) y un segundo elemento de alimentación (32) para alimentar el segundo electrolito a través de dicho segundo electrodo (31);
 - 10 - una membrana divisoria (4) dispuesta entre el primer electrodo (21) y el segundo electrodo (31) para evitar que entren en contacto recíproco, siendo dicha membrana divisoria (4) adecuada para permitir la permeación de iones;
 - al menos una capa de material de barrera (5) porosa dispuesta entre el primer electrodo (21) y el segundo electrodo (31), y adecuada para bloquear un flujo no deseado de iones de uno o ambos electrolitos a través de la membrana divisoria (4), teniendo dicha capa de material de barrera (5) al menos una superficie de contacto con la membrana divisoria (4);
 - 15 estando caracterizada dicha batería por que la capa de material de barrera (5) tiene zonas con diferentes selectividades a iones cuyo flujo no es deseado.
2. Batería de flujo según la reivindicación 1, que comprende dos capas (5) de material barrera.
3. Batería de flujo según la reivindicación 2, donde cada una de las capas de material de barrera (5) está en contacto con la membrana divisoria (4) y un electrodo respectivo (21, 31).
- 20 4. Batería de flujo según la reivindicación 1, 2 o 3, donde la selectividad iónica está determinada por uno o más entre el grosor de la capa de material de barrera (5), la tortuosidad del recorrido a seguir para pasar a través de la capa de material de barrera (5), el tamaño de los poros del material de barrera (5), o la composición química del material de barrera (5).
- 25 5. Batería de flujo según una o más de las reivindicaciones anteriores, donde la capa de material de barrera (5) tiene al menos una primera zona que tiene una primera selectividad iónica y al menos una segunda zona que tiene una segunda selectividad iónica, siendo la primera selectividad mayor que la segunda selectividad.
6. Batería de flujo según la reivindicación 5, donde la primera zona tiene poros de un tamaño comprendido entre 1 y 2 nm, mientras que la segunda zona (que tiene la segunda selectividad menor que la primera selectividad) tiene poros de un tamaño comprendido entre 3 y 5 nm.
- 30 7. Batería de flujo según la reivindicación 5, donde la primera zona tiene un grosor comprendido entre 5 y 10 μm , mientras que la segunda zona tiene un grosor comprendido entre 0,5 y 5 μm .
8. Batería de flujo según una o varias de las reivindicaciones anteriores, donde la capa de material de barrera (5) se aplica sobre la membrana divisoria (4) o sobre un electrodo (21, 31) mediante pulverización.
- 35 9. Batería de flujo según una o más de las reivindicaciones anteriores, donde la capa de material de barrera (5) está realizada al menos parcialmente en un material electroquímicamente activo.
10. Batería de flujo según una o más de las reivindicaciones anteriores, donde la capa de material de barrera (5) se aplica sobre al menos uno de los electrodos (21, 31).

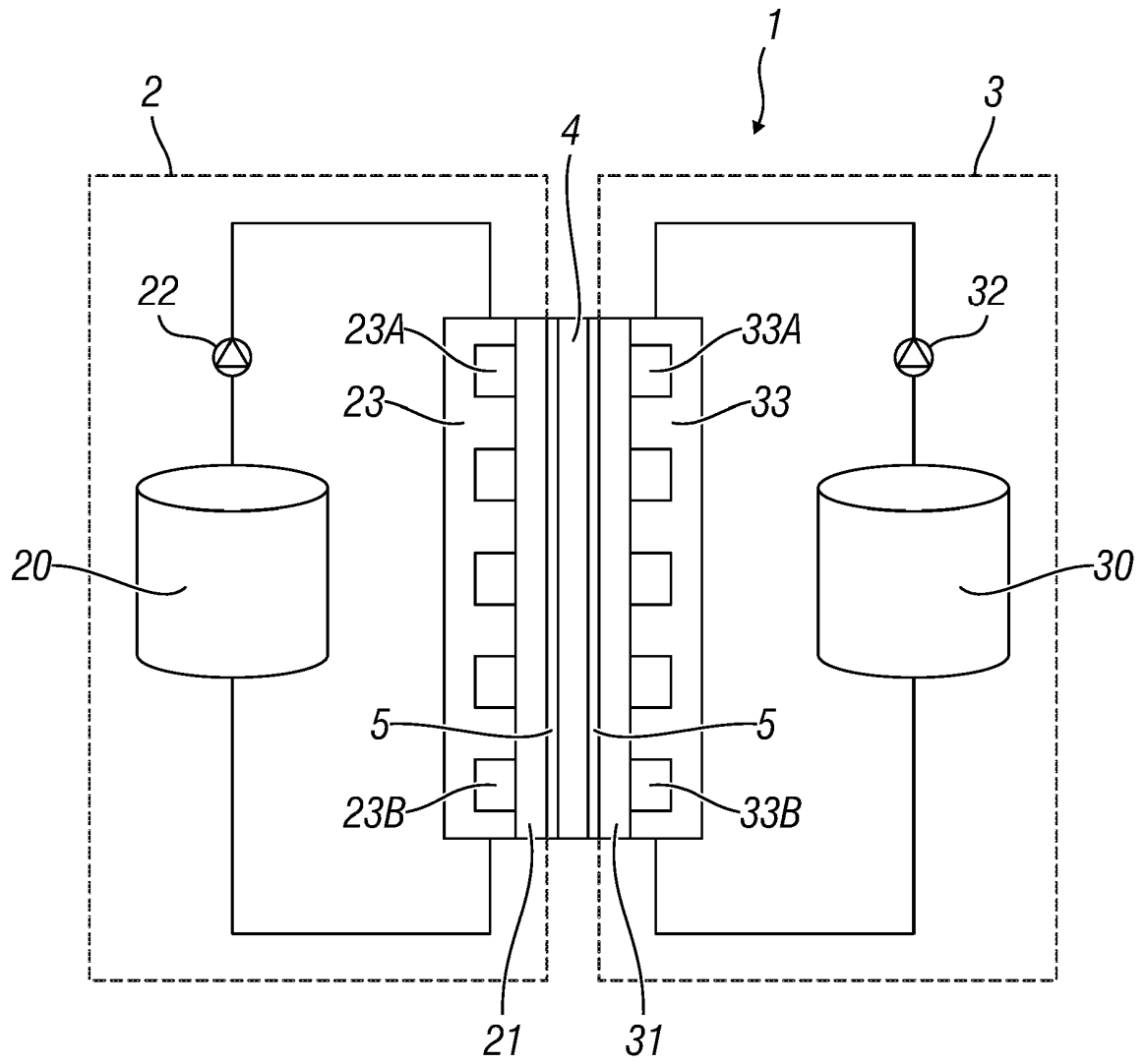


Fig. 1