

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 899 235**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/20 (2006.01)

H01M 8/1009 (2006.01)

H01M (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2016** **PCT/GB2016/053922**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017** **WO17103578**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2016** **E 16812815 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.10.2021** **EP 3391450**

54 Título: **Pilas de combustible regenerativas**

30 Prioridad:

14.12.2015 GB 201522003

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

10.03.2022

73 Titular/es:

IP2IPO INNOVATIONS LIMITED (100.0%)
Top Floor, The Walbrook Building, 25 Walbrook
London EC4N 8AF, GB

72 Inventor/es:

BRANDON, NIGEL;
YUFIT, VLADIMIR;
KUCERNAK, ANTHONY y
RUBIO-GARCIA, JAVIER

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 899 235 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

Pilas de combustible regenerativas

Campo técnico

La presente invención se refiere en general al campo de la tecnología de pilas de combustible regenerativas (RFC). Más concretamente, la invención se refiere al uso de aditivos en la tecnología RFC.

Técnica antecedente

Las pilas de combustible regenerativas, y los procedimientos por los que son capaces de almacenar y suministrar electricidad, se conocen desde hace muchos años. Son aparatos electroquímicos para el almacenamiento de energía y el suministro de energía. En la fase de suministro de energía, las especies electroquímicamente activas se suministran a los electrodos, donde reaccionan electroquímicamente para producir energía electroquímica. En una fase de almacenamiento, la energía eléctrica se utiliza para regenerar las especies electroquímicamente activas, que están almacenadas.

Dado que las especies electroquímicamente activas pueden almacenarse por separado de los compartimentos de los electrodos y suministrarse cuando sea necesario, la capacidad de generación de este equipo puede ser bastante grande y escalable.

Las reacciones electroquímicas tienen lugar a ambos lados de un sistema de transporte de iones (como una membrana) con portadores de carga que son transportados o intercambiados por la membrana.

El proceso electroquímico fundamental en estos sistemas de pilas de combustible regenerativas (RFC) puede describirse mediante una simple ecuación redox en la que la acción procede en una dirección en el modo de almacenamiento de energía del sistema y en la dirección opuesta durante el modo de suministro de energía del sistema, y el término "redox" define las reacciones en las que se producen conjuntamente una reducción y una oxidación complementaria.

Sin embargo, la implementación de estos sistemas en aplicaciones prácticas ha encontrado importantes limitaciones, a pesar de lo que parece ser un proceso electroquímico simple. Los problemas prácticos han sido, entre otros, el uso de materiales peligrosos, la escasa eficacia, el tamaño del sistema, el taponamiento y la obstrucción del flujo de los electrolitos, el cruzamiento de las especies, la formación de gases y, sobre todo, el coste de los materiales y el coste del equipo. Esto ha impedido que las RFC se empleen ampliamente en la industria.

Existe una amplia gama de aplicaciones potenciales para las tecnologías de almacenamiento de energía. La mayoría de las tecnologías de energía renovable no pueden ajustar fácilmente su producción de energía para satisfacer la fluctuación de la demanda y, por lo tanto, el almacenamiento de energía es importante para permitir que las fuentes de energía renovable y de baja emisión de carbono se apliquen en la práctica. Las tecnologías de almacenamiento de energía también pueden utilizarse como fuente de energía a distancia, para garantizar un suministro y una calidad de energía constantes, y también pueden utilizarse para reducir el coste de la electricidad almacenando energía cuando ésta es barata y distribuyendo la energía almacenada en las horas punta.

Una de las desventajas a las que se enfrentan todas las pilas de combustible regenerativas que tienen un par redox metálico es que puede producirse una coevolución de hidrógeno y/u oxígeno cuando los iones metálicos se reducen electroquímicamente.

Una pila de combustible líquido/gas que emplea hidrógeno gaseoso y electrolito líquido de bromo ha sido investigada por Livshits et al. (Electrochemistry Communications, 2006, vol. 8(8), 1358-62). Más tarde, la pila de combustible de hidrógeno-bromo fue adaptada en una RFC por EnStorage Flow Systems. Aunque este sistema ha demostrado una alta potencia de salida de la descarga, hay una serie de inconvenientes en el uso de este sistema, incluyendo una baja estabilidad del catalizador y la evolución de gas de bromo durante el funcionamiento. Más recientemente en el documento WO2011/089518 se ha propuesto una pila de combustible regenerativa de hidrógeno-bromo y también se menciona el uso de un sistema redox de hidrógeno-hierro. Sin embargo, debido al bajo potencial electroquímico estándar del par redox hierro II/III (0,77 V frente a SHE), la tensión media de trabajo de dicho sistema hidrógeno-hierro en la descarga será aún más baja (de hecho, es la más baja entre las pilas de combustible regenerativas conocidas), lo que supone una desventaja importante para las aplicaciones prácticas de las baterías redox. Otra RFC líquido/gas que se ha investigado es la RFC vanadio/aire (Hosseiny, S. S., et al, Electrochemistry Communications, 2011, vol. 13, 751-754); sin embargo, este sistema tiene una baja eficiencia, una baja densidad de potencia y una pobre recargabilidad.

Es importante tener en cuenta que las pilas de combustible regenerativas son distintas de las pilas de combustible estándar. Las pilas de combustible estándar consumen combustible y normalmente sólo pueden funcionar en modo de suministro de energía; o bien no pueden funcionar en modo de almacenamiento de energía (en el que se almacena la energía) o, si pueden, sólo pueden hacerlo de forma muy ineficiente. Además, la inversión de la reacción electroquímica en una pila de combustible puede causar daños permanentes en el catalizador. Las pilas de

combustible estándar están optimizadas para funcionar únicamente en el modo de generación de energía, mientras que las pilas de combustible regenerativas están optimizadas para el modo combinado de suministro de energía y de almacenamiento de energía. Por lo tanto, sólo las reacciones electroquímicas que son fácilmente reversibles pueden utilizarse en una pila de combustible regenerativa, mientras que en ciertas pilas de combustible (como las pilas de combustible de alcohol directo, o de borohidruro directo, o las pilas de combustible de hidrógeno/oxígeno) las reacciones no necesitan ser reversibles y, de hecho, normalmente no lo son. Debido a estas consideraciones, las pilas de combustible regenerativas utilizarán normalmente al menos una reacción electroquímica diferente, en comparación con las pilas de combustible estándar, aunque cuando una pila de combustible utiliza claramente medias pilas que utilizan ambas una reacción redox fácilmente reversible, por ejemplo, el sistema de hidrógeno-I divulgado en "Advancements in the Direct Hydrogen Redox Fuel", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 (2) B11-B15 (2008), dicho sistema puede utilizarse tanto en pilas de combustible como en pilas de combustible regenerativas.

Además, la tensión media de funcionamiento durante la descarga es importante. Un sistema de baja tensión requerirá o bien un mayor número de pilas en serie eléctrica para aumentar la tensión, o bien el diseño de convertidores de potencia a medida para hacer frente a sistemas de baja tensión y alta corriente, lo que añade complejidad y coste al sistema.

Por lo tanto, encontrar dos parejas redox para su uso en una pila de combustible regenerativa que sean reversibles, solubles a concentraciones prácticas (alrededor de 1 M o más), que tengan una diferencia de potencial adecuada entre los potenciales de electrodo estándar ($E^\ominus/V$) de las parejas y que superen los problemas de la técnica es una tarea desafiante.

El documento WO2013104664 (A1) supera los problemas anteriores proporcionando una pila de combustible regenerativa de hidrógeno gaseoso/iones metálicos disueltos en la que el metal se selecciona entre vanadio, cerio, manganeso o sus complejos acuosos estables y electroquímicamente reversibles. El vanadio, el cerio y el manganeso tienen potenciales redox electroquímicos relativamente altos:

Reacción Redox	Potencial estándar E_0
$C^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,72 V
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1,54 V
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO_2^{2+} + H_2O$	0,99 V

En realizaciones particularmente preferentes, el documento WO2013104664 (A1) proporciona una pila de combustible regenerativa de hidrógeno gaseoso/de iones de vanadio disueltos. Las pilas de combustible regenerativas de la invención, y especialmente el sistema de iones de hidrógeno/vanadio, superan, al menos en parte, los problemas de las RFC totalmente de vanadio (VRB) que se utilizan actualmente, ya que los costes se reducen significativamente al reducir a la mitad la cantidad de vanadio costoso que se necesita. Además, la sustitución de los grandes tanques de almacenamiento de electrolito líquido por recipientes de almacenamiento de gas comprimido para el hidrógeno reduce drásticamente la cantidad de espacio que ocupa la pila de combustible regenerativa, lo que reduce aún más los costes. Otras ventajas son el aumento de la potencia de salida del sistema debido al menor sobrepotencial de la reacción de oxidación del hidrógeno. La RFC de hidrógeno/vanadio preferida proporciona una ventaja adicional en el sentido de que los sistemas de RFC de vanadio/vanadio existentes pueden adaptarse fácilmente para sustituir el ánodo de vanadio por un ánodo de hidrógeno, reduciendo así el coste de capital de la instalación de las pilas de combustible regenerativas de la presente invención al evitar la necesidad de instalar un sistema completo. Este aspecto de adaptación supera, por tanto, un inconveniente sustancial del uso de sistemas nuevos para quienes ya han invertido un capital considerable en la tecnología existente y es un aspecto importante de la presente invención.

A pesar de los problemas superados por las RFC divulgadas en el documento WO2013104664 A1 los problemas de la escasa eficiencia, el tamaño del sistema, el taponamiento y la obstrucción del flujo de los electrolitos, el ensuciamiento de la membrana de intercambio iónico y el elevado coste de capital, siguen impidiendo que las RFC se empleen ampliamente en la industria.

Por ejemplo, el Mn es un metal abundante y barato con un alto potencial redox ($E^\ominus Mn(III)/Mn(II) = 1,51 V$) interesante para aplicaciones de almacenamiento de energía. Sin embargo, la aplicación del electrolito a base de Mn en las pilas de combustible regenerativas ha sido esquivada hasta la fecha debido a las reacciones de precipitación no deseadas. Durante la carga de la pila se produce Mn(III) y, como se muestra a continuación en la ecuación 2, este

ion sufre espontáneamente una desproporción que conduce a la precipitación de MnO_2 con la consiguiente caída de la capacidad de la pila $2\text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ Ecuación 1

Una mayor solubilidad del metal en la fase líquida permite una mayor densidad de energía de la pila y reduce la frecuencia de taponamiento y obstrucción del flujo de los electrolitos y reduce el ensuciamiento de la membrana de intercambio iónico. En este contexto, la presente invención se refiere a electrolitos líquidos que contienen aditivos orgánicos y/o inorgánicos en pilas de combustible regenerativas de hidrógeno (ánodo) / electrolito líquido (cátodo) que conducen a un rendimiento mejorado. Esto tiene un impacto positivo dramático en el coste del sistema, la eficiencia y la densidad de energía de la pila no reportado hasta la fecha.

Las pilas de combustible regenerativas se distinguen generalmente de las pilas de combustible por su "fontanería". Una pila de combustible regenerativa tiene tanto conductos para suministrar combustible a los electrodos para la fase de suministro de energía, como conductos para conducir el combustible gastado a un almacén para que pueda ser regenerado. A menudo, el combustible estará en forma de electrolito que se agota después de una fase de suministro de energía y, en este caso, los conductos también estarán dispuestos para conducir el electrolito agotado (o gastado) a un almacén y suministrarlo de nuevo a su media pila durante un modo de almacenamiento de energía, por ejemplo, mediante el uso de bombas adecuadas. En cambio, las pilas de combustible no están preparadas para funcionar en modo de almacenamiento de energía para reponer electroquímicamente el electrolito agotado. En el caso de las pilas de combustible regenerativas que tienen una semicelda que contiene un electrodo de gas, generalmente se proporciona un compresor para comprimir el gas generado durante el modo de almacenamiento de energía para permitir que se recoja en un tanque de almacenamiento de gas comprimido para futuras fases de suministro de energía (aunque no se requiere ni un compresor ni un tanque de almacenamiento cuando el electrodo es un electrodo de oxígeno, ya que el oxígeno está disponible libremente en la atmósfera). En cambio, una pila de combustible no suele tener ese compresor.

El documento CN 101 110 481 A divulga un procedimiento para producir un electrolito de flujo líquido de oxidación y reducción de iones de vanadio de alta concentración (batería de vanadio), que produce un electrolito de batería de vanadio de 5-6mol/L mediante la adición proporcional de agentes estabilizadores de compuestos orgánico-inorgánicos.

El documento WO 2013/104664 A1 divulga una pila de combustible regenerativa que comprende un ánodo reversible de hidrógeno gaseoso, en un compartimento anódico y un cátodo reversible en un compartimento catódico, en el que la reacción redox en el cátodo se selecciona entre un par redox de vanadio, cerio o manganeso.

El documento WO 2015/147582 A1 divulga una batería de flujo redox que es capaz de suministrar ciclos de carga/descarga mientras suministra una solución de electrolito positivo y una solución de electrolito negativo a una celda de batería, en la que la celda de batería incluye una membrana de intercambio iónico, cada una de la solución de electrolito positivo y la solución de electrolito negativo contiene un material activo que incluye aniones, incluyendo iones de cloruro, e iones de vanadio, y la solución de electrolito positivo contiene un surfactante aniónico que contiene tanto un grupo hidrófilo como un grupo hidrófobo.

Divulgación de la invención

La presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se refiere a una pila de combustible regenerativa (RFC), es decir, un aparato electroquímico configurado tanto para el almacenamiento de energía como para la entrega de potencia y que tiene un compartimento anódico y un compartimento catódico separados por una membrana capaz de pasar protones selectivamente, es decir, la membrana puede transferir protones, por ejemplo, siendo selectivamente permeable a los protones o es una membrana de intercambio de protones. En concreto, la presente invención se refiere al uso de aditivos en la formulación del electrolito para mejorar el sistema.

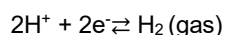
De acuerdo con la terminología estándar en el campo de las pilas de combustible regenerativas, los términos "ánodo" y "cátodo" se definen por las funciones de los electrodos en el modo de suministro de energía. Para evitar confusiones, se mantienen los mismos términos para denotar los mismos electrodos a lo largo de los dos modos de funcionamiento (entrega de energía y almacenamiento de energía) de la RFC. Los términos "anolito" y "catolito" se utilizarán para denotar el electrolito en contacto con el "ánodo" y el "cátodo".

En un modo de suministro de energía, una especie electroquímicamente activa se oxida en el ánodo y una especie electroquímicamente activa se reduce en el cátodo para formar especies reaccionadas (o "gastadas"). En el modo de almacenamiento de energía, el sistema electroquímico se invierte y la especie catódica "gastada" se oxida electroquímicamente en el cátodo para regenerar la especie electroquímicamente activa correspondiente. Se apreciará que la reacción redox en el ánodo de gas hidrógeno no producirá ninguna especie "gastada" en el modo de suministro de energía, ya que la especie electroquímicamente activa (gas hidrógeno) se transforma en protones que se disuelven en el electrolito. Los protones pasan selectivamente por la membrana que separa los compartimentos anódico y catódico desde el lado anódico de la membrana al lado catódico de la misma. Los electrones producidos durante la oxidación del gas hidrógeno en el ánodo durante el modo de suministro de energía

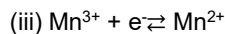
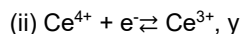
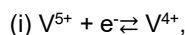
son recogidos por un colector de corriente. Sin embargo, cualquier gas de hidrógeno que no haya reaccionado puede ser transferido fuera del compartimiento del ánodo por uno o más conductos y devuelto a un recipiente fuente de gas presurizado. En el modo de almacenamiento de energía, los protones pasan selectivamente por la membrana que separa los compartimentos anódico y catódico desde el lado del cátodo de la membrana al lado del ánodo y los protones se reducen en el ánodo para regenerar el gas hidrógeno, que forma la especie electroquímicamente activa del ánodo.

Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto de la presente divulgación se proporciona una pila de combustible regenerativa que es capaz de operar en un modo de entrega de energía en el que genera energía eléctrica por la reacción de una especie electroquímicamente activa en un ánodo y la reacción de una especie electroquímicamente activa diferente en un cátodo y que también es capaz de operar en un modo de almacenamiento de energía en el que consume energía eléctrica para generar dicha especie electroquímicamente activa, la pila que comprende:

- un ánodo de gas hidrógeno reversible, en un compartimento anódico;
- un cátodo reversible en un compartimento catódico;
- una membrana que separa el compartimento anódico del compartimento catódico, cuya membrana es capaz de hacer pasar protones selectivamente;
- conductos configurados para suministrar especies electroquímicamente activas al ánodo y al cátodo en dicho modo de suministro de energía, y para transportar las especies electroquímicamente activas generadas fuera del ánodo y fuera del cátodo en dicho modo de almacenamiento de energía; en el que la reacción redox en el ánodo es:



y la reacción redox en el cátodo es una seleccionada entre:



- un ion metálico como Al^{3+} , TiO^{2+} , Ti^{4+} o un material orgánico como un surfactante, un agente quelante, un polímero o un dendrímero, presente como aditivo.

Para el lado del cátodo de la pila de combustible regenerativa, la especie electroquímicamente activa está presente en el catolito líquido suministrado al compartimento del electrodo del catolito. Con respecto al ánodo, la especie electroquímicamente activa es el hidrógeno y el electrodo del anolito es un electrodo permeable al gas.

Las especies electroquímicamente activas presentes en el catolito pueden almacenarse en un primer recipiente listo para pasar al compartimento del cátodo en el modo de entrega de energía. Para el ánodo, la especie electroquímicamente activa es el gas hidrógeno, y generalmente estará en forma de fuente de gas presurizado.

Durante el modo de entrega de energía, el catolito gastado se recoge en un recipiente, que puede ser el primer recipiente o un segundo recipiente separado. Durante el modo de almacenamiento de energía, el electrolito gastado puede ser suministrado desde el recipiente al compartimento del cátodo, donde se regenera la especie electroquímicamente activa. El primer y el segundo recipiente (si están previstos) pueden ser compartimentos diferentes de un mismo contenedor.

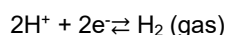
La pila de combustible regenerativa puede incluir además una bomba que permite hacer circular el catolito líquido a través de los conductos entre el recipiente de almacenamiento y el compartimento del cátodo. Como se ha descrito anteriormente, la pila de combustible regenerativa puede incluir un compresor que permite almacenar el gas hidrógeno a presión en un recipiente fuente exterior a la pila electroquímica. La pila de combustible regenerativa también puede incluir un secador que seca el gas hidrógeno antes de almacenarlo en el recipiente fuente. La pila de combustible regenerativa también puede estar equipada con un expansor-generador de hidrógeno para suministrar electricidad como resultado de la expansión del gas comprimido.

Las reacciones electroquímicas pueden tener lugar en un ánodo y un cátodo discretos o, particularmente en el caso del ánodo de gas, generalmente tendrán lugar en la interfaz membrana de separación de gas/electrodo de gas poroso catalizado, por lo que no siempre será fácil identificar un ánodo y un cátodo discretos y las principales manifestaciones del ánodo y el cátodo pueden ser simplemente los colectores de corriente anódica y catódica, que facilitan el suministro de electrones a un electrodo desde un circuito externo y la retirada de electrones de un electrodo al circuito externo (en el modo de suministro de energía, el colector de corriente anódica transferirá

electrones desde el ánodo a un circuito externo, y el colector de corriente catódica suministrará electrones desde el circuito externo al cátodo. En el modo de almacenamiento de energía, esto se invertirá).

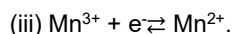
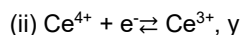
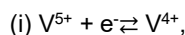
El ánodo es un electrodo de gas poroso y el cátodo puede ser un electrodo poroso o no poroso, aunque se prefieren los electrodos porosos. Los ejemplos de electrodos adecuados son bien conocidos en la técnica. En la presente invención se prefieren especialmente los electrodos de carbono poroso catalizado, por ejemplo, papel, tela, fieltro o compuesto de carbono catalizado. El carbono puede ser grafitico, amorfo o con estructura vítrea. En una realización particularmente preferente de la invención, el ánodo es un electrodo catalizado y el cátodo es un electrodo no catalizado. Como la reacción redox en el cátodo no suele requerir catálisis, tener una pila de combustible regenerativa en la que sólo uno de los electrodos esté catalizado puede permitir que los costes de producción de la pila de combustible regenerativa se reduzcan significativamente; es posible, pero no necesario, utilizar algún catalizador de metal no noble y esto también mantendría el coste bajo en comparación con el uso de catalizadores de metales nobles. El catalizador utilizado en el ánodo puede ser de metales nobles como, por ejemplo, platino, paladio, iridio, rutenio, renio, rodio, osmio o combinaciones de los mismos, incluidas las aleaciones, por ejemplo, una aleación de platino/rutenio o un catalizador binario como PtCo, PtNi, PtMo, etc. o un catalizador ternario PtRuMo, PtRuSn, PtRuW, etc. o calcogenuros/óxidos como RuSe, Pt-MoO_x, etc. Algunos catalizadores binarios/ternos o que no son de metales preciosos puros pueden ser más tolerantes a un probable envenenamiento catalítico como resultado del cruce de especies de catolitos. La cantidad de metal precioso puede reducirse significativamente en comparación con los electrodos de gas de las pilas de combustible catalizadas normales, ya que las RFC no tienen que funcionar al mismo modo de alta potencia que las pilas de combustible convencionales.

La especie electroquímicamente activa presente en la semicelda anódica es el gas hidrógeno. Por lo tanto, la reacción redox que tiene lugar en el ánodo es:

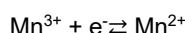


El gas hidrógeno se almacena externamente al compartimento del ánodo en un contenedor, que puede ser un recipiente fuente de gas presurizado. El gas hidrógeno puede ser suministrado al compartimento del ánodo por uno o más conductos en el modo de suministro de energía y puede ser transportado fuera del compartimento del ánodo por uno o más conductos en el modo de almacenamiento de energía.

La especie electroquímicamente activa presente en la semicelda catódica puede ser una de V⁵⁺, Ce⁴⁺ o Mn³⁺, y las especies respectivas "gastadas" son V⁴⁺, Ce³⁺ o Mn²⁺. Por lo tanto, la reacción redox que tiene lugar en el cátodo se selecciona entre:



En una realización preferente, la reacción redox que tiene lugar en el cátodo es:



Además, el catolito contiene un aditivo que ayuda a evitar reacciones de precipitación no deseadas. El aditivo puede ser un aditivo inorgánico o un aditivo orgánico. Cuando el aditivo es orgánico, puede ser un surfactante, un polímero o un dendrímero. Cuando es inorgánico puede ser una fuente de un ion metálico. En concreto, puede ser una fuente de Al³⁺, TiO²⁺ o Ti⁴⁺.

Las pilas de combustible regenerativas de la presente invención proporcionan las ventajas/superan los problemas discutidos anteriormente, más notablemente (a) la reducción de los costes en comparación con las RFC de todo vanadio (VRB) actualmente en uso al reducir a la mitad la cantidad de iones metálicos caros, y especialmente de vanadio, requeridos, (b) una reducción en la cantidad de espacio ocupado por la pila de combustible regenerativa resultante de la sustitución de los grandes tanques de almacenamiento de electrolito líquido en las VRB con recipientes de almacenamiento de gas comprimido para el hidrógeno, (c) un aumento de la potencia de salida del sistema debido al menor sobrepotencial de la reacción de oxidación del hidrógeno, (d) en el caso de la RFC de hidrógeno/vanadio preferida, puede instalarse a posteriori en las VRB existentes, lo que reduce la inversión de capital necesaria para sustituir las VRB y (e) la reducción de las tasas de precipitación de las especies electroactivas, lo que a su vez da lugar a una mayor solubilidad del metal en la fase líquida que permite una mayor densidad de energía de la pila y una reducción de la frecuencia de taponamiento y obstrucción del flujo de los electrolitos y de la suciedad de la membrana de intercambio iónico.

Se apreciará que aunque la especie electroquímicamente activa presente en la semicelda catódica se denomina catión libre, por ejemplo, Mⁿ⁺, puede estar presente en la solución de catolito como cualquier complejo estable cargado positivamente, por ejemplo, un complejo de óxido, como VO₂⁺ y VO²⁺ o un complejo formado con un aditivo surfactante, polimérico o dendrímero. La naturaleza del complejo cargado positivamente dependerá de los materiales utilizados para producir la solución catolítica. Por ejemplo, cuando la especie electroquímicamente activa

presente en la semicelda catódica es el vanadio, el catolito líquido puede prepararse utilizando óxido de vanadio tetravalente (VO_2), sulfato de vanadilo (VOSO_4) u óxido de vanadio pentavalente (V_2O_5), $\text{Ce}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2$ o carbonato de cerio trivalente $\text{Ce}^{\text{III}}_2(\text{CO}_3)_3$. Cuando la especie electroquímicamente activa presente en la semicelda catódica es el manganeso, el catolito líquido puede prepararse utilizando manganeso divalente (MnSO_4) o carbonato de manganeso divalente (MnCO_3). Los electrolitos serán generalmente acuosos.

La especie electroquímicamente activa en la semicelda catódica está presente en el electrolito líquido. Los electrolitos ácidos son bien conocidos en el arte y cualquier electrolito ácido estándar puede ser utilizado de acuerdo con la presente invención. Los electrolitos preferidos son el ácido sulfúrico, que puede ser una solución acuosa de ácido sulfúrico concentrado, el ácido metanosulfónico (MSA) o el ácido trifluorometanosulfónico (TFSA), o mezclas de ellos, más preferentemente el ácido sulfúrico. Debido al alto potencial electroquímico de los pares redox como el Ce y el Mn, será preferible el uso de un electrolito de ácido orgánico para minimizar la generación de oxígeno durante el modo de almacenamiento de energía (carga). El uso de cualquier otro ácido fuerte no está prohibido si el ácido puede formar cationes metálicos solubles pero no reducir u oxidar el catolito. La concentración de las especies electroquímicamente activas en el catolito determina la potencia y la densidad energética de la pila de combustible regenerativa. Por lo tanto, la concentración de especies electroquímicamente activas en el catolito es preferiblemente al menos 0,2 M, y más preferiblemente mayor que 0,5 M, por ejemplo, mayor que 1 M o mayor que 1,5 M. La concentración máxima práctica de las especies electroquímicamente activas se regirá generalmente por su solubilidad en el electrolito, ya que la precipitación del electrolito se convierte en un problema creciente a concentraciones más altas, y la presencia de materiales precipitados en la pila se evita preferentemente, ya que interfiere con el flujo del electrolito y el funcionamiento de la pila de combustible regenerativa en cuestión.

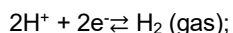
La membrana que separa el compartimento anódico del compartimento catódico es una membrana capaz de pasar selectivamente protones (iones de hidrógeno), lo que significa que la membrana puede ser una membrana de intercambio de protones o una membrana permeable a los protones. Preferiblemente, la membrana es una membrana de intercambio de protones. Las membranas de intercambio de protones son bien conocidas en la técnica, por ejemplo, la membrana de intercambio iónico NafionTM producida por DuPont. Aunque la membrana de NafionTM tiene una buena conductividad de protones y una buena estabilidad química, tiene una serie de desventajas, como una alta permeabilidad a los cationes de vanadio y un alto coste. Por lo tanto, en otras realizaciones preferentes, la membrana es sustancialmente impermeable a los cationes metálicos, por ejemplo a los cationes de vanadio, cerio y manganeso.

El aditivo puede comprender uno o más de los siguientes: fosfato de amonio, fosfato de potasio, carbonato de amonio, ácido poliacrílico, poliácridamida, ácido polimaleico, alanina, glicina, SodiumPolyPhos, Sod.TriPolyPhos, Sulfato de Amonio, Sulfato de Potasio, Ácido S. Poliestireno, Teric PE61, ICI, Teric BL8, ICI, Flocon-100, Calgon EL-5600, Briquest 3010-25, pHFreedom, SHMP, K_2SO_4 , K_3PO_4 , KHSO_4 , Ácido tetrametileno fosfónico de etilendiamina (EDTMP) y CL-4000. Estos aditivos pueden encontrar un uso particular cuando la reacción redox en el cátodo es (i)

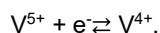
$$\text{V}^{5+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{4+}.$$

En efecto, según un primer aspecto se proporciona una pila de combustible regenerativa capaz de funcionar en un modo de suministro de energía en el que genera energía eléctrica por la reacción de especies electroquímicamente activas en un ánodo y un cátodo y en un modo de almacenamiento de energía en el que consume energía eléctrica para generar dichas especies electroquímicamente activas, comprendiendo la pila:

- un ánodo de gas hidrógeno reversible, en un compartimento anódico;
- un cátodo reversible en un compartimento catódico;
- una membrana que separa el compartimento anódico del compartimento catódico, cuya membrana es capaz de hacer pasar protones selectivamente;
- conductos configurados para suministrar especies electroquímicamente activas al ánodo y al cátodo en dicho modo de suministro de energía, y para transportar las especies electroquímicamente activas generadas fuera del ánodo y fuera del cátodo en dicho modo de almacenamiento de energía; en el que la reacción redox en el ánodo es:



- la reacción redox en el cátodo es:



- y el compartimento catódico comprende un aditivo. El aditivo puede comprender uno o más de los siguientes: cloruro de hidrógeno, fosfato de amonio, fosfato de potasio, otra especie de fosfato, carbonato de amonio, ácido poliacrílico, poliácridamida, ácido polimaleico, alanina, glicina, sodioPolyPhos, sod.TriPolyPhos, sulfato de amonio, sulfato de potasio, ácido s. de poliestireno, Teric PE61, ICI, Teric BL8, ICI, Flocon-100, Calgon EL-5600, Briquest 3010-25, pHFreedom, SHMP, K_2SO_4 , K_3PO_4 , KHSO_4 , ácido tetrametileno fosfónico (EDTMP) y

CL-4000. También se puede proporcionar un procedimiento correspondiente. Como reconocerá el experto, las características preferidas u opcionales aplicadas a un aspecto pueden aplicarse también a otro.

Breve descripción de los dibujos

- 5 **La figura 1** es una vista esquemática en sección de una pila de combustible regenerativa de líquido/gas de la invención (los términos "líquido" y "gas" denotan las fases del material electroquímicamente activo suministrado a los dos electrodos).
- La figura 2** es una curva de carga/descarga para una pila de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, utilizando 0,23M de vanadio.
- 10 **La figura 3A** muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, utilizando vanadio 0,23M a densidades de corriente variables.
- La figura 3B** muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, utilizando 0 vanadio 0,23M a caudales variables
- La figura 4A** muestra una curva de densidad de potencia para una pila de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, utilizando vanadio 0,23M a un caudal de 50 ml/min.
- 15 **La figura 4B** muestra una curva de densidad de potencia para una pila de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, utilizando vanadio 0,23M a un caudal de 100 ml/min.
- La figura 5** muestra una curva de densidad de potencia para una pila de combustible regenerativa de vanadio/hidrógeno, utilizando vanadio 1,0 M a un caudal de 100 ml/min; el gráfico muestra una curva I-V combinada (izquierda) y una curva de potencia (derecha).
- 20 **La figura 6** muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando MnSO_4 0,2M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min y una densidad de corriente de 20 mA/cm², durante cuatro ciclos.
- La figura 7** muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando MnSO_4 0,2M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min, a densidades de corriente variables.
- 25 **La figura 8** muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando MnSO_4 0,2M en H_2SO_4 5 M y una densidad de corriente de 20 mA/cm² a caudales variables.
- La figura 9** muestra una curva de densidad de potencia para una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando MnSO_4 0,2M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min y 0,001 A/s, 20s/p, en diferentes estados de carga.
- 30 **La figura 10** muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando MnSO_4 0,2M con $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 0,2 M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min, durante cuatro ciclos.
- 35 **La figura 11** muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando MnSO_4 0,2 M con $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 0,2 M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min, a densidades de corriente variables.
- La figura 12** muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 0,2 M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min y una densidad de corriente de 20 mA/cm² a concentraciones variables de manganeso.
- 40 **La figura 13** muestra las curvas de densidad de potencia para una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno utilizando $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 0,2 M en H_2SO_4 5 M a diferentes concentraciones de manganeso, a un caudal de 50 ml/min a una velocidad de barrido de 0,001 A/s con 20 s/punto.
- 45 **La figura 14** muestra las curvas de densidad de potencia para una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno a diferentes concentraciones de ácido utilizando MnSO_4 0,2M y $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 0,2 M a un caudal de 50 ml/min a una velocidad de barrido de 0,001 A/s con 20 s/punto.
- La figura 15** muestra las curvas de densidad de potencia para una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno utilizando MnSO_4 0,2 M y $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 0,2 M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min, a una velocidad de barrido de 0,001 A/s con 20 s/punto en diferentes estados de carga.

La figura 16 muestra una comparación de la retención de capacidad de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno con y sin Ti(IV) presente.

La figura 17 muestra las curvas de carga y descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno a una densidad de corriente de 20 mA/cm² utilizando MnSO₄ 0,2M en H₂SO₄ 3 M.

5 La figura 18 muestra las curvas de carga y descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno a una densidad de corriente de 20 mA/cm² utilizando MnSO₄ 0,2M y Ti(SO₄)₂ 0,2 M en H₂SO₄ 3 M.

La figura 19A muestra la carga y descarga galvánica a 50, 75 y 100 mA cm⁻² de una RFB de H₂-V utilizando HCl como electrolito de soporte

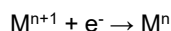
10 La Figura 19B muestra la eficiencia coulombica, la eficiencia del voltaje, la eficiencia energética y la capacidad específica tras la carga y descarga galvanostática a 75 mA cm⁻². Electrolito VOSO₄ 2,5M en HCl 6M. Caudal de líquido 50 mL min⁻¹. Caudal de gas: 100 mL min⁻¹.

15 La figura 20 muestra la carga y descarga galvánica a 50 mA cm⁻² de una RFB de H₂-V utilizando NH₄H₂PO₄ 0,2M como aditivo. Electrolito VOSO₄ 3M en H₂SO₄ 3M. Caudal de líquido 50 mL min⁻¹. Caudal de gas: 100 mL min⁻¹.

Descripción de las realizaciones y ejemplos

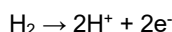
La figura 1 muestra un esquema de una pila de combustible regenerativa en la que los materiales electroquímicamente activos utilizados para generar energía son (a) hidrógeno gaseoso (suministrado al ánodo) y (b) iones metálicos disueltos en un catolito líquido (suministrado al cátodo).

20 En el modo de suministro de energía, el catolito líquido que contiene la especie electroquímicamente activa Mⁿ⁺¹ es bombeado por una bomba (11) desde un compartimento de un contenedor de almacenamiento del catolito (12A), a través de un conducto (12B) y hacia el compartimento del catolito (9), donde se reduce en un cátodo (2) según la media reacción:



25 El catolito que contiene la especie de electrolito gastado Mⁿ es entonces transportado fuera del compartimento del catolito a través de un segundo conducto (1) hasta el contenedor de almacenamiento del catolito (12A), donde se almacena en un compartimento separado del compartimento del catolito fresco. El catolito comprende además un aditivo.

30 El ánodo y al menos parte del compartimento anolítico (8) están formados por un electrodo de flujo de gas poroso y el hidrógeno se suministra desde un recipiente fuente de gas presurizado (7) a través de un conducto (13), al compartimento ánodo/anolito (8), donde el hidrógeno se oxida a protones (H⁺) según la reacción media:



35 y la corriente es recogida por un colector de corriente (4). Una membrana de intercambio de protones (3) separa los compartimentos anolito y catolito (8 y 9) y pasa selectivamente los protones del lado del anolito al lado del catolito de la membrana (3) para equilibrar la carga, completando así el circuito eléctrico. El hidrógeno que no haya reaccionado es transportado fuera del compartimento del anolito (8) por un segundo conducto (5) y devuelto al recipiente fuente de gas presurizado (7).

40 En el modo de almacenamiento de energía, el sistema se invierte de manera que la especie electroquímicamente activa Mⁿ se bombea desde el contenedor de almacenamiento del catolito (12A), a través del conducto (1) al compartimento del catolito (9), donde la especie de electrolito gastado Mⁿ se oxida en el cátodo (2) para formar la especie electroquímicamente activa Mⁿ⁺¹. El electrolito regenerado resultante es transferido fuera del contenedor del catolito (9) por la bomba (11), a través del segundo conducto (12B) al contenedor de almacenamiento del catolito (12A). Mientras tanto, los protones en el lado del anolito de la membrana de intercambio de protones (3) se reducen catalíticamente en el ánodo de gas poroso (4) a gas hidrógeno; el hidrógeno se transfiere fuera del ánodo poroso (4) a través del conducto (5) y opcionalmente se comprime por el compresor (6) antes de ser almacenado en el

45 recipiente fuente de gas presurizado (7). Se apreciará que la especie Mⁿ⁺¹/Mⁿ puede ser cualquiera de V⁵⁺/V⁴⁺, Ce⁴⁺/Ce³⁺, Mn³⁺/Mn²⁺, preferentemente Mn³⁺/Mn²⁺.

Ejemplo 1: Pila de vanadio

50 Se fabricó una pila de combustible de vanadio regenerativa (RVFC) de 25 cm² de superficie activa y se probó como se indica a continuación. A continuación se detallan los componentes concretos utilizados en la pila mencionada:

Las placas del canal de flujo serpenteante fueron mecanizadas por CNC a partir del compuesto de polímero altamente conductor Electrophen (Bac2) producido a propósito para aplicaciones de placas bipolares de pilas de combustible. Las placas finales de plástico se cortaron de una lámina de PTFE y se intercalaron entre placas de aluminio para garantizar una distribución uniforme de la presión en la pila. En todos los experimentos se utilizó un MEA de clase HiSPEC™ M-200 disponible en el mercado (Johnson Matthey Fuel Cells) con 25 cm² de área activa catalítica [Johnson Matthey <http://www.jmfuelcells.com/products/meas>]. Para minimizar las pérdidas de iR y proporcionar una buena conductividad eléctrica se insertaron colectores de corriente de cobre chapados en oro entre las placas de los extremos y del canal de flujo. Por último, se colocaron juntas de goma Viton entre los distintos componentes de la pila para garantizar que el sistema quedara bien sellado durante el funcionamiento.

10 Preparación de la solución de sulfato de vanadio

Se prepararon soluciones de catolitos de vanadio de 0,23 M y 1 M disolviendo las cantidades correspondientes de sulfato de vanadilo (Sigma-Aldrich) en ácido sulfúrico concentrado 5M. Para bombear el catolito de vanadio a través de la pila se utilizó una bomba peristáltica Masterflex de carga fácil y un tubo Masterflex Chem-Durance.

15 Típicamente los VRB utilizan concentraciones de vanadio del orden de 1,5M - 2,0M. Sin embargo, se eligió una solución de 0,23M porque sería suficiente para dar una primera indicación del rendimiento de las pilas. El uso de una concentración más baja también permite acortar los tiempos de carga y descarga a bajas densidades de corriente. Esta solución se utilizó para todos los experimentos, salvo que se indique lo contrario.

Ciclo de carga y descarga

Ciclo estándar

20 El siguiente procedimiento detalla las etapas estándar que se siguen al realizar un ciclo de carga/descarga. Los caudales de catolito e hidrógeno se mantuvieron constantes durante todo el procedimiento.

1. El sistema se descargó hasta una tensión objetivo de 0,45 V utilizando la densidad de corriente a la que se iba a realizar el ciclo. Si el estado de carga (SOC) del sistema estaba por debajo de este objetivo, el sistema se cargaba hasta un punto por encima del SOC objetivo y luego se descargaba hasta 0,45 V.

25 2. La tensión en circuito abierto (OCV) del sistema se midió durante 5 minutos.

3. El sistema se cargó con la densidad de corriente deseada hasta alcanzar el límite superior de corte de tensión.

4. La OCV del sistema se midió durante 5 minutos.

30 5. El sistema se descargó con la densidad de corriente deseada hasta que se alcanzó el límite inferior de corte de tensión.

6. La OCV del sistema se midió durante 5 minutos.

Ciclo entre las capacidades establecidas

35 1. El sistema se descargó hasta una tensión objetivo de 0,45 V utilizando la densidad de corriente a la que se iba a realizar el ciclo. Si el SOC del sistema estaba por debajo de este objetivo, el sistema se cargaba hasta un punto por encima del SOC objetivo y luego se descargaba hasta 0,45 V.

2. El tiempo t (en segundos) necesario para alcanzar la capacidad deseada para una corriente determinada se calcula mediante la ecuación 2.

$$t = \frac{n \cdot F \cdot C \cdot V}{I} = \frac{Q}{3,6 \cdot I \text{ [s]}} = 3,6 \cdot \frac{\text{Capacidad [mAh]}}{\text{Corriente [A]}}$$

$$t \text{ [s]} = \frac{\text{Capacidad [mAh]} \times 3.600 \left[\frac{\text{s}}{\text{hr}} \right] \times 10^{-3} \left[\frac{\text{A}}{\text{mA}} \right]}{i \text{ [A]}}$$

Ecuación 2

40 Donde n- número de electrones, F- número de Faraday, C- concentración de especies [mol/L], V- volumen total de la solución [L], I- corriente [A], Q- capacidad [mAh]

3. La OCV del sistema se midió durante 5 minutos.

4. El sistema se cargó con la densidad de corriente deseada durante el tiempo calculado en la etapa 2 o hasta que se alcanzó el límite superior de corte de tensión.

5. La OCV del sistema se midió durante 5 minutos.

6. El sistema se descargó con la densidad de corriente deseada durante el tiempo calculado en la etapa 2 o hasta que se alcanzó el límite inferior de corte de tensión.

7. La OCV del sistema se midió durante 5 minutos.

El límite superior de tensión de 1,7 V se seleccionó debido al riesgo de corrosión del papel de carbono a tensiones superiores a 1,9 V (Joerissen et al, Journal of Power Sciences, 2004, vol. 127(1-2), 98-104) y la excesiva evolución del oxígeno debido a la oxidación del agua. El corte de tensión más bajo de 0,45 V se seleccionó debido a la reducción de los iones V(IV) a iones V(III) a tensiones inferiores a 0,35 V (diagrama de Pourbaix a pH 0).

Pruebas del sistema

Ciclo de carga/descarga en V(V)/V(IV) 0,23 M

Se realizaron varios ciclos de carga/descarga para analizar el comportamiento de la RVFC.

La figura 2 muestra el comportamiento de descarga de la carga a una densidad de corriente de 8 mA/cm². El sistema proporciona una curva de carga/descarga suave. La tensión de circuito abierto (OCV) para el sistema vanadio/hidrógeno puede calcularse a partir de la ecuación de Nernst (ecuación 3)

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[VO_2^{2+}]}{[VO_2^+][H^+]p_{H_2}^{1/2}}$$

$$E^0 = E_{cell}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[V(IV)][H_2O]}{[V(V)][H^+][H_2]^{1/2}} \right)$$

(3)

Las reacciones en el modo de suministro de energía son:

Ánodo: $H_2(g) \rightarrow 2H^+ + 2e^-$.

Cátodo: $2VO_2^+ + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2VO_2^{2+} + 2H_2O$.

Total: $H_2(g) + 2VO_2^+ + 2H^+ \rightarrow 2VO_2^{2+} + 2H_2O$.

La OCV en el estado cargado para el ciclo de la Figura 2 es de 1,099 V. Utilizando la ecuación de Nernst, el porcentaje de especies V(V) sobre las especies V(IV) se calculó en un 99%. Se esperaría una mayor concentración de especies V(V) en el estado cargado y la alta OCV indicaría un SOC muy alto. La OCV tras la descarga es de 0,9213 V, lo que corresponde a una concentración de V(V) del 7%. La disminución de la concentración de V(V) se espera a medida que se descarga la solución, y la baja concentración indicaría una descarga profunda.

Ciclo de carga/descarga en V(V)/V(IV) 0,23M a diferentes densidades de corriente

El sistema se cargó hasta una capacidad objetivo de 264 mAh, ya que esto representaba una utilización del 36% de la capacidad máxima teórica de 740 mAh. Los caudales de hidrógeno y vanadio se mantuvieron a 50 mL/min a lo largo de cada ciclo (Figura 3A). A partir de los resultados se observó que el sobrepotencial tanto para las etapas de carga como de descarga aumentaba a medida que se incrementaba la densidad de corriente. Los sobrepotenciales se deben a las pérdidas asociadas a la resistencia óhmica, la transferencia de carga y los fenómenos de transporte de masa. Al principio de cada etapa de carga/descarga, las pérdidas son probablemente predominantes por los procesos de transferencia de carga, mientras que al final son sobre todo las limitaciones de transporte de masa las que contribuyen al sobrepotencial.

Ciclo de carga/descarga en V(V)/V(IV) 0,23 M a diferentes caudales

Los parámetros del sistema que afectan a la utilización de las especies redox son la densidad de corriente, la ventana de tensión y el caudal de electrolito. Se ha observado que a medida que aumenta la densidad de corriente, disminuye la utilización del electrolito. La densidad de corriente también determina la potencia de funcionamiento del sistema. Existe un equilibrio entre la utilización del electrolito y la producción de energía. Se estudió el efecto del caudal de vanadio sobre la utilización de la capacidad a una densidad de corriente de 14 mA/cm² (Figura 3B). Se ha

elegido el punto de máxima potencia al 75% de SOC porque se supone que es un buen punto representativo del sistema.

A un caudal de vanadio de 50 mL/min, el sistema tuvo una utilización de la capacidad del 16,2% (ver Tabla 1).

La disminución del caudal a 30 mL/min dio lugar a una disminución de la utilización de la capacidad al 9,5%. Sin embargo, al aumentar el caudal a 70 mL/min se produjo un aumento de la utilización de la capacidad hasta el 31,6%. Una disminución del 40% del caudal dio lugar a una disminución del 41% de la utilización, mientras que un aumento del 40% dio lugar a un aumento del 95% de la utilización. Esto demuestra la importancia del transporte de masa y las pérdidas de polarización de la concentración en el sistema. Si se aumenta el caudal a 100 mL/min, se incrementa marginalmente la utilización de la capacidad hasta el 32,7%, y se consigue una mayor eficiencia.

Tabla 1: Utilización de la capacidad para una amplia gama de caudales de vanadio

Número de ciclo [-]	Utilización de la capacidad [%]
1 - 30mL/min	9,5
2 y 3 - 50mL/min	16,2
4 - 70mL/min	31,6
5 - 100mL/min	32,8

Densidad de potencia para V(V)/V(IV) 0,23 M a un caudal de 50 ml/min

Se midió una curva de potencia para el sistema a un caudal de vanadio de 50 mL/min y a tres estados de carga (SOC) (Figura 4A). Para un SOC del 75%, el sistema alcanzó un punto de potencia máxima de 7,7 mW/cm² a una densidad de corriente de 14 mA/cm².

Densidad de potencia para V(V)/V(IV) 0,23 M a un caudal de 100 ml/min

La curva de potencia se midió para un caudal de 100mL/min y a tres SOC diferentes (Figura 4B). Al 100% de SOC se alcanzó un punto de potencia máxima de 13,3 mW/cm² a una densidad de corriente de 24 mA/cm². Con un SOC del 75%, la potencia máxima alcanzada fue de 10,7 mW/cm² con una densidad de corriente de 21 mA/cm². Esto representa un aumento del 39% en la potencia máxima en comparación con la potencia alcanzada a un caudal de 50 mL/min. El funcionamiento con un mayor caudal de vanadio mejora el rendimiento del sistema al reducir la limitación del transporte de masa y aumentar la utilización de la capacidad.

Densidad de potencia para V(V)/V(IV) 1,0 M a un caudal de 100 ml/min

La concentración de vanadio se aumentó de 0,23 M a 1,0 M para investigar el efecto de aumentar la concentración de vanadio, una consideración importante para los sistemas a gran escala. Un sistema VRB típico a gran escala tendría una concentración de vanadio de 1,5 a 2,0 M. La solubilidad y la precipitación del V⁵⁺ se convierten en un problema a concentraciones superiores a 2,0 M. Se eligió una solución de 1,0 M, ya que supone un aumento sustancial de la concentración respecto al sistema original y la acerca a la concentración de 1,5 M que se utilizaría a gran escala.

La curva de potencia para el sistema de 1,0 M se midió a un caudal de vanadio de 100 mL/min y a SOC de 100%, 75% y 50% (Figura 5). La potencia máxima alcanzada al 100% del SOC fue de 54,3 mW/cm² a una densidad de corriente de 84 mA/cm². El punto de máxima potencia para un SOC del 75% también se produjo a una densidad de corriente de 84 mA/cm² con una potencia específica de 48,4mW/cm². Si el punto de máxima potencia determinado al 75% de SOC para el sistema de 0,23 M se escala linealmente a 1,0 M, se alcanzaría una potencia de 46,5 mW/cm² a una densidad de corriente de 91 mA/cm². Esto indica una relación notablemente lineal entre la potencia máxima y la concentración de vanadio. En este trabajo hemos comprobado que nuestra RVFC no optimizada ha demostrado una densidad de potencia sorprendentemente alta en comparación con la tecnología VRB comercial actual. Por ejemplo, la densidad de potencia de descarga de un sistema VRB común con una solución de vanadio 2 M y una tensión de trabajo media de 1,3 V es de unos 65 mW/cm² (Rychcik, M. y Skyllas-Kazacos, M., Journal of Power Sources, 1988, vol. 22, 56-67) o 32 mW/cm² para una solución de vanadio de 1 M, que es un 40 % menos que la de nuestra RVFC no optimizada. Este resultado refuerza aún más el potencial de un sistema RVFC optimizado en términos de producción de energía en comparación con los actuales sistemas de vanguardia totalmente de vanadio.

Se logró una eficiencia energética del 30,9% para el sistema de 1,0 M, cuando se ejecutó a una densidad de corriente de 72 mA/cm² (justo por debajo del punto de máxima potencia) y un caudal de vanadio de 100 mL/min. Esto se compara con una eficiencia energética del 33,5% para el sistema de 0,23 M en condiciones similares (Tabla 2). La solución de 1,0 M tiene una menor eficiencia energética global, principalmente debido a su menor eficiencia de voltaje; sin embargo, logra mayores eficiencias coulombicas.

Tabla 2: Comparación de las eficiencias de los sistemas de 0,23 M y 1,0 M.

Concentración de vanadio [M]	Coulombica [%]	Eficiencia Tensión [%]	Energía [%]
0,23M	74,2	45,1	33,5
1,0M	86,2	35,9	30,9

Ejemplo 2: Pila de manganeso

A menos que se indique lo contrario, se utilizó el montaje experimental descrito anteriormente para los experimentos de RFC de manganeso.

Los procedimientos de caracterización de las RFC de manganeso, como los ciclos de carga y descarga y las mediciones de la curva de potencia, también fueron los mismos. Los voltajes de corte de descarga fueron de 0,5 V mientras que la carga se detuvo a 1,8 V.

Preparación de la solución de sulfato de manganeso

Se prepararon soluciones de catolitos de manganeso 0,2 M y 0,5 M disolviendo las cantidades correspondientes de carbonato de manganeso (Sigma-Aldrich) en ácido sulfúrico concentrado. Al añadir carbonato de manganeso, se libera CO₂ facilitando la solubilidad del metal. La concentración de ácido sulfúrico se ajusta para alcanzar la concentración de 3M o 5M. Para bombear el catolito de vanadio a través de la pila se utilizó una bomba peristáltica Masterflex de carga fácil y un tubo Masterflex Chem-Durance.

Reacciones electroquímicas durante la descarga:

Cátodo:	$2\text{Mn}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Mn}^{2+}$	E θ Mn ²⁺ = 1,51 V
Ánodo:	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	E θ ánodo = 0V
Global	$2\text{Mn}^{3+} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{Mn}^{2+}$	E θ global = 1,51 V

Pruebas del sistema

Electrolito estándar de Mn (sin aditivos): Eficiencia del ciclo

La figura 6 muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando MnSO₄ 0,2M en H₂SO₄ 5 M a un caudal de 50 ml/min y una densidad de corriente de 20 mA/cm², durante cuatro ciclos.

La eficiencia coulombica, de tensión y energética para cada ciclo se resume a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3: Comparación de la eficiencia Coulombica, de la tensión y energética del sistema de manganeso 0,2 M durante cuatro ciclos.

	Eficiencia coulombica	Eficiencia de la tensión	Eficiencia energética
ciclo 1	86%	83%	72%
ciclo 2	81%	78%	66%
ciclo 3	87%	66%	58%
ciclo 4	86%	74%	64%

Electrolito estándar de Mn (sin aditivos): Densidad de corriente

La figura 7 muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando MnSO_4 0,2M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min, a densidades de corriente variables.

- 5 La eficiencia coulombica, de la tensión y energética a diferentes densidades de corriente se resumen a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4: Comparación de la eficiencia Coulombica, de la tensión y energética del sistema de manganeso 0,2 M a diferentes densidades de corriente.

Densidad de corriente	Eficiencia coulombica	Eficiencia de la tensión	Eficiencia energética
10 mA/cm²	86,6%	83,1%	71,9%
15 mA/cm²	85,0%	74,9%	63,6%
20 mA/cm²	90,9%	72,3%	65,8%

- 10 Electrolito estándar de Mn (sin aditivos): Caudal

La figura 8 muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando MnSO_4 0,2M en H_2SO_4 5 M a una densidad de corriente de 20 mA/cm² a caudales variables.

Tabla 5: Comparación de la eficiencia Coulombica, la tensión y la energética del sistema de manganeso 0,2 M a diferentes caudales.

Caudal	Eficiencia coulombica	Eficiencia de la tensión	Eficiencia energética
20 mL/min	77,7%	69,5%	54,0%
35 mL/min	64,9%	73,0%	47,4%
50 mL/min	86,6%	83,0%	71,9%

15

Electrolito estándar de Mn (sin aditivos): Curva de potencia

La figura 9 muestra una curva de densidad de potencia para una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando MnSO_4 0,2M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min a una velocidad de barrido de 0,001 A/s con 20 s/punto, en diferentes estados de carga.

- 20 **Ejemplo 3: Pila de manganeso con aditivos**

Se realizó un montaje experimental y una serie de experimentos similares a los anteriores para caracterizar las pilas de combustible de manganeso regenerativas con aditivos.

A menos que se indique lo contrario, se utilizó el montaje experimental descrito anteriormente para los experimentos de RFC de manganeso con aditivos.

Los procedimientos de caracterización de las RFC de manganeso, como los ciclos de carga y descarga y las mediciones de la curva de potencia, también fueron los mismos. Los voltajes de corte de descarga fueron de 0,5 V mientras que la carga se detuvo a 1,8 V.

Preparación de la solución de sulfato de manganeso/sulfato de titanio

Se prepararon soluciones aditivas de 0,2 M a 1,5 M disolviendo un precursor adecuado en ácido sulfúrico concentrado. Se prepararon soluciones de catolito de manganeso de 0,2 M y 0,5 M disolviendo las cantidades correspondientes de carbonato de manganeso (Sigma-Aldrich) en ácido sulfúrico concentrado. Al añadir carbonato de manganeso, se libera CO_2 facilitando la solubilidad del metal. La concentración de ácido sulfúrico se ajusta para alcanzar la concentración de 3M o 5M. Para bombear el catolito de vanadio a través de la pila se utilizó una bomba peristáltica Masterflex de carga fácil y un tubo Masterflex Chem-Durance.

Pruebas del sistema

Electrolito de Mn optimizado (con aditivo de Ti(IV)): Eficiencia del ciclo

La figura 10 muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando MnSO_4 0,2M con $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 0,2 M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min, durante cuatro ciclos.

Tabla 6: Comparación de la eficiencia Coulómbica, de la tensión y energética del sistema de manganeso 0,2 M con aditivo de Ti(IV) 0,2 M durante cuatro ciclos.

	Eficiencia coulombica	Eficiencia de la tensión	Eficiencia energética
ciclo 1	92,7%	72,3%	67,0%
ciclo 2	96,9%	77,8%	75,4%
ciclo 3	98,1%	76,5%	75,1%
ciclo 4	96,9%	76,2%	73,9%

Electrolito de Mn optimizado (con aditivo de Ti(IV)): Densidad de corriente

La figura 11 muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando MnSO_4 0,2 M con $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 0,2 M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min, a densidades de corriente variables.

Tabla 7: Comparación de la eficiencia Coulómbica, de la tensión y energética del sistema de manganeso 0,2 M con aditivo de Ti(IV) 0,2 M a diferentes densidades de corriente.

Densidad de corriente	Eficiencia coulombica	Eficiencia de la tensión	Eficiencia energética
10 mA/cm²	97,3%	78,7%	76,6%
20 mA/cm²	88,6%	72,7%	64,4%

Electrolito de Mn optimizado (con aditivo de Ti(IV)): Concentración de manganeso

La figura 12 muestra las curvas de carga/descarga de una pila de combustible regenerativa de manganeso/hidrógeno, utilizando $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 0,2 M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min y una densidad de corriente de 20 mA/cm² a concentraciones variables de manganeso.

Tabla 8: Comparación de la eficiencia Coulómbica, de la tensión y energética del sistema de manganeso 0,2 M con aditivo de Ti(IV) 0,2 M a diferentes concentraciones de manganeso.

	Eficiencia coulombica	Eficiencia de la tensión	Eficiencia energética
Mn(II)/Mn(III) 0,2 M	92,7%	72,3%	67,0%
Mn(II)/Mn(III) 0,5 M	91,9%	72,7%	66,8%

La figura 13 muestra las curvas de densidad de potencia para una pila de combustible regenerativa de manganoso/hidrógeno a diferentes concentraciones de manganoso utilizando, H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min a una velocidad de barrido de 0,001 A/s con 20 s/punto.

5 Electrolito de Mn optimizado (con aditivo de Ti(IV)): Concentración de ácido

La figura 14 muestra las curvas de densidad de potencia para una pila de combustible regenerativa de manganoso/hidrógeno a diferentes concentraciones de ácido utilizando Mn 0,2M a un caudal de 50 ml/min a una velocidad de barrido de 0,001 A/s con 20 s/punto.

Electrolito de Mn optimizado (con aditivo de Ti(IV)): Estado de carga

- 10 La figura 15 muestra las curvas de densidad de potencia para una pila de combustible regenerativa de manganoso/hidrógeno en la que se utiliza Mn 0,2M en H_2SO_4 5 M a un caudal de 50 ml/min a una velocidad de barrido de 0,001 A/s con 20 s/punto en diferentes estados de carga.

Efecto del Ti^{4+} sobre la pérdida de capacidad y la precipitación de MnO_2

- 15 La figura 17 muestra las curvas de carga y descarga de una pila de combustible regenerativa de manganoso/hidrógeno a una densidad de corriente de 20 mA/cm² utilizando MnSO_4 0,2M en H_2SO_4 3 M. Una vez cargado completamente, hubo una pausa de 10 minutos antes de comenzar la descarga. Se puede observar que hubo una gran caída de la capacidad entre el primer y el segundo ciclo. La precipitación de MnO_2 fue evidente y se cree que es la causa principal de la pérdida de capacidad.
- 20 La figura 18 muestra las curvas de carga y descarga de una pila de combustible regenerativa de manganoso/hidrógeno a una densidad de corriente de 20 mA/cm² utilizando MnSO_4 0,2M y $\text{Ti(SO}_4)_2$ 0,2 M en H_2SO_4 3 M. Una vez cargado completamente, hubo una pausa de 10 minutos antes de comenzar la descarga. Evidentemente, la pérdida de capacidad entre ciclos es escasa o nula. No hubo evidencia de precipitación de sólidos, incluso manteniendo el líquido completamente cargado durante 12 horas. Claramente, la solución se estabiliza por la presencia de Ti^{4+} , y la capacidad se mantiene entre ciclos.
- 25 La figura 16 muestra una comparación de la retención de la capacidad de una pila de combustible regenerativa de manganoso/hidrógeno con MnSO_4 0,2M, con y sin $\text{Ti(SO}_4)_2$ 0,2 M en H_2SO_4 5 M durante cuatro ciclos. Una vez más, es evidente la gran mejora de la capacidad de retención cuando hay titanio. Esto se debe a la mayor estabilidad de la solución (es decir, a la reducción de la precipitación de MnO_2).

Más debates

- 30 El estado de vanadio (V) exhibe una rica química acuosa con estructuras de complejos metálicos que dependen del pH y de la concentración de vanadio. En las RFC de vanadio o baterías de flujo de Redox (RFB) se produce VO_2^+ en el electrodo positivo durante la carga de la batería. Esta especie tiende a polimerizar y precipitar como V_2O_5 si su concentración es superior a 1,5M. Este comportamiento se acentúa a medida que la temperatura se eleva por encima de los 40 °C. La formación de precipitados sólidos conduce a la degradación irreversible de la RFC/RFB
- 35 como resultado de la disminución de la capacidad y la obstrucción de las celdas. Además, estas limitaciones de solubilidad del vanadio conducen a RFCs/RFBs con una densidad energética de moderada a baja (10-15 Wh/L⁻¹).

- Recientemente, se ha informado de la utilización de ligandos Cl^- y HCl como electrolito de soporte como estrategia para lograr una alta concentración y estabilidad de V(V). Si bien esta formulación de católitos se implementó con éxito en una RFB totalmente de vanadio (configuración líquido-líquido), no se dispone de informes sobre sistemas de H_2 -Vanadio en la literatura. Además, se recomienda la utilización de HCl como electrolito de soporte debido a que el cruce de haluros hacia el lado del gas provoca la corrosión del catalizador de evolución y oxidación del hidrógeno (normalmente Pt). Este efecto ha sido ampliamente reportado para los sistemas de H_2 -Br, así como en la industria cloroalcalina. Para nuestra sorpresa, la utilización de un electrolito hecho de VOSO_4 2,5M en HCl 6M como electrolito positivo en un sistema de H_2 -Vanadio utilizando un ánodo de papel de carbono y negro de platino (Fuel Cell Store, con una carga de 0,5 mgPt cm⁻²), una membrana de Nafion 117 y un cátodo de fieltro de grafito SGL Sigracet produjo un excelente rendimiento. La Fig. 19A muestra la carga y descarga galvanostática del sistema utilizando diferentes densidades de corriente, 50, 75 y 100 mA cm⁻² respectivamente. El rendimiento de carga y descarga a largo plazo se estudió a lo largo de 10 ciclos a 75 mA cm⁻², dando lugar a una eficiencia energética

media superior al 90% y a una capacidad específica de alrededor de 49 Wh L⁻¹ sin tener en cuenta el volumen de gas producido (Fig. 19B).

5 Otra formulación de electrolito positivo reportada de forma independiente es la formación in-situ o la adición de NH₄H₂PO₄ como aditivo. Esta fracción ha demostrado su capacidad para estabilizar el V(V) durante períodos más largos con una alta concentración (3M). Dicha formulación del electrolito, nunca ha sido explorada en una concentración de H₂-Vanadio. La Fig. 20 muestra la primera carga y descarga galvanostática con éxito de dicho sistema utilizando un ánodo de negro de platino - papel de carbón (Fuel Cell Store, carga de 0,5 mgPt cm⁻²), una membrana de Nafion 117 y un cátodo de fieltro de grafito SGL Sigracet y una densidad de corriente de 50 mA cm⁻².
 10 La formulación del electrolito fue VOSO₄ 3M en H₂SO₄ 3M con NH₄H₂PO₄ 0,2M. La figura 20 ilustra en particular la carga y descarga galvanostática a 50 mA cm⁻² de una RFB H₂-V utilizando NH₄H₂PO₄ 0,2M como aditivo; electrolito VOSO₄ 3M en H₂SO₄ 3M; caudal de líquido 50 mL min⁻¹; caudal de gas: 100 mL min⁻¹.

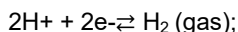
Entre los aditivos alternativos que también se consideran beneficiosos, especialmente en el contexto de los electrolitos de Vanadio, se incluyen otras especies de fosfatos como el fosfato de potasio y el hexametafato de sodio (SHMP), entre otros. Los aditivos pueden incluir uno o más de los siguientes, entre otros: Carbonato de amonio, ácido poliacrílico, poliacrilamida, ácido polimaleico, alanina, glicina, Sod.PolyPhos, Sod.TriPolyPhos, Sulfato de Amonio, Sulfato de Potasio, Ácido S. Poliestireno, Teric PE61, ICI, Teric BL8, ICI, Flocon-100, Calgon EL-5600, Briquest 3010-25, pHFreedom, SHMP, K₂SO₄, K₃PO₄, KHSO₄, Ácido tetrametileno fosfónico de etileno diamina (EDTMP), y CL-4000.

REIVINDICACIONES

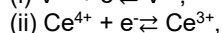
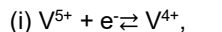
1. Una pila de combustible regenerativa capaz de funcionar en un modo de suministro de energía en el que genera energía eléctrica mediante la reacción de especies electroquímicamente activas en un ánodo y un cátodo y en un modo de almacenamiento de energía en el que consume energía eléctrica para generar dichas especies electroquímicamente activas, comprendiendo la pila:

- un ánodo reversible de gas hidrógeno (4), en un compartimento anódico (8);
- un cátodo reversible (2) en un compartimento catódico (9);
- una membrana (3) que separa el compartimento anódico del compartimento catódico, membrana que es capaz de hacer pasar protones selectivamente;
- conductos (1, 5, 12B, 13) configurados para suministrar especies electroquímicamente activas al ánodo y al cátodo en dicho modo de suministro de energía, y para transportar las especies electroquímicamente activas generadas fuera del ánodo y fuera del cátodo en dicho modo de almacenamiento de energía;

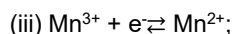
en la que la reacción redox en el ánodo es:



la reacción redox en el cátodo se selecciona entre:



y



y

el compartimento catódico comprende un aditivo que comprende uno de:

(i) Ti(IV),

(ii) Al(III),

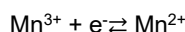
(iii) un tensioactivo,

(iv) un agente quelante

(v) un polímero, y

(vi) un dendrímero.

2. La pila de combustible regenerativa de la reivindicación 1, en la que la reacción redox en el cátodo es:



3. La pila de combustible regenerativa de cualquier reivindicación anterior, en la que el compartimento catódico comprende un aditivo que comprende Ti(IV).

4. La pila de combustible regenerativa de cualquier reivindicación anterior, en la que el compartimento catódico comprende $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$.

5. La pila de combustible regenerativa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el compartimento catódico comprende iones TiO^{2+} .

6. La pila de combustible regenerativa de cualquier reivindicación anterior, que incluye al menos un recipiente (12A) configurado para contener el catolito líquido que contiene las especies electroquímicamente activas catódicas, primer recipiente que está conectado, en el modo de suministro de energía, al compartimento del catolito para suministrar catolito líquido que contiene las especies electroquímicamente activas al compartimento del catolito, preferentemente en el que el al menos un recipiente está conectado, en el modo de almacenamiento de energía, al compartimento del catolito para recibir el catolito que contiene especies electroquímicamente activas generadas desde el compartimento del catolito.

7. La pila de combustible regenerativa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye al menos un recipiente (12A) configurado para contener el catolito líquido que contiene las especies electroquímicamente activas gastadas, segundo recipiente que está conectado, en el modo de suministro de energía, a un conducto (1) para recibir el catolito que contiene las especies electroquímicamente activas gastadas desde el compartimento del catolito, preferentemente en el que dicho al menos un recipiente está conectado, en el modo de almacenamiento de energía, a un conducto (12B) para suministrar el catolito que contiene las especies electroquímicamente activas gastadas al compartimento del catolito.

8. La pila de combustible regenerativa de cualquier reivindicación anterior, que incluye un recipiente fuente de gas presurizado (7) configurado para contener hidrógeno, fuente de gas que puede ser conectada, en el modo de suministro de energía, al ánodo.

5 9. La pila de combustible regenerativa de la reivindicación 8, en la que el recipiente fuente de gas presurizado puede ser conectado, en el modo de almacenamiento de energía, al ánodo para recibir el hidrógeno generado en el modo de almacenamiento de energía,

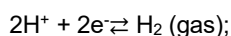
10 Incluyendo la pila de combustible regenerativa, preferentemente, al menos un compresor (6) configurado para presurizar el hidrógeno generado en el ánodo en el modo de almacenamiento de energía para su almacenamiento en el recipiente fuente de gas presurizado, y opcionalmente también un expansor-generador de hidrógeno para suministrar electricidad como resultado de la expansión del gas comprimido.

10. La pila de combustible regenerativa de cualquier reivindicación anterior, en la que la membrana es una membrana de intercambio de protones.

11. La pila de combustible regenerativa de cualquier reivindicación anterior, en la que la membrana es porosa a los iones de hidrógeno y a los iones de hidrógeno solvatados.

15 12. Un procedimiento de funcionamiento de una pila de combustible regenerativa en a) un modo de suministro de energía en el que genera energía eléctrica por la reacción de especies electroquímicamente activas en un ánodo (4) y en un cátodo (2) y b) en un modo de almacenamiento de energía en el que consume energía eléctrica para generar dichas especies electroquímicamente activas, comprendiendo la pila:

20 - un ánodo de gas hidrógeno reversible, en un compartimento anódico (8);
 - un cátodo reversible en un compartimento catódico (9);
 - una membrana (3) que separa el compartimento anódico del compartimento catódico, membrana que es capaz de hacer pasar protones de forma selectiva;
 y en la que el procedimiento comprende, en dicho modo de suministro de energía, transportar especies electroquímicamente activas al ánodo y al cátodo y, en un modo de almacenamiento de energía, transportar las especies electroquímicamente activas generadas fuera del ánodo y fuera del cátodo en el que la reacción redox en el ánodo es:



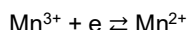
la reacción redox en el cátodo se selecciona entre:

30 (i) $\text{V}^{5+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{4+}$,
 (ii) $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$,
 (iii) $\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$;

y
 el compartimento catódico comprende un aditivo que comprende uno de:

35 (i) Ti(IV),
 (ii) Al(III),
 (iii) un tensioactivo,
 (iv) un agente quelante
 (v) un polímero, y
 (vi) un dendrímero.

40 13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que la reacción redox en el cátodo es:



14. El procedimiento según la reivindicación 12 o 13, en el que el compartimento catódico comprende un aditivo que comprende Ti(IV).

45 15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la pila de combustible regenerativa es como la reivindicada en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

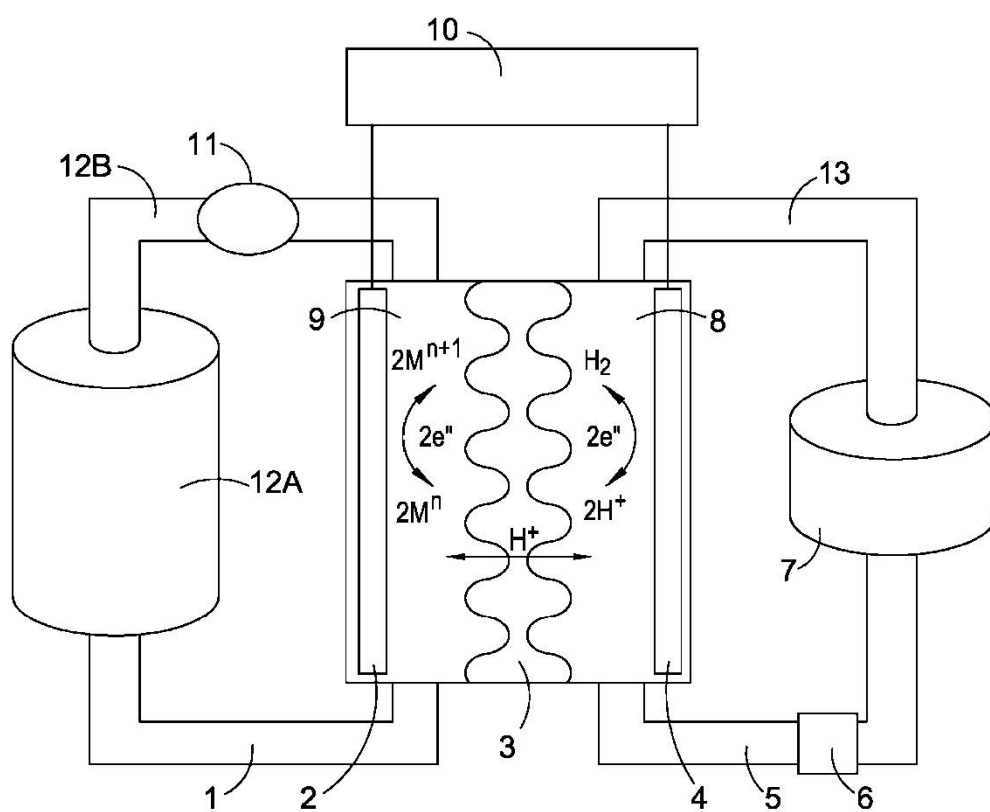


Figura 1

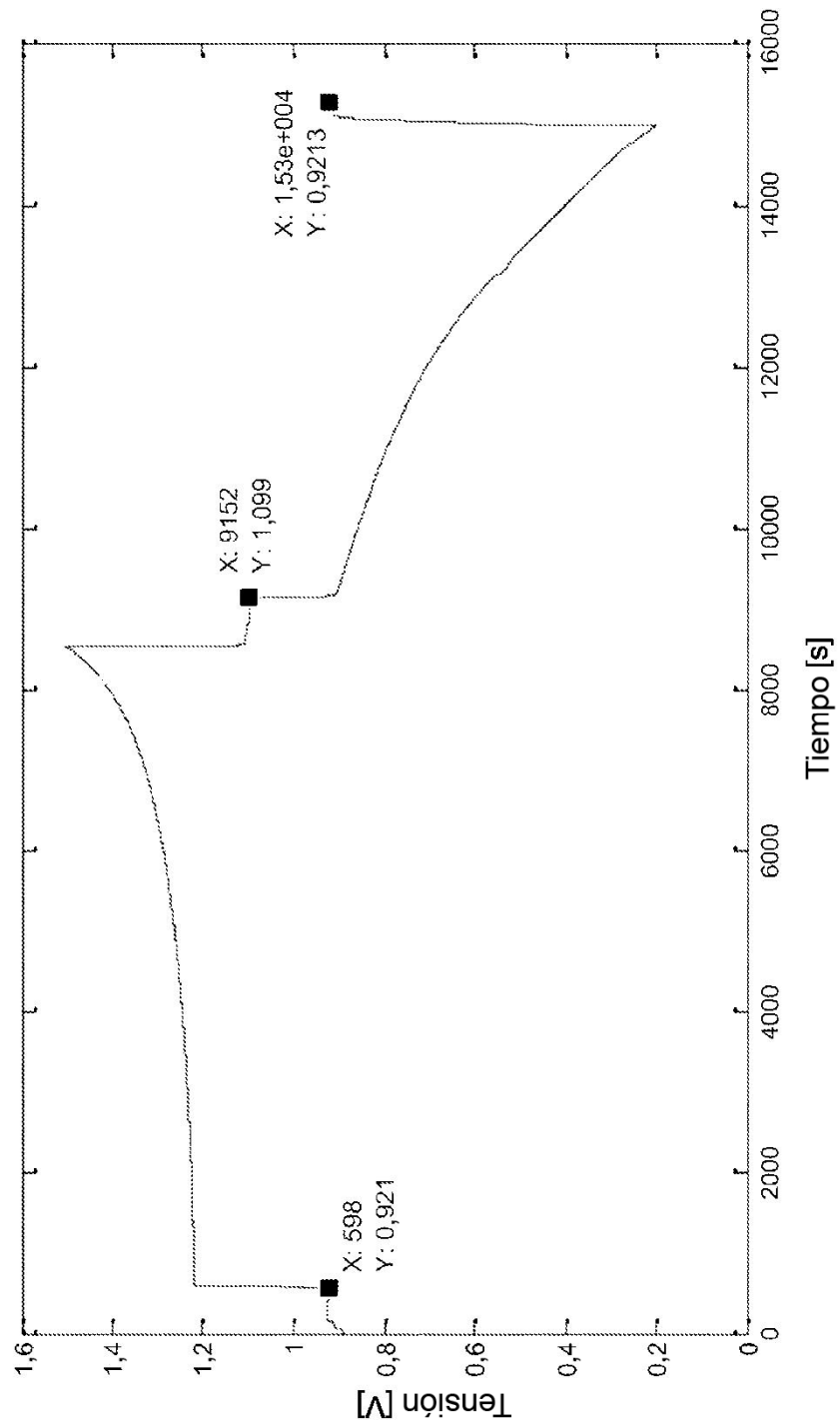


Figura 2

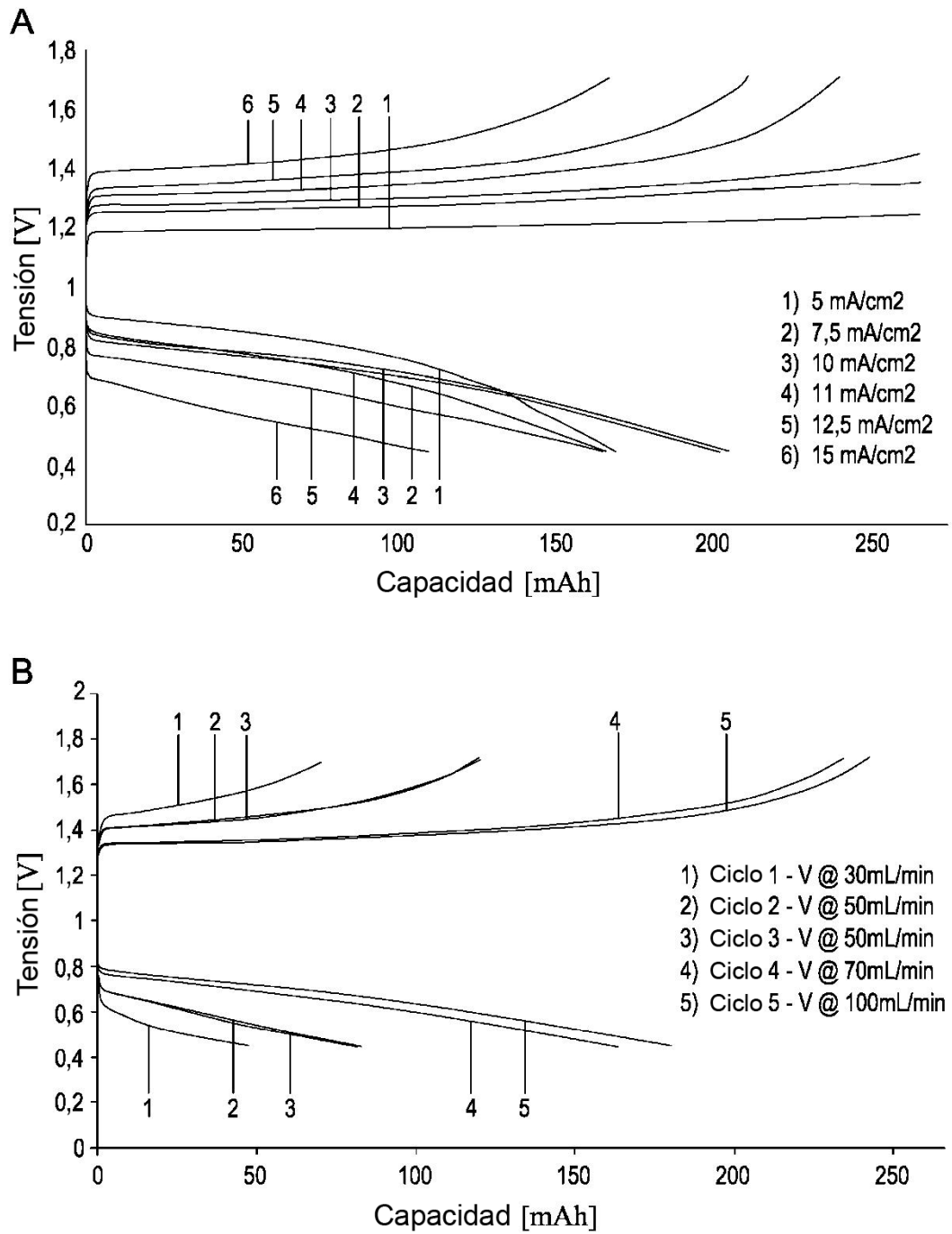


Figura 3

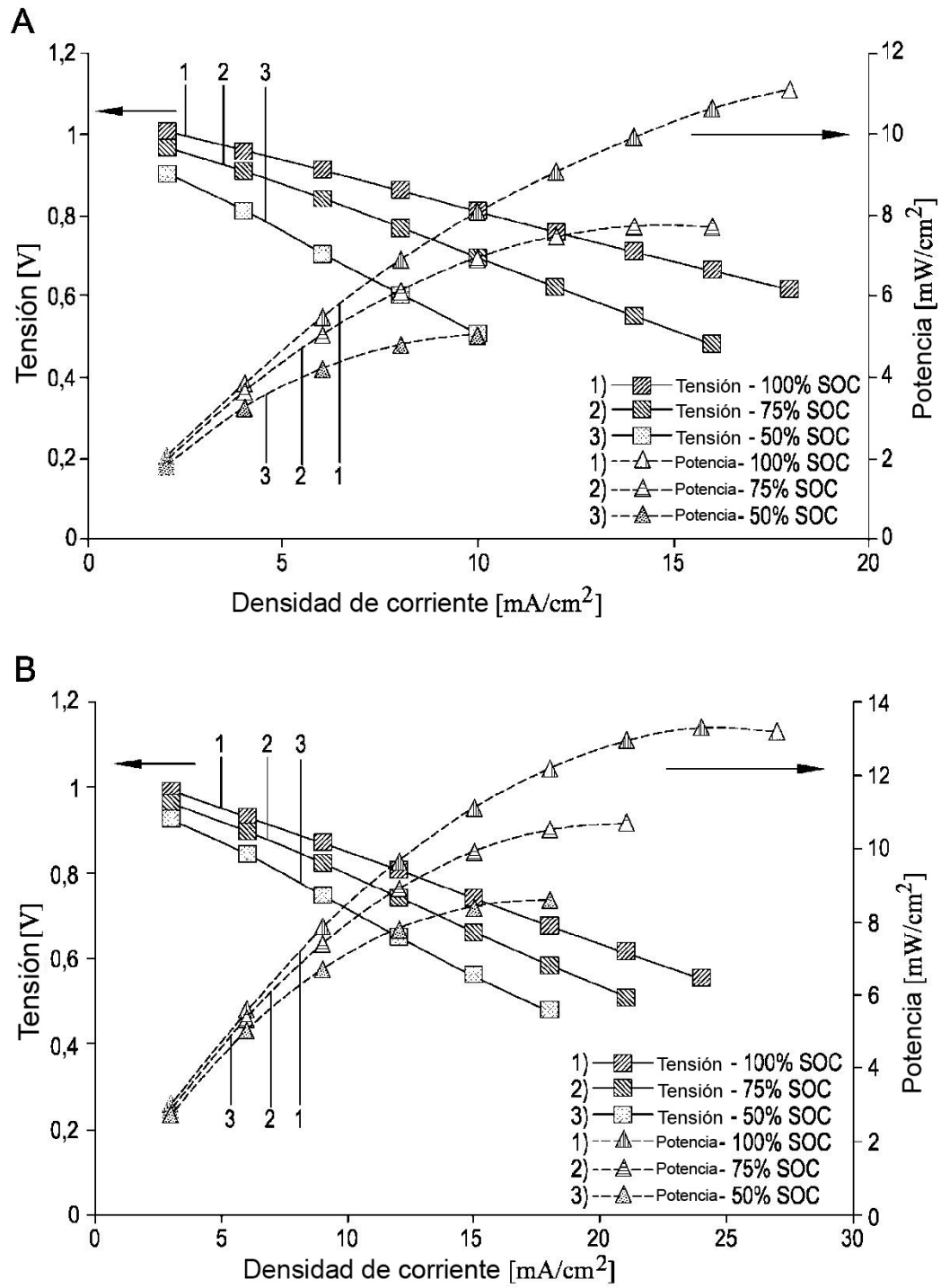


Figura 4

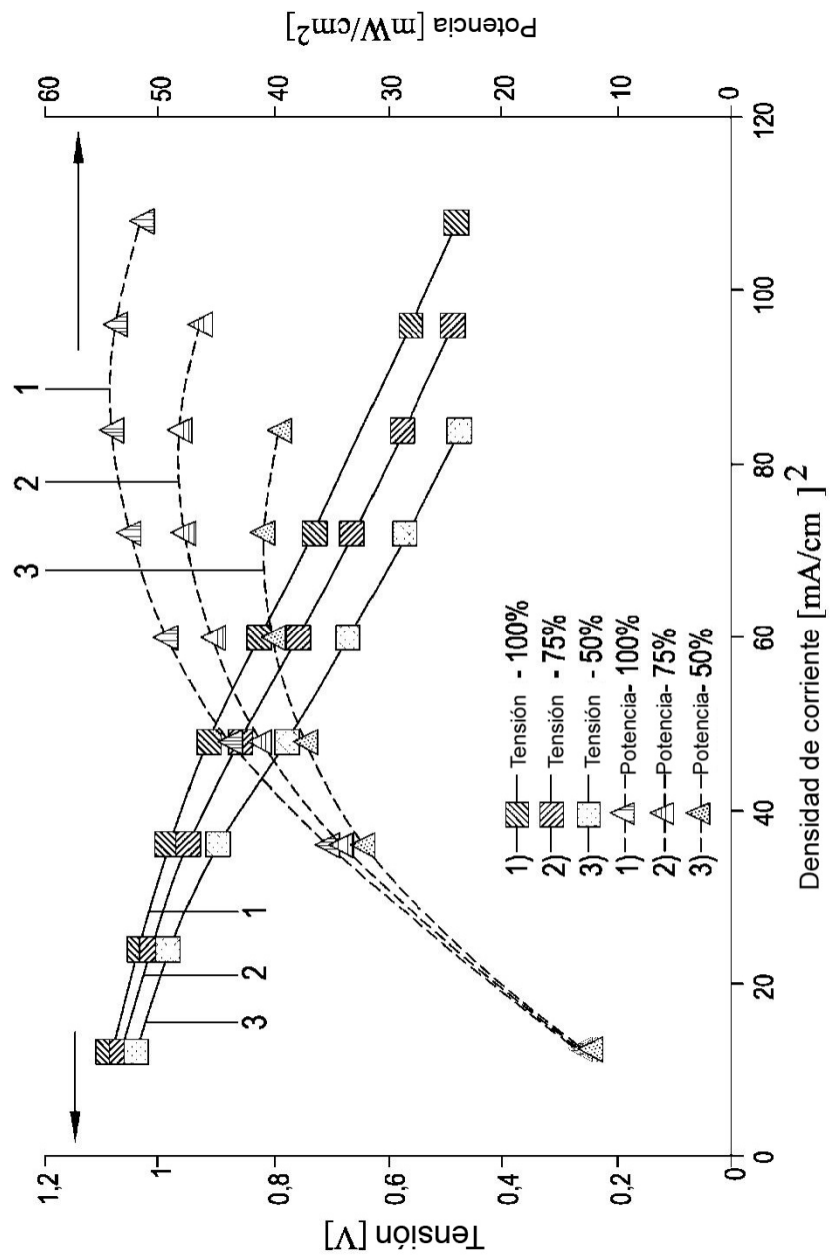


Figura 5

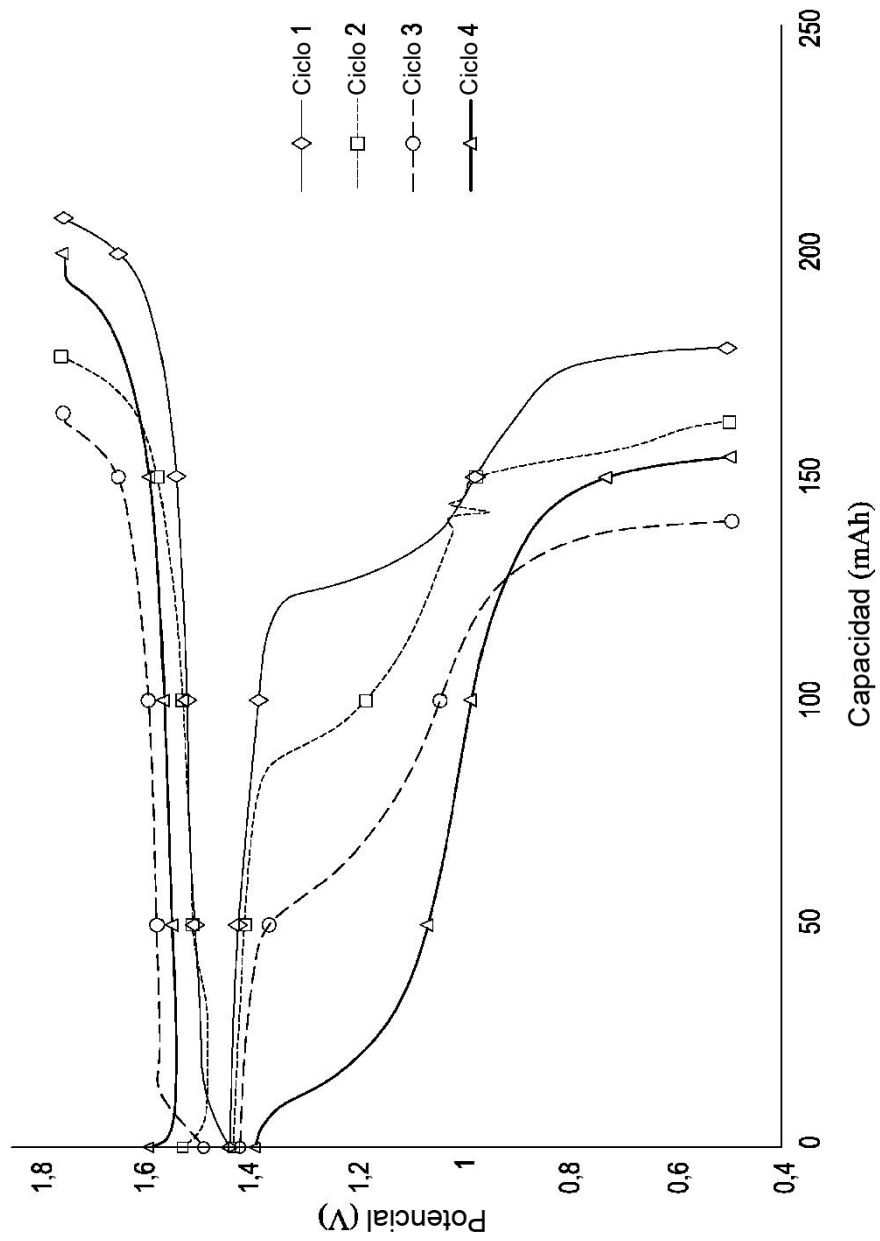


Figura 6

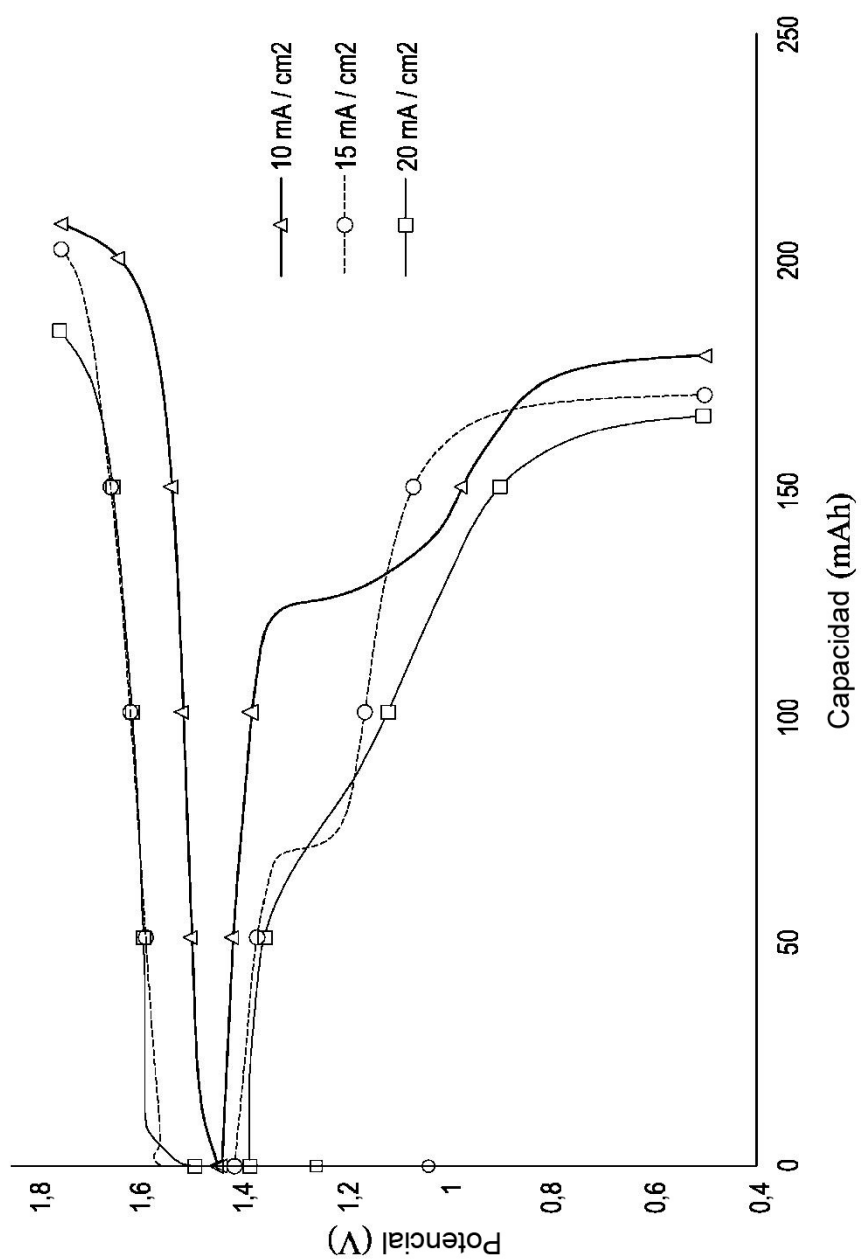


Figura 7

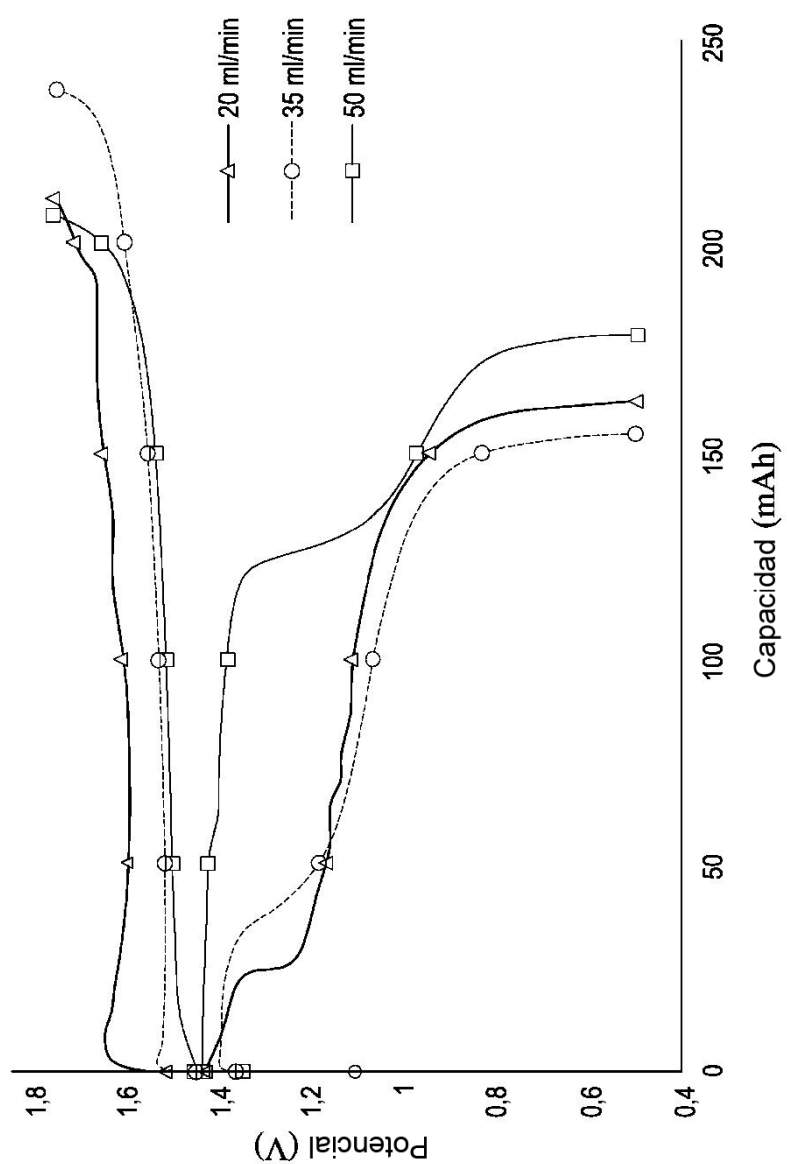


Figura 8

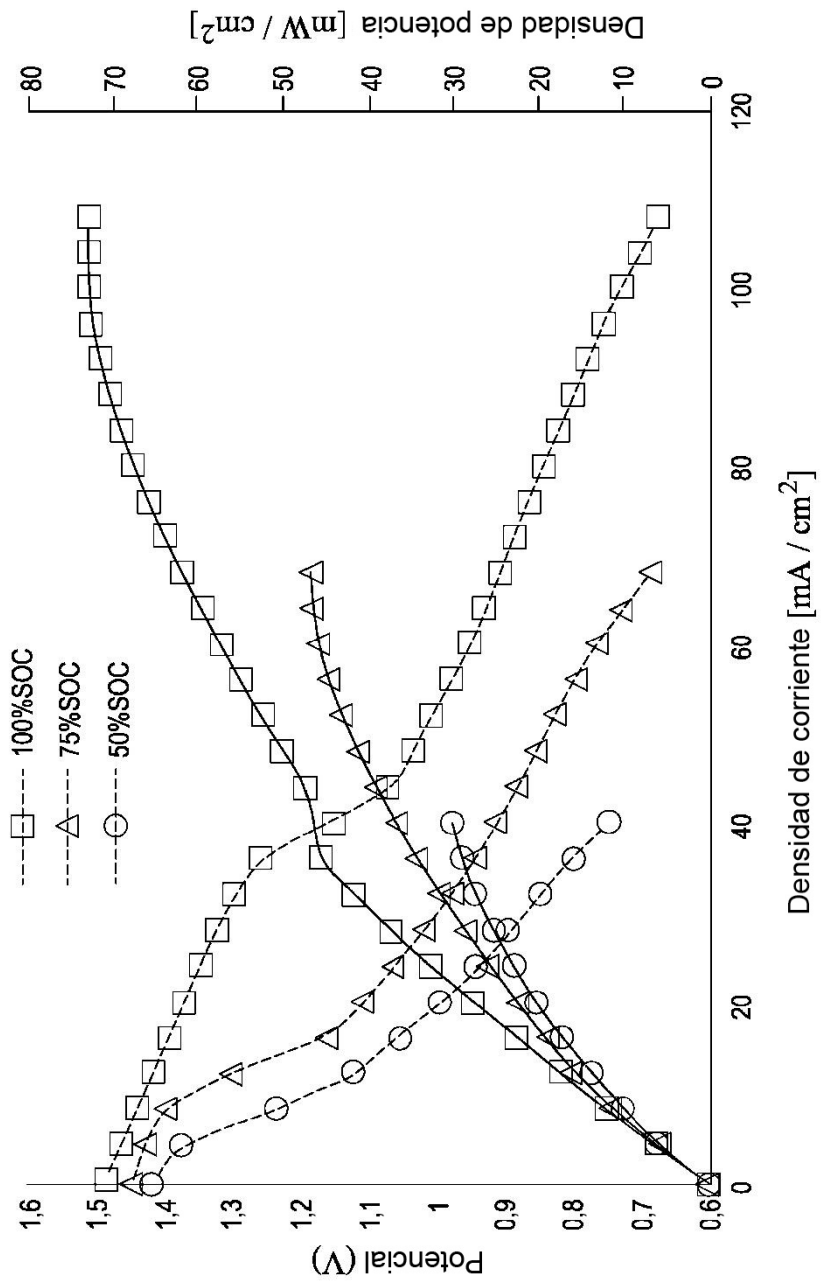


Figura 9

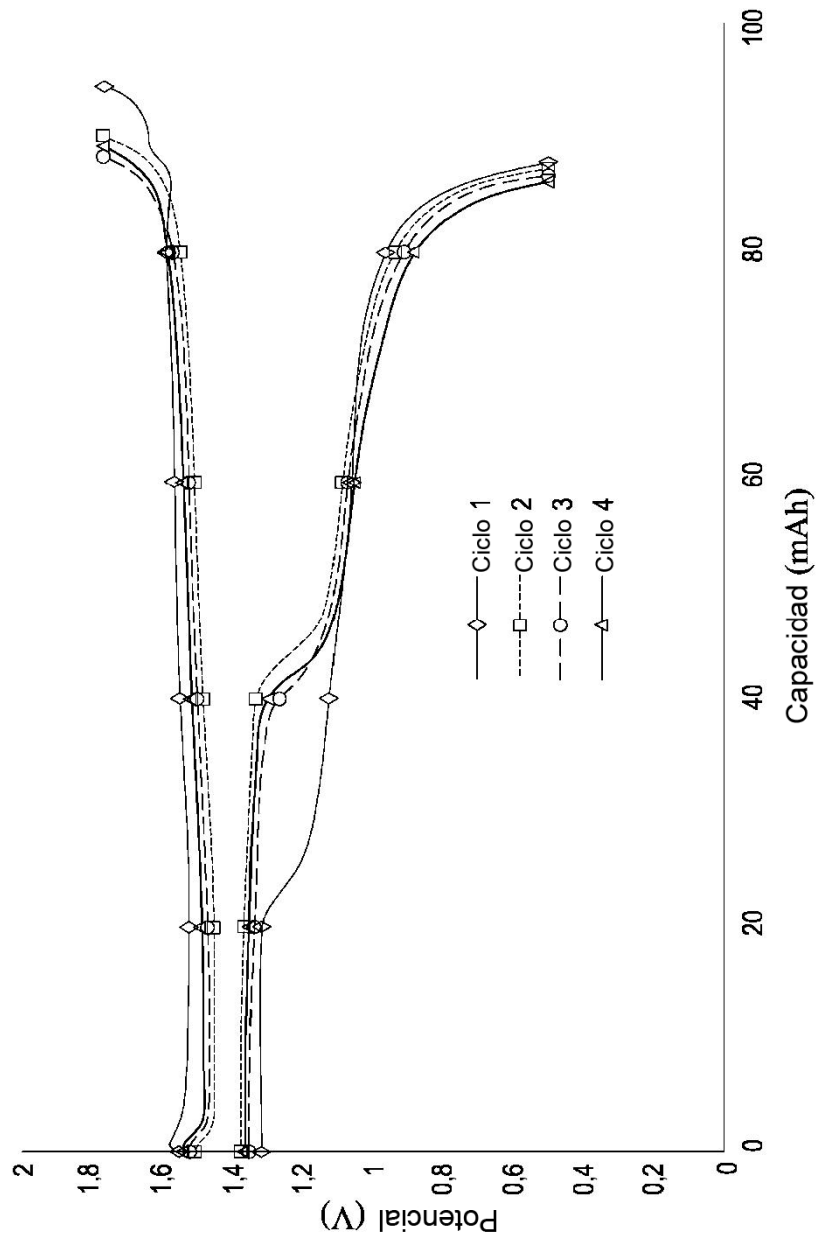


Figura 10

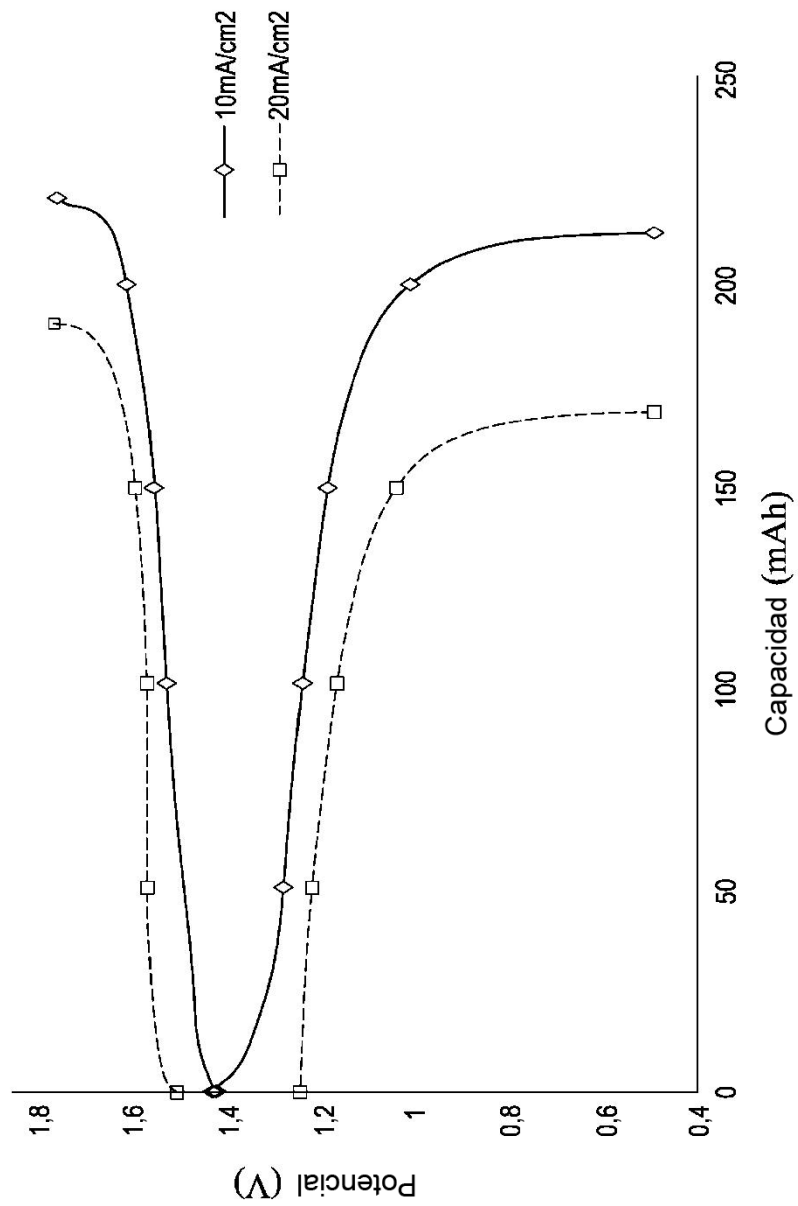


Figura 11

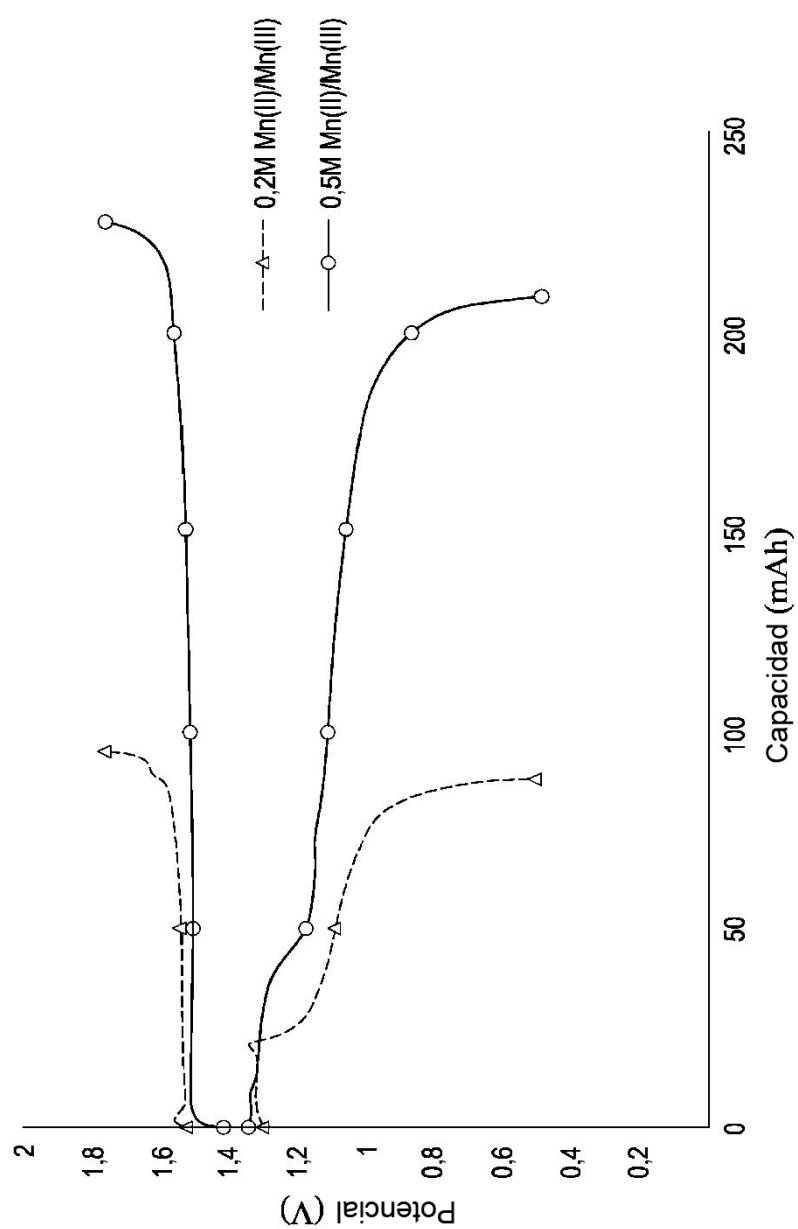


Figura 12

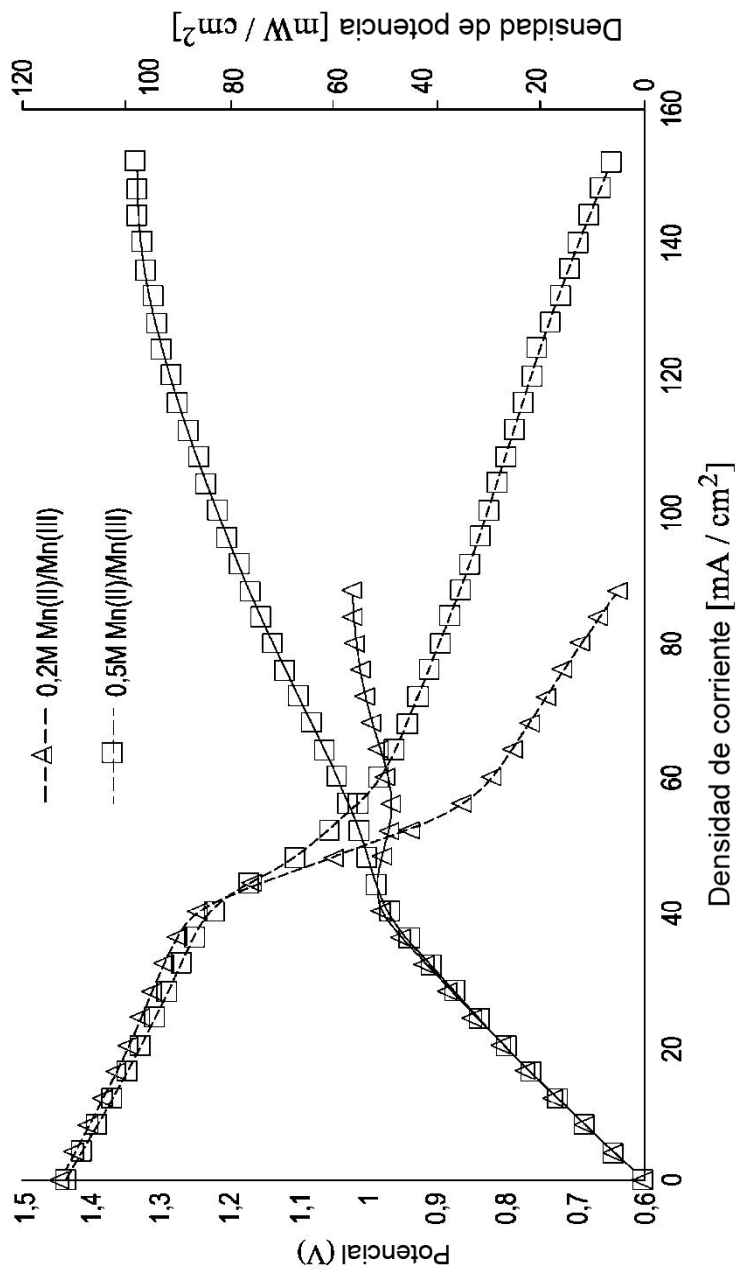


Figura 13

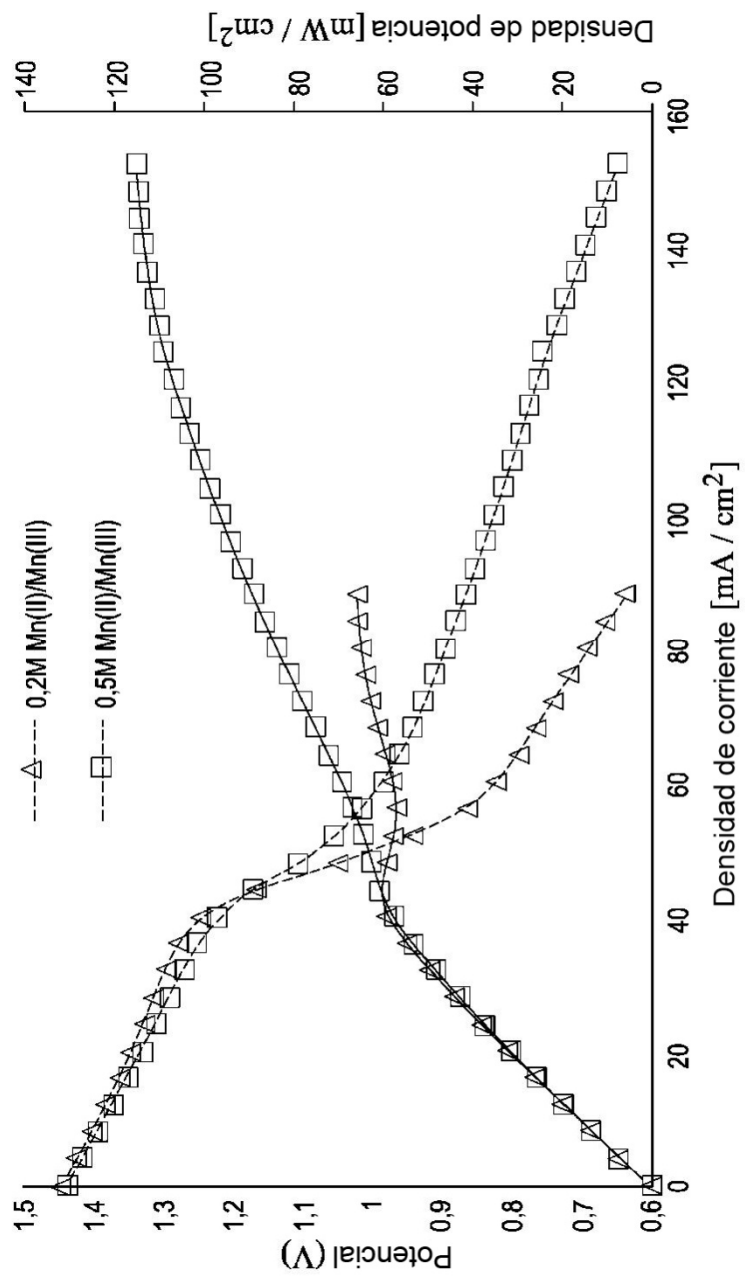


Figura 14

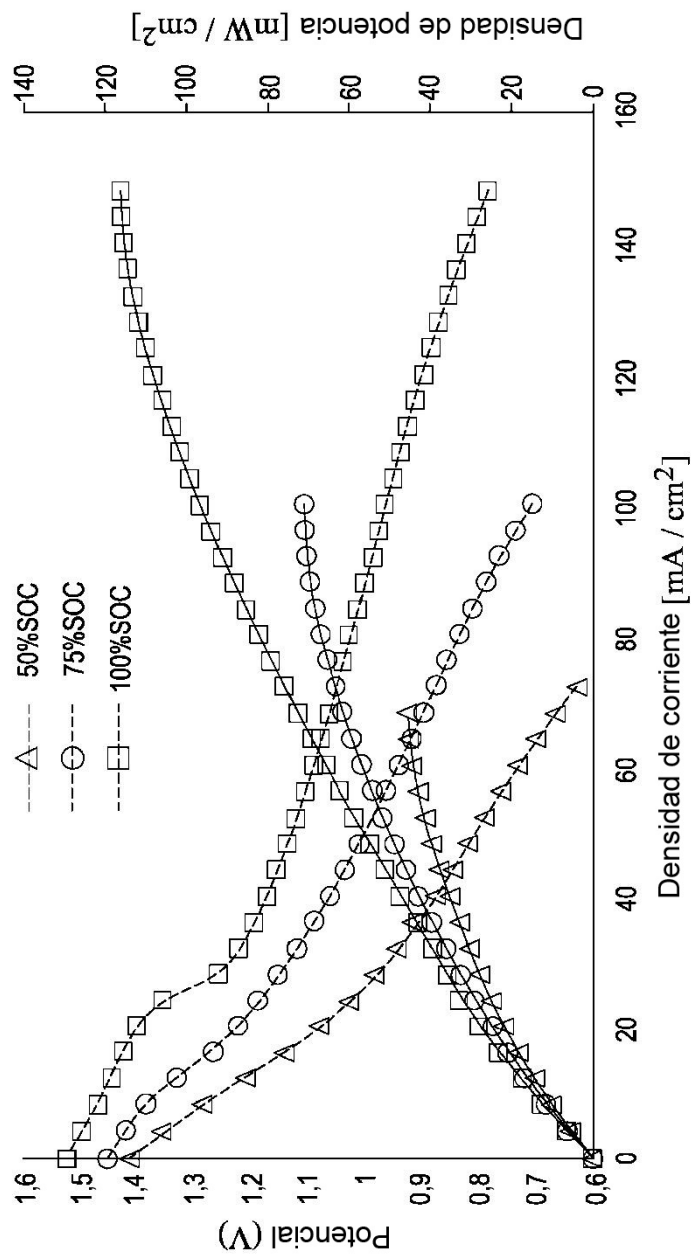


Figura 15

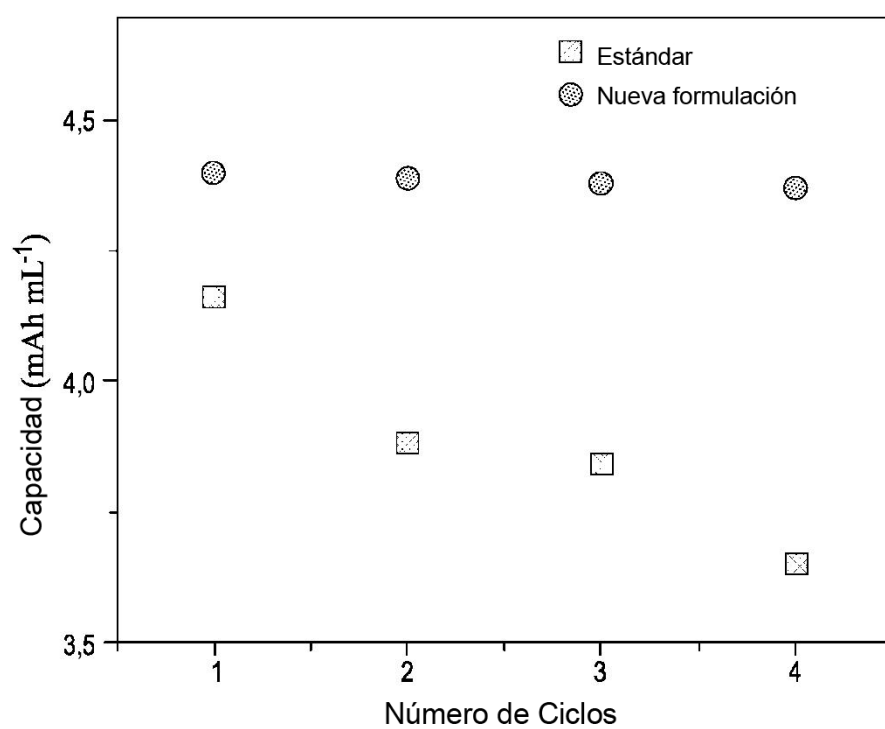


Figura 16

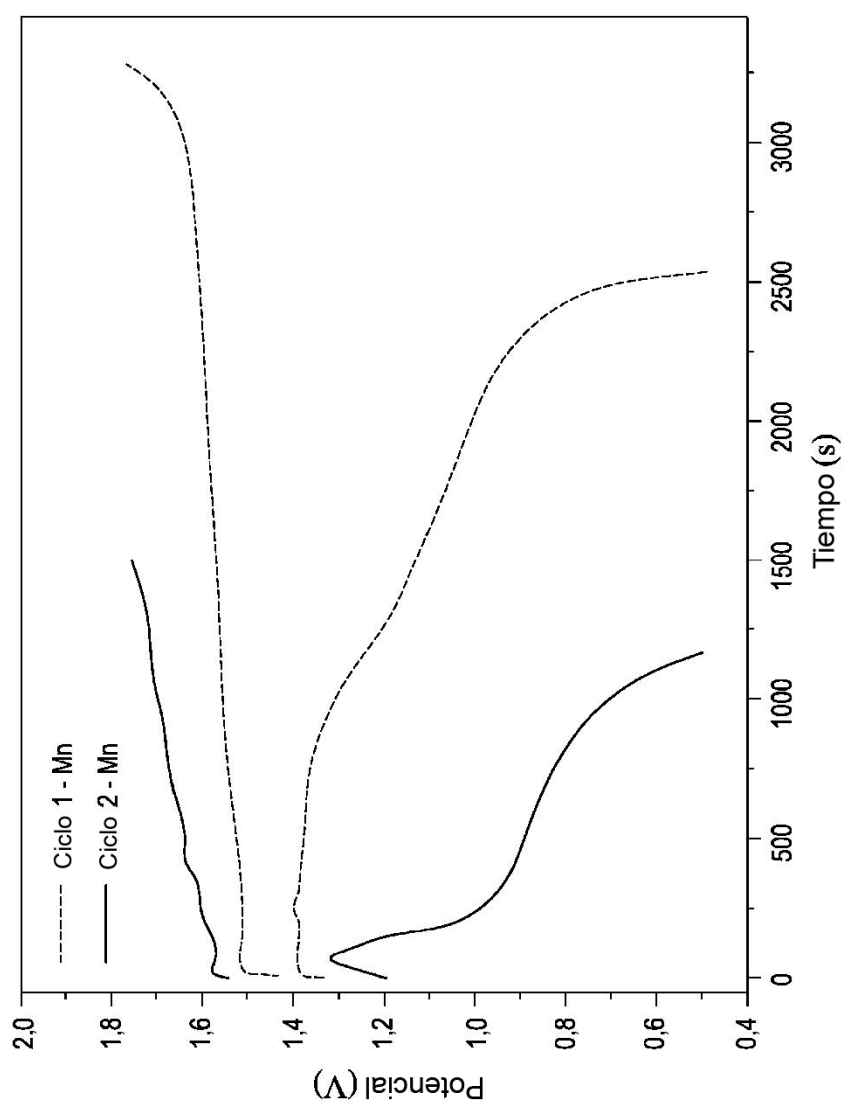


Figura 17

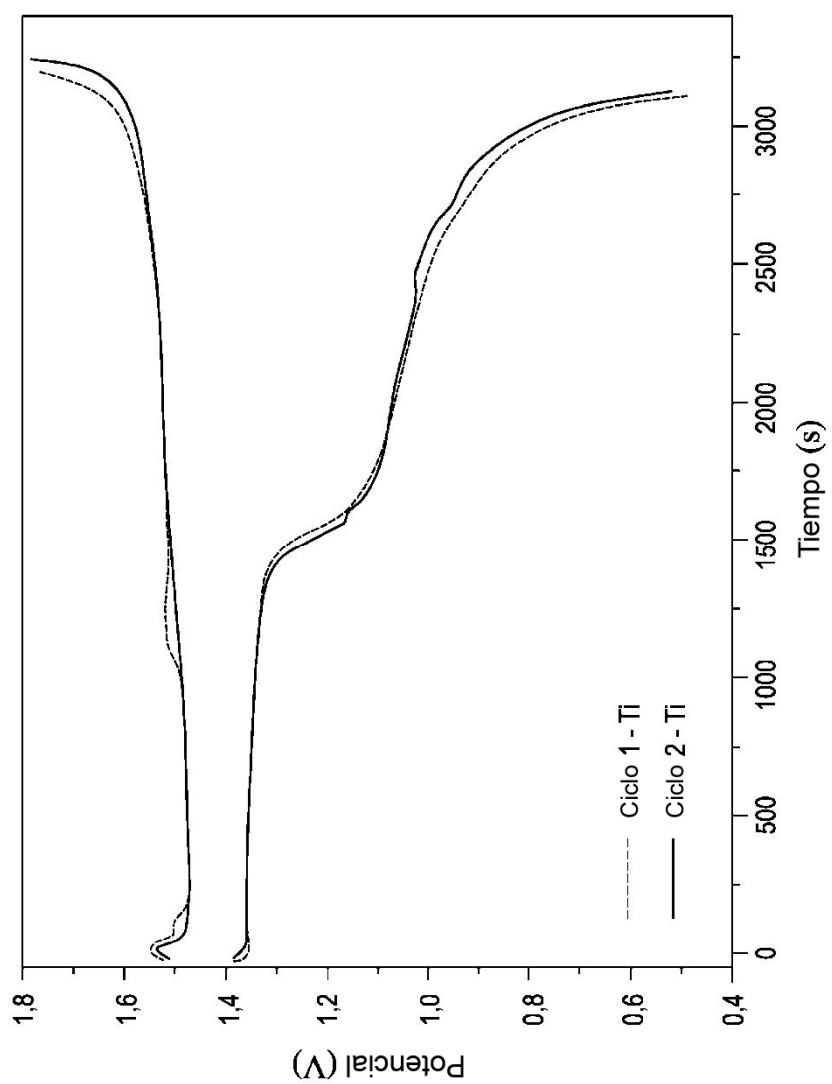


Figura 18

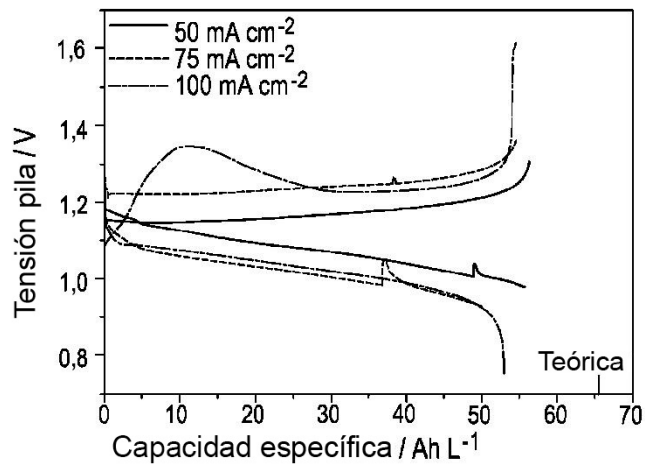


Figura 19A

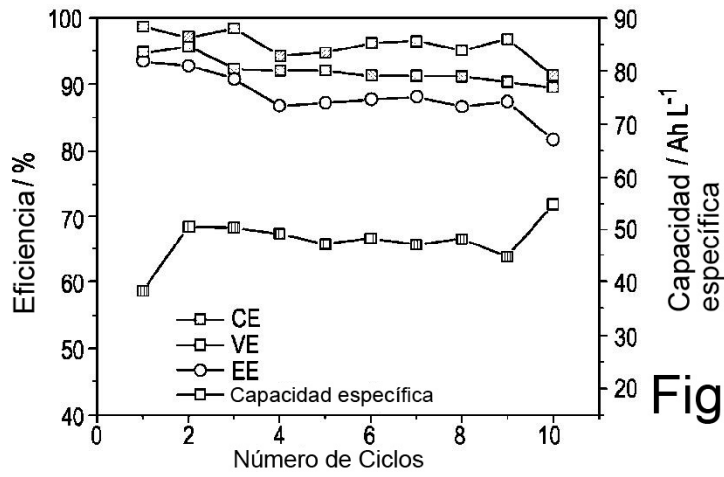


Figura 19B

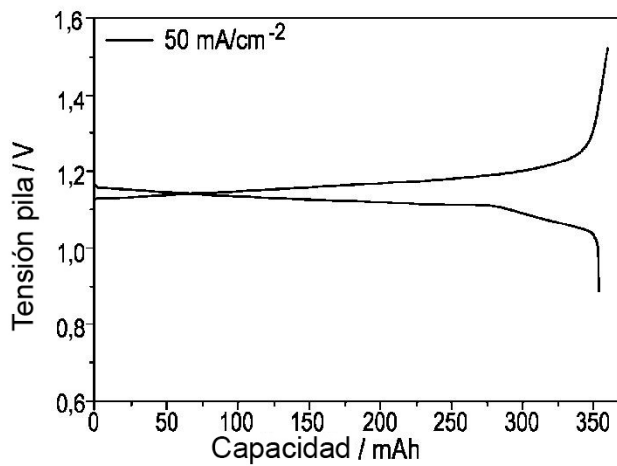


Figura 20