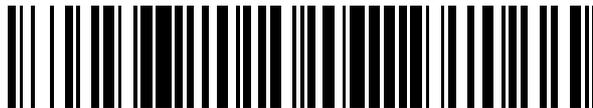


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 127**

21 Número de solicitud: 201531141

51 Int. Cl.:

H01M 10/36 (2010.01)

H01M 10/34 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

30.07.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.11.2015

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

20.04.2016

Fecha de la concesión:

11.10.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

19.10.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE
ALICANTE (100.0%)**

**Edificio Torre de Control. Crta. San Vicente del
Raspeig, s/n
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**ALDAZ RIERA, Antonio;
MONTIEL LEGUEY, Vicente y
SÁEZ FERNÁNDEZ, Alfonso**

74 Agente/Representante:

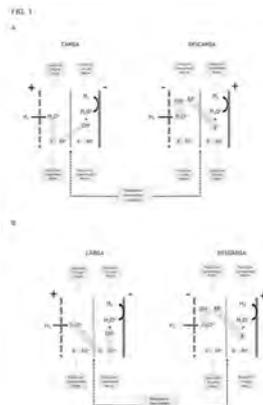
TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **Acumulador electroquímico ácido-base de flujo (AEABF)**

57 Resumen:

Acumulador electroquímico ácido-base de flujo (AEABF).

La presente invención se refiere a un sistema y un proceso para la acumulación de energía eléctrica que contiene un reactor electroquímico que comprende un compartimento electrodico (3) que comprende hidrógeno molecular, un compartimento electrodico (5) que comprende una fase líquida (a), un compartimento electrodico (9) que comprende la fase líquida (b), una superficie catalítica (4) que comprende un electrocatalizador para la reacción de oxidación del hidrógeno, una superficie catalítica (10) que comprende un electrocatalizador para la reacción de reducción del agua y una membrana de intercambio iónico (8), donde el compartimento electrodico (3) y el compartimento electrodico (5) están separados entre sí por la superficie catalítica (4), el compartimento electrodico (5) está separado a su vez del compartimento electrodico (9) por la membrana de intercambio iónico (8) y el compartimento electrodico (9) está en contacto por su extremo libre con la superficie catalítica (10).



ES 2 552 127 B2

DESCRIPCIÓN**ACUMULADOR ELECTROQUÍMICO ÁCIDO-BASE DE FLUJO (AEABF)****CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención refiere un sistema de acumulación de energía eléctrica que
5 aprovecha la energía de la reacción de neutralización de dos disoluciones ácido/ base
transformándola en energía eléctrica. En el proceso de generación de energía eléctrica
(descarga del sistema, actuación como pila), se aprovecha la energía libre de la
reacción de neutralización de dos disoluciones altamente concentradas en ácido y en
10 base separadas por una membrana de intercambio iónico. Durante el proceso de
descarga, las disoluciones de ácido y base reducen su concentración a expensas de
proporcionar energía eléctrica gracias al proceso de neutralización. En el proceso de
carga se inyecta energía eléctrica para regenerar el estado inicial de las disoluciones
anteriores. Los procesos redox de este sistema electroquímico están basados en las
15 reacciones de oxidación del hidrógeno molecular a protón y de reducción del agua a
hidrógeno molecular e iones oxidrilo. Por tanto, suponiendo una eficiencia del 100%,
en estos procesos el consumo de hidrógeno debería ser nulo.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Actualmente, existe un gran número de sistemas de almacenamiento de energía:
20 utilizando la energía potencial de sistemas de aire comprimido (CAES, Compressed
Air Energy Storage) o de hidro-bombeo (PHS, Pump-Hydro Storage), utilizando la
energía cinética de sistemas con discos de inercia (FWES, FlyWheel Energy Storage),
utilizando la acumulación directa de carga eléctrica en condensadores y
supercondensadores (EDLC, Electrical Dbl-Layer Capacitators) o utilizando el
25 almacenamiento energético en baterías recargables con sistemas químicos como
puede ser la tradicional plomo-ácido (P/A) o la más innovadora plomo-carbón (PbC); el
sistema níquel-cadmio (Ni-Cd) y níquel hidruro metálico (Ni-MH), de ión litio (Li-ion); los
sistemas alrededor del sodio como sodio-sulfuro (Na-S), sodio-haluro metálico (Na-
metal halide) o el sistema sodio-beta (NaBB, sodium beta bateries) que utiliza una β -
30 alumina como electrolito sólido y, finalmente, baterías o acumuladores redox de flujo
(RFB, Redox Flow Batteries), en los que la energía está almacenada en dos pares
redox reversibles cuyos reactivos están disueltos en un disolvente y cuya mayor o
menor solubilidad y volumen definen la capacidad de almacenamiento eléctrico del
sistema. Las disoluciones empleadas se definen como posilito, la que se localiza en el
35 compartimento del electrodo positivo y negalito, la que se localiza en el compartimento

del electrodo negativo. Las disoluciones son bombeadas desde dos depósitos de almacenamiento a sus respectivos compartimentos por medio de dos bombas hidráulicas. En el proceso de descarga se obtiene energía eléctrica de forma espontánea y en el de carga se inyecta energía eléctrica para restituir la composición de las disoluciones.

En este tipo de sistemas las reacciones electródicas de ambos pares redox, que se producen en el electrodo positivo y negativo, no suelen tener la misma eficiencia farádica por lo que al cabo de un cierto número de ciclos de carga/descarga se produce un desajuste en la carga contenida en las disoluciones (estado de carga); es decir en las concentraciones de las especies activas, que hace necesario el empleo de un sistema de rebalanceo que amortigüe la falta de sincronización farádica de los procesos (Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, *Electrochemical Energy Storage for Green Grid*, *Chemical Review*, 111 (2011) 3577-3613; A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, *Redox flow batteries: a review*, *Journal of Applied Electrochemical*, 41 (2011) 1137-1164).

En esta misma línea, existe un tipo de acumuladores redox de flujo que tiene al hidrógeno como uno de los vectores de funcionamiento. La denominación anglosajona de éstos es HESS, -Hydrogen-based Energy Storage System- Sistema de Almacenamiento de Energía basado en Hidrógeno; en ellos, lo que podríamos denominar proceso de carga se realiza por medio de la electrolisis del agua en la que se producen hidrógeno y oxígeno que posteriormente pueden ser utilizados en una pila hidrógeno/oxígeno para la producción de energía eléctrica (proceso de descarga) (E. Varkaraki, N. Lymberopouloa, E. Zoulias, D. Guichardot, G. Poli, *Hydrogen-based uninterruptible power supply*, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1589 – 1596).

Existe pues la necesidad de proporcionar un acumulador electroquímico de energía eléctrica que:-resuelva las ineficiencias descritas en el estado de la técnica, referentes al sobrevoltaje, eficiencia farádica y reversibilidad de los procesos,-que aproveche las ventajas del autoconsumo de hidrógeno como vector, utilice sustancias simples y económicas, con gran capacidad teórica de almacenamiento energético y suprima la necesidad del uso de un sistema de rebalanceo electroquímico.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica ya que proporciona un sistema de acumulación de energía eléctrica que utiliza la energía de neutralización de dos disoluciones, una ácida y otra básica, separadas por una
5 membrana de intercambio iónico y la producción/autoconsumo de hidrógeno como cadena de engranaje del presente sistema.

Así pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un sistema para la acumulación de energía eléctrica (de aquí en adelante sistema de la presente invención) caracterizado por que contiene un reactor electroquímico que comprende
10 un compartimento electródico (3) que comprende hidrógeno molecular, un compartimento electródico (5) que comprende una fase líquida (a), un compartimento electródico (9) que comprende la fase líquida (b), una superficie catalítica (4) que comprende electrocatalizador para la reacción de oxidación del hidrógeno, una superficie catalítica (10) que comprende el electrocatalizador para la reacción de
15 reducción del agua y una membrana de intercambio iónico (8), donde el compartimento electródico (3) y el compartimento electródico (5) están separados entre sí por la superficie catalítica (4), el compartimento electródico (5) está separado a su vez del compartimento electródico (9) por la membrana de intercambio iónico (8) y el compartimento electródico (9) está en contacto por su extremo libre con la
20 superficie catalítica (10)

En una realización en particular, el sistema de la presente invención comprende un tanque (1) y (1') para acumular la solución (a) y (b) respectivamente.

En una realización en particular, el sistema de la presente invención comprende al menos una bomba impulsora (2) para distribuir la solución (a) del tanque (1) al
25 compartimento electródico (5) y una bomba impulsora (2') para distribuir la solución (b) del tanque (1') al compartimento electródico (9).

En una realización en particular, el sistema de la presente invención comprende un sistema de distribución de gas (6) que distribuye el flujo de hidrógeno molecular a través del sistema

30 En una realización en particular, el sistema de la presente invención comprende al menos un sistema de válvulas (7) que distribuye el flujo de líquido a través del sistema.

En una realización en particular de la presente invención, el compartimento electródico (3), contacta a su vez por su extremo libre con una superficie catalítica (4'), de las mismas características que la superficie catalítica (4), que a su vez está en contacto
35 con un compartimento electródico (5') que está separado del compartimento

electródico (9'), por una membrana de intercambio iónico (8'), y a su vez el compartimento electródico (9') está en contacto con una superficie catalítica (10')

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la acumulación de energía eléctrica (proceso de la presente invención) en el sistema de

5 la presente invención, comprendiendo un proceso de descarga del sistema en el que se genera energía eléctrica a partir de la energía libre obtenida en la reacción de neutralización de dos disoluciones, siendo una disolución ácida y una disolución básica y un proceso de carga en el que se inyecta energía eléctrica para regenerar el estado inicial de las disoluciones anteriores, caracterizado por que el consumo global
10 de hidrógeno es cero y por que comprende las siguientes etapas:

i) preparación del sistema para el proceso de carga introduciendo la disolución ácida o posillito (a) localizada en el tanque (1) en el compartimento electródico (5) y la disolución básica o negalito (b) localizada en el tanque (1') en el compartimento electródico (9), alimentar el compartimento electródico (3) con hidrógeno,

15 ii) aplicar una corriente eléctrica al sistema,

iii) oxidación del hidrógeno a ión hidronio en la superficie catalítica (4) y reducción del agua a hidrógeno en la superficie catalítica (10), acidificando la disolución definida como posillito (a) y basificando la disolución definida como negalito (b).

iv) transporte de los iones del electrolito soporte de ambas disoluciones a través de la
20 membrana de intercambio iónico (8).

v) redirigir el exceso de hidrógeno no consumido en el compartimento electródico (3) y el hidrógeno generado en el compartimento electródico (9) hacia el compartimento electródico (3) mediante un sistema de distribución del gas (6).

vi) detener la carga, intercambiar la disolución definida como negalito (b) del
25 compartimento (9) al compartimento (5) y la disolución definida como posillito (a) del compartimento (5) al compartimento (9), invertir la polaridad de los electrodos e iniciar el proceso de descarga mediante la generación de una diferencia de potencial creado por la diferencia de pH entre las dos disoluciones definidas como posillito y negalito,

vii) oxidación del hidrógeno a ión hidronio en el electrodo en contacto con el negalito y
30 reducción del agua a hidrógeno en el electrodo en contacto con el posillito, volviendo las fases líquidas al estado inicial definido en el apartado i).

En la presente invención por posillito (a) se entiende una fase líquida que está compuesta por cualquier especie ácida, siendo preferible utilizar una de las especies ácidas conocidas como fuertes. Además debe estar presente un electrolito soporte

común o electrolito de fondo que puede ser cualquier sal altamente soluble y preferiblemente aquellas cuya movilidad iónica sea muy elevada.

En la presente invención por negalito (b) se entiende una fase líquida que está compuesta por cualquier especie básica, siendo preferible utilizar una de las especies
5 básicas conocidas como fuertes. Además debe estar presente un electrolito soporte común o electrolito de fondo que puede ser cualquier sal altamente soluble y preferiblemente aquellas cuya movilidad iónica sea muy elevada.

En una realización particular, (8) y (8') es una membrana de intercambio iónico seleccionada de entre una membrana de intercambio catiónico y una membrana de
10 intercambio aniónico o un separador no selectivo.

En una realización en particular, el proceso de la presente invención comprende un paso previo al paso i) de preparación del sistema para el proceso de carga introduciendo en el tanque (1) la disolución ácida o posilito y en el tanque (1') la
15 disolución básica o negalito, bombeo mediante la acción de bombas (2, 2') la disolución ácida o posilito hacia el compartimento electrodico (5), (5'), (9) y (9') y la disolución básica o negalito hacia el compartimento electrodico (9), (9'), (5) y (5').

En otra realización particular, el proceso de descarga se realiza en el mismo sistema que el proceso de carga, mediante la inversión de la polaridad de los electrodos al
20 cambiar el posilito (a) del compartimento electrodico (5) al compartimento electrodico (9) y negalito (b) del compartimento electrodico (9) al compartimento electrodico (5), de tal forma que se produce la oxidación del hidrogeno molecular en la superficie catalítica (4) e hidrógeno molecular en la superficie catalítica (10).

En otra realización en particular, el proceso de descarga se realiza en un sistema separado del procedimiento de carga, de tal forma que este sistema comprende dos
25 compartimento electrodicos (5), (5') y compartimentos electrodicos (9), (9'), dos superficies catalíticas (4), (4') y (10), (10'), siendo los electrodos negativos, las superficies catalíticas (4) y (10') y los electrodos positivos, las superficies catalíticas (4') y (10).

En la presente invención las ineficiencias asociadas a los procesos de carga/descarga
30 se reducen a la mínima expresión frente a las ineficiencias presentes en los acumuladores existentes en el mercado debido al bajo sobrevoltaje y a la gran reversibilidad de los procesos involucrados (oxidación/reducción de hidrógeno) y a la elevada eficiencia farádica de las dos reacciones, prácticamente del 100%.

El sistema de la presente invención además presenta las siguientes ventajas frente a
35 los sistemas del estado de la técnica:

- i) superando la menor eficiencia energética de otros sistemas,
- ii) incrementando la simplicidad en el diseño del proceso frente a otros procesos,
- iii) reduciendo el coste por unidad de energía suministrada frente a otros sistemas,
- iv) reduciendo la peligrosidad de los reactivos utilizados en el proceso frente a los reactivos utilizados en otros sistemas,
- v) aumentando la capacidad de almacenamiento energético a este bajo coste,
- vi) reduciendo las ineficiencias de los procesos electroquímicos, y finalmente,
- vii) suprimiendo la necesidad de un sistema de rebalanceo electroquímico.

10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIGURA 1: Diagrama cualitativo de las reacciones y transporte iónico que se producen en los procesos de carga y descarga definidos en esta invención utilizando una membrana de intercambio iónico: a) catiónica y b) aniónica, como separador de compartimentos.

- 15 FIGURA 2: Descripción básica del acumulador electroquímico ácido- base de flujo, AEABF.

FIGURA 3: Esquema de cada una de las partes de la estructura electroquímica utilizada.

FIGURA 4: Esquema detallado del acumulador electroquímico de energía eléctrica basado en un único compartimento para cada electrolito: posilito y negalito.

- 20 FIGURA 5: Esquema detallado del acumulador electroquímico de energía eléctrica basado en un doble compartimento para cada electrolito: posilito y negalito.

FIGURA 6: Representación gráfica diferencia de potencial del sistema vs densidad de corriente en el proceso de carga del ejemplo 1.

- 25 FIGURA 7: Representación gráfica diferencia de potencial del sistema vs. tiempo en el proceso de carga a una densidad de corriente de 25 mA cm^{-2} del ejemplo 1.

FIGURA 8: Representación de curvas de polarización y curvas de potencia del sistema en el proceso de descarga del ejemplo 2.

FIGURA 9: Representación de diferencia de potencial del sistema vs. tiempo en el proceso de descarga a una densidad de corriente de 25 mA cm^{-2} del ejemplo 2.

30

EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN

El funcionamiento de este acumulador se basa en la diferencia de potencial que aparece entre dos electrodos sumergidos en dos disoluciones con valores de pH diferentes, siendo una de ellas fuertemente ácida y la otra fuertemente básica y ambas con un electrolito soporte en concentración suficiente para que el transporte iónico de la membrana sea realizado por sus iones. En los electrodos se producen las reacciones de oxidación del hidrógeno molecular a protón y la reducción del protón o del agua a hidrógeno molecular, que son procesos muy reversibles. La acidez y basicidad de las disoluciones iniciales se puede neutralizar con la extracción de energía eléctrica (descarga) o incrementar con el aporte (carga) de energía eléctrica. Poniendo en contacto la disolución fuertemente ácida y la fuertemente básica (ambas con un electrolito soporte en concentración determinada) por medio de una membrana de intercambio iónico, se origina entre los extremos de los electrodos una diferencia de potencial de aproximadamente 0.8 V (este valor depende de la diferencia de pH entre las dos disoluciones). Para la disolución ácida se puede emplear cualquier ácido aunque es preferible utilizar uno de los conocidos como fuertes. Para la disolución básica, se puede emplear cualquier base, aunque es preferible emplear una de las conocidas como fuertes. Como electrolito de fondo se puede utilizar cualquier sal altamente soluble y preferentemente aquellas cuya movilidad iónica sea muy elevada. La descarga de esta pila origina la neutralización de las dos disoluciones; así la disolución ácida pierde acidez y la básica alcalinidad. Una vez llegado al estado de neutralización deseado, las disoluciones pueden regenerarse por aplicación de una corriente eléctrica. En la figura 3 puede verse un esquema de cada una de las partes de la conformación electroquímica en el acumulador presentado en la presente invención:

1. Una zona en la que se produce la oxidación del hidrógeno a ion hidronio, representada como (A) de forma genérica en el esquema. Esta estructura electroquímica debe optimizar tanto la electrocatálisis del proceso de oxidación como el aporte másico del hidrógeno a la superficie catalítica. La baja solubilidad del hidrógeno en medio acuoso hace que la estructura electroquímica deba incrementar el área de la interfase líquido/gas en la capa catalítica que es en la que se produce la oxidación. En este sentido la zona (A) comprende: compartimento electroquímico (5) donde se encuentra la fase líquida, es decir, el posiloto o el negalito;- la capa catalítica donde se encuentra el electrocatalizador adecuado para la reacción de oxidación del hidrógeno (4) y, (un compartimento electroquímico (3) donde está presente el hidrógeno molecular. En este planteamiento, la superficie (4) debe ser porosa e hidrófoba ya que el hidrógeno debe difundir por ésta para reaccionar con el catalizador, pero a la vez, debe mantener

separados el líquido del compartimento (5) del gas del compartimento (3). Esta estructura puede corresponder a la estructura de un electrodo de difusión de gas, extensamente utilizado en pilas de combustible hidrógeno/oxígeno; pero, de igual forma, se considera que pueden utilizarse otras estructuras donde las características de porosidad, conductividad y electrocatálisis de los materiales optimicen la interacción entre hidrógeno (gas), electrocatalizador e ión hidronio en la reacción de oxidación del hidrógeno.

2. Una membrana de intercambio iónico (8). Esta membrana de intercambio iónico puede ser aniónica o catiónica, permitiendo el transporte sólo de aniones o de cationes, respectivamente. También puede utilizarse cualquier otro separador no selectivo con el único inconveniente de una disminución en la eficiencia del acumulador.

3. Una zona en la que se producirá hidrógeno gas a partir de la reducción del protón o del agua, representada de manera genérica como (B) en el esquema. La zona B comprende: un compartimento electródico (9) donde se encuentra la fase líquida, es decir, el posilite o el negalite y, el electrodo catalizado (10) en el que se produce hidrógeno molecular. El aporte del reactivo, agua o ion hidronio, al electrodo se realiza por difusión-convección, lo que no presenta mayor problema. Cualquier catalizador susceptible de ser empleado en la obtención de hidrógeno por electrólisis puede ser empleado para este proceso en el acumulador AEABF.

Una vez descrita la estructura electródica, en la figura 4 se describe un esquema detallado de cada una de las partes que componen este acumulador. Teniendo presente este esquema, a continuación se indica en detalle la secuencia de cada uno de los pasos que se llevan a cabo en los procesos de carga y descarga del acumulador presentado en esta invención:

PROCESO DE CARGA

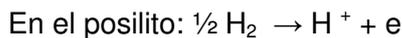
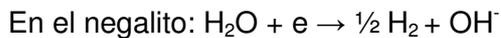
1) Inicialmente se parte de dos disoluciones de ácido y base cuya concentración puede variar entre 0.0001M y 5M, aunque estos límites no suponen ninguna restricción. Para la disolución ácida se puede emplear cualquier ácido aunque es preferible utilizar uno de los conocidos como fuertes. Para la disolución básica, se puede emplear cualquier base aunque es preferible emplear una de las conocidas como fuertes. Estas disoluciones iniciales deben contener un electrolito soporte (sal soluble) en una concentración tal que sean los iones del electrolito soporte los que realicen la conducción iónica del sistema. Como electrolito de fondo se puede utilizar cualquier sal altamente soluble y preferentemente aquellas cuya movilidad iónica sea

muy elevada. En el tanque definido como (1) se introduce la disolución con una concentración en ácido conocida, posilito, y en el tanque definido como (1') se introduce la disolución con una concentración en base conocida, negalito.

2) A continuación se alimenta el compartimento (3) con hidrógeno mediante una fuente externa, en este punto se bombean el posilito y el negalito hacia los compartimentos (5) y (9), respectivamente, mediante bombas hidráulicas (2, 2').

3) Una vez preparado el sistema se inicia el proceso de carga del mismo que puede realizarse a corriente o a potencial controlado siendo unos valores aceptables una densidad de corriente de entre 1 mA cm^{-2} y 5 A cm^{-2} o unos potenciales entre 1 y 3 V.

10 Las reacciones que se producen en los electrodos son la oxidación del hidrógeno a ión hidronio en la superficie catalítica definida como (4) y la reducción del agua a hidrógeno en la superficie catalítica definida como (10), según las reacciones:



15 El circuito eléctrico se cerrará con el transporte de los iones del electrolito soporte de ambas disoluciones a través de la membrana de intercambio iónico definida por (8). El hidrógeno generado en el compartimento (9) es recuperado para su reutilización, así como el excedente de hidrógeno no utilizado en el compartimento (3) y el que pueda estar presente en el compartimento (5), utilizando un sistema de distribución del gas definido como (6). Por lo tanto, la producción de hidrógeno se autoconsume manteniendo un ciclo cerrado de producción/consumo de éste.

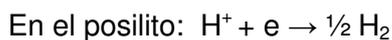
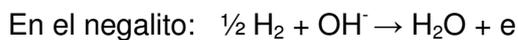
25 4) En el proceso de carga, el posilito (a) se irá acidificando con el paso de la carga y, del mismo modo, el negalito (b) se irá basificando. Para un volumen dado, la diferencia entre la concentración inicial y la concentración final de ácido en el posilito y de base en el negalito, es decir, la diferencia del pH final entre posilito y negalito define la capacidad de acumulación de energía eléctrica del acumulador.

PROCESO DE DESCARGA

30 5) Una vez alcanzadas las concentraciones finales deseadas que pueden estar entre 0.5M a 4M o superiores dependiendo de los tipos de ácido y base empleados, se detiene la carga. La descarga del sistema se realiza cambiando de compartimento los flujos del posilito y del negalito a través de las válvulas distribuidoras definidas como (7). El posilito (a) se cambia del compartimento (5) al (9) y el negalito (b) del compartimento (9) al (5). El compartimento (3) tiene estabilizada la presión de hidrógeno por lo que el aporte de este reactivo está asegurado. Este cambio en las

disoluciones produce una inversión en la polaridad de los electrodos con lo que la descarga se produce espontáneamente en cuanto el circuito se cierre con una resistencia adecuada. Otra posibilidad es duplicar el sistema definido en la figura 3 y utilizar uno de los sistemas para el proceso de carga y otro distinto para el de
 5 descarga definiendo una conformación electródica y por tanto, un sistema distinto que se describe en la figura 5. En este sistema existe un único compartimento con las mismas características del definido anteriormente como (3) y la duplicación de los compartimentos (5) y (9) definidos en la figura como (5') y (9'). De igual forma, se han duplicado las superficies catalíticas (4) y (10) definiéndose las superficies (4') y (10').
 10 En este caso las superficies (10') y (4) se pueden considerar como el electrodo negativo y las superficies (10) y (4') como el electrodo positivo.

6) El sistema, definido de cualquiera de las formas presentadas en el apartado 5, genera una diferencia de potencial en equilibrio que depende de la diferencia de pH entre posilito y negalito (~ 0.8 V) y, por tanto, fijando las condiciones de descarga,
 15 puede descargarse el sistema haciendo circular las disoluciones y poniendo en contacto las disoluciones correspondientes con las superficies catalíticas. En este proceso de descarga, en el electrodo del negalito se oxida el hidrógeno en presencia del ión oxidrilo con la formación de agua (4) y en el electrodo en contacto con el posilito se reduce el ión hidronio con la producción de hidrógeno sobre la superficie
 20 catalítica definida como (10), según las siguientes reacciones:



De esta forma, el negalito se acidifica y el posilito se basifica por lo que las disoluciones recuperan su estado inicial y puede iniciarse otro proceso de carga.

25 Los ciclos de carga/descarga se realizarán siguiendo los 6 pasos definidos anteriormente.

EJEMPLO 1:

En este ejemplo se realiza un proceso de carga del acumulador utilizando como posilito y negalito, NaOH 1M y HCl 1M, respectivamente. Ambas disoluciones
 30 contienen NaCl 2M como electrolito soporte. El volumen del negalito y del posilito es de 50 mL. La estructura electródica que se ha utilizado está compuesta por un electrodo de difusión formado por un Toray Paper TGPH-90 20% wet-proofed sobre el que se deposita una capa microporosa de una mezcla de PTFE y Vulcan XC72 con una relación en peso de 60/40 entre ambos y un recubrimiento de 2.5 (mg Vulcan
 35 XC72) cm⁻². Sobre esta capa se construye una capa catalítica utilizando Pt/C al 30%

en peso como electrocatalizador y Nafion como binder en una proporción de 60 / 40 entre ambos, siendo el recubrimiento catalítico final de $1 \text{ (mg Pt) cm}^{-2}$; Este electrodo de difusión se utiliza en la reacción de oxidación del hidrógeno. De igual forma, se utiliza un electrodo de titanio platinizado en la reacción de formación de hidrógeno.

5 Finalmente, el área geométrica electródica de este sistema es de 4 cm^2 .

Inicialmente se ha obtenido la curva de polarización (figura 6) del sistema y a continuación se ha realizado una carga a densidad de corriente constante de 25 mA cm^{-2} durante 7200 segundos. En la figura 7 se muestra la evolución del voltaje con el tiempo.

10 **EJEMPLO 2:**

En este ejemplo se realiza un proceso de descarga del acumulador utilizando como negalito y posilto, NaOH 1M y HCl 1M, respectivamente. Ambas disoluciones contienen NaCl 2M como electrolito soporte. El volumen de negalito y de posilto es de 50 mL. Como electrodos se han empleado los descritos anteriormente

15 Inicialmente se ha obtenido la curva de polarización y de potencia (figura 8) y a continuación se ha realizado una descarga a densidad de corriente constante de 25 mA cm^{-2} durante 7200 segundos. En la figura 9 se muestra la evolución de la diferencia de potencial con el tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Sistema para la acumulación de energía eléctrica caracterizado por que contiene un reactor electroquímico que comprende un compartimento electródico (3) que
5 comprende hidrógeno molecular, un compartimento electródico (5) que comprende una fase líquida (a), un compartimento electródico (9) que comprende la fase líquida (b) una superficie catalítica (4) que comprende un electrocatalizador para la reacción de oxidación del hidrógeno, una superficie catalítica (10) que comprende un electrocatalizador para la reacción de reducción del agua y una membrana de
10 intercambio iónico (8), donde:

el compartimento electródico (3) y el compartimento electródico (5) están separados entre sí por la superficie catalítica (4),

el compartimento electródico (5) está separado a su vez del compartimento electródico (9) por la membrana de intercambio iónico (8),

15 donde la fase líquida (a) es una disolución ácida con una concentración comprendida entre 0.0001-5M y la fase líquida (b) es una disolución básica con una concentración comprendida entre 0.0001-5M y ambas comprenden una sal soluble como electrolito soporte para realizar el transporte iónico y,

20 el compartimento electródico (9) está en contacto por su extremo libre con la superficie catalítica (10).

2. Sistema según la reivindicación 1, que comprende un tanque (1) y (1') para acumular la solución (a) y (b) respectivamente.

3. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende al menos una bomba impulsora (2) para distribuir la solución (a) del tanque (1) al
25 compartimento electródico (5) y una bomba impulsora (2') para distribuir la solución (b) del tanque (1') al compartimento electródico (9).

4. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un sistema de distribución de gas (6) que distribuye el flujo de hidrógeno molecular a través del sistema

30 5. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende al menos un sistema de válvulas (7) que distribuye el flujo de líquido a través del sistema.

6. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el compartimento electródico (3) contacta a su vez por su extremo libre con una superficie catalítica (4') de las mismas características que la superficie catalítica (4),

que a su vez está en contacto con un compartimento electródico (5') que está separado del compartimento electródico (9') por una membrana de intercambio iónico (8'), y a su vez el compartimento electródico (9') está en contacto con una superficie catalítica (10').

5 7. Procedimiento para la acumulación de energía eléctrica en un sistema según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende un proceso de descarga del sistema en el que se genera energía eléctrica a partir de la energía libre obtenida en la reacción de neutralización de dos disoluciones siendo una disolución ácida y una disolución básica y un proceso de carga en el que se inyecta energía eléctrica para
10 regenerar el estado inicial de las disoluciones anteriores, caracterizado por que el consumo global de hidrógeno es cero y por que comprende las siguientes etapas:

i) preparación del sistema para el proceso de carga introduciendo la disolución ácida o posilito (a) con una concentración comprendida entre 0.0001-5M, en el compartimento electródico (5) y la disolución básica o negalito (b) con una concentración comprendida
15 entre 0.0001-5M, en el compartimento electródico (9), donde la fase líquida (a) y la fase líquida (b) comprenden una sal soluble como electrolito soporte para realizar el transporte iónico y alimentar el compartimento electródico (3) con hidrógeno,

ii) aplicar una corriente eléctrica al sistema,

iii) oxidación del hidrógeno a ión hidronio en la superficie catalítica (4) y reducción del
20 agua a hidrógeno en la superficie catalítica (10), acidificando la disolución definida como posilito (a) y basificando la disolución definida como negalito (b).

iv) transporte de los iones del electrolito soporte de ambas disoluciones a través de la membrana de intercambio iónico (8).

v) redirigir el exceso de hidrógeno no consumido en el compartimento electródico (3) y
25 el hidrógeno generado en el compartimento electródico (9) hacia el compartimento electródico (3) mediante un sistema de distribución del gas (6).

vi) detener la carga, intercambiar la disolución definida como negalito (b) del compartimento (9) al compartimento (5) y la disolución definida como posilito (a) del compartimento (5) al compartimento (9), invertir la polaridad de los electrodos e iniciar
30 el proceso de descarga mediante la generación de una diferencia de potencial creado por la diferencia de pH entre las dos disoluciones definidas como posilito y negalito,

vii) oxidación del hidrógeno a ión hidronio en el electrodo en contacto con el negalito y reducción del agua a hidrógeno en el electrodo en contacto con el posilito, volviendo las fases líquidas al estado inicial definido en el apartado i).

8. Procedimiento según la reivindicación 7 donde (8) y (8') es una membrana de intercambio iónico seleccionada de entre una membrana de intercambio catiónico y una membrana de intercambio aniónico o un separador no selectivo.

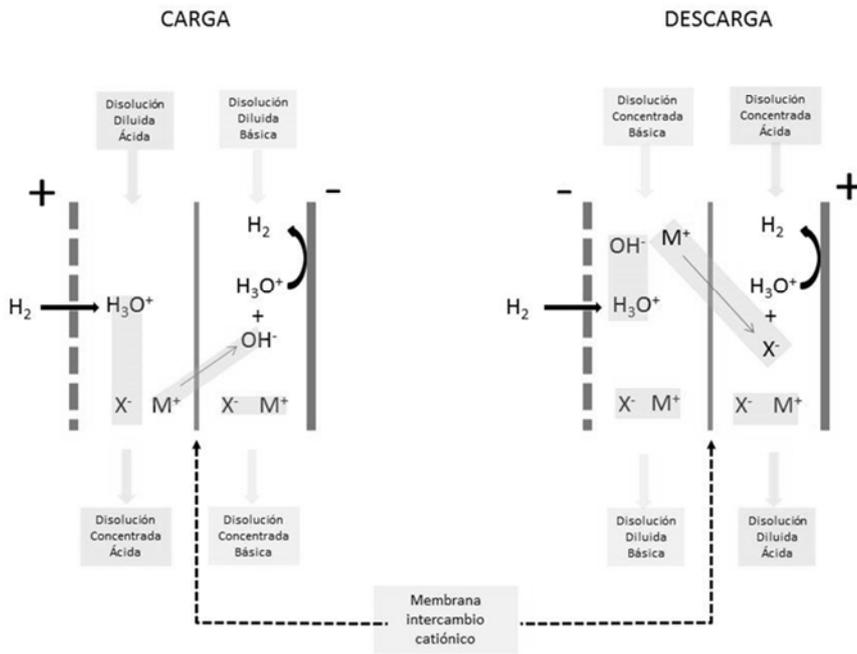
5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7-8, que comprende un paso previo al paso i) de preparación del sistema para el proceso de carga introduciendo en el tanque (1) la disolución ácida o posilito y en el tanque (1') la disolución básica o negalito, bombeo mediante la acción de bombas (2, 2') la disolución ácida o posilito hacia el compartimento electrodico (5), (5'), (9) y (9') y la disolución básica o negalito hacia el compartimento electrodico (9), (9'), (5) y (5').

10 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7-9, donde el proceso de descarga se realiza en el mismo sistema que el proceso de carga, mediante la inversión de la polaridad de los electrodos al cambiar el posilito (a) del compartimento electrodico (5) al compartimento electrodico (9) y negalito (b) del compartimento electrodico (9) al compartimento electrodico (5), de tal forma que se produce la oxidación del hidrogeno molecular en la superficie catalítica (4) e hidrógeno molecular en la superficie catalítica (10).

11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde el proceso de descarga se realiza en un sistema separado del procedimiento de carga, de tal forma que este sistema comprende dos compartimento electrodicos (5), (5') y compartimentos electrodicos (9), (9'), dos superficies catalíticas (4), (4') y (10), (10'), siendo los electrodos negativos, las superficies catalíticas (4) y (10') y los electrodos positivos, las superficies catalíticas (4') y (10).

FIG. 1

A



B

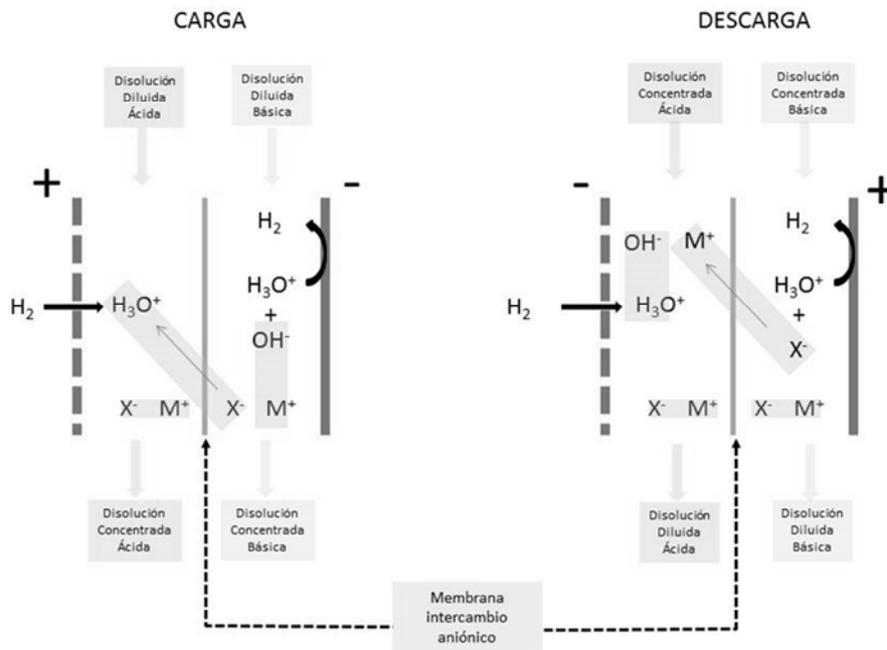


FIG. 2

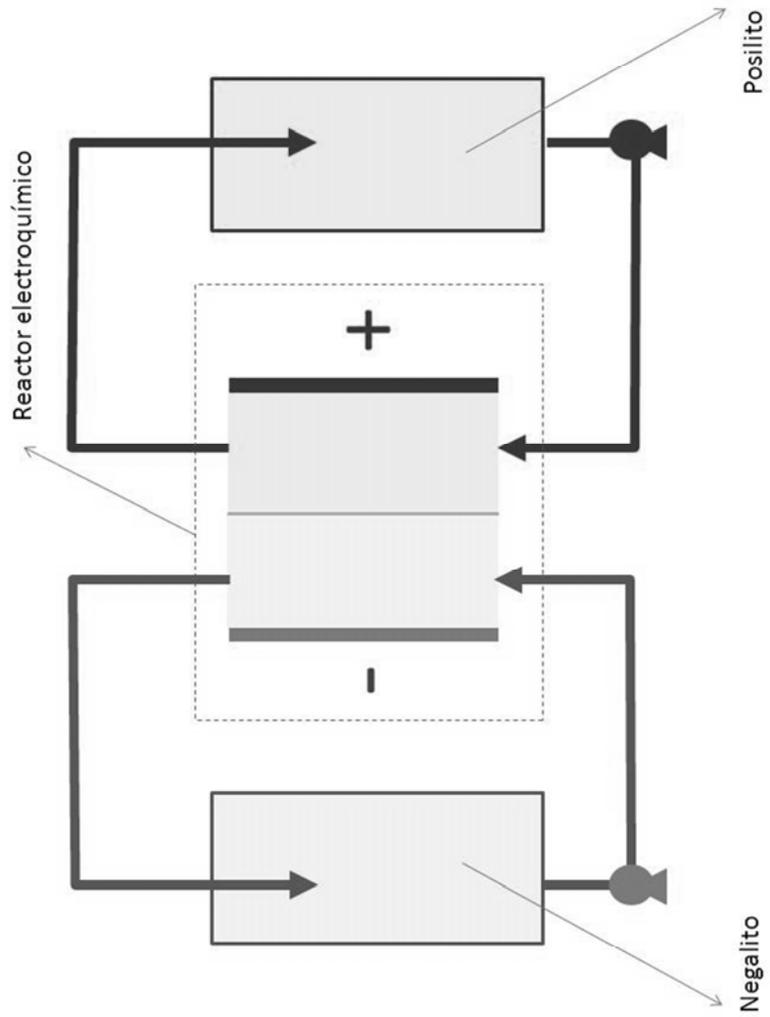


FIG. 3

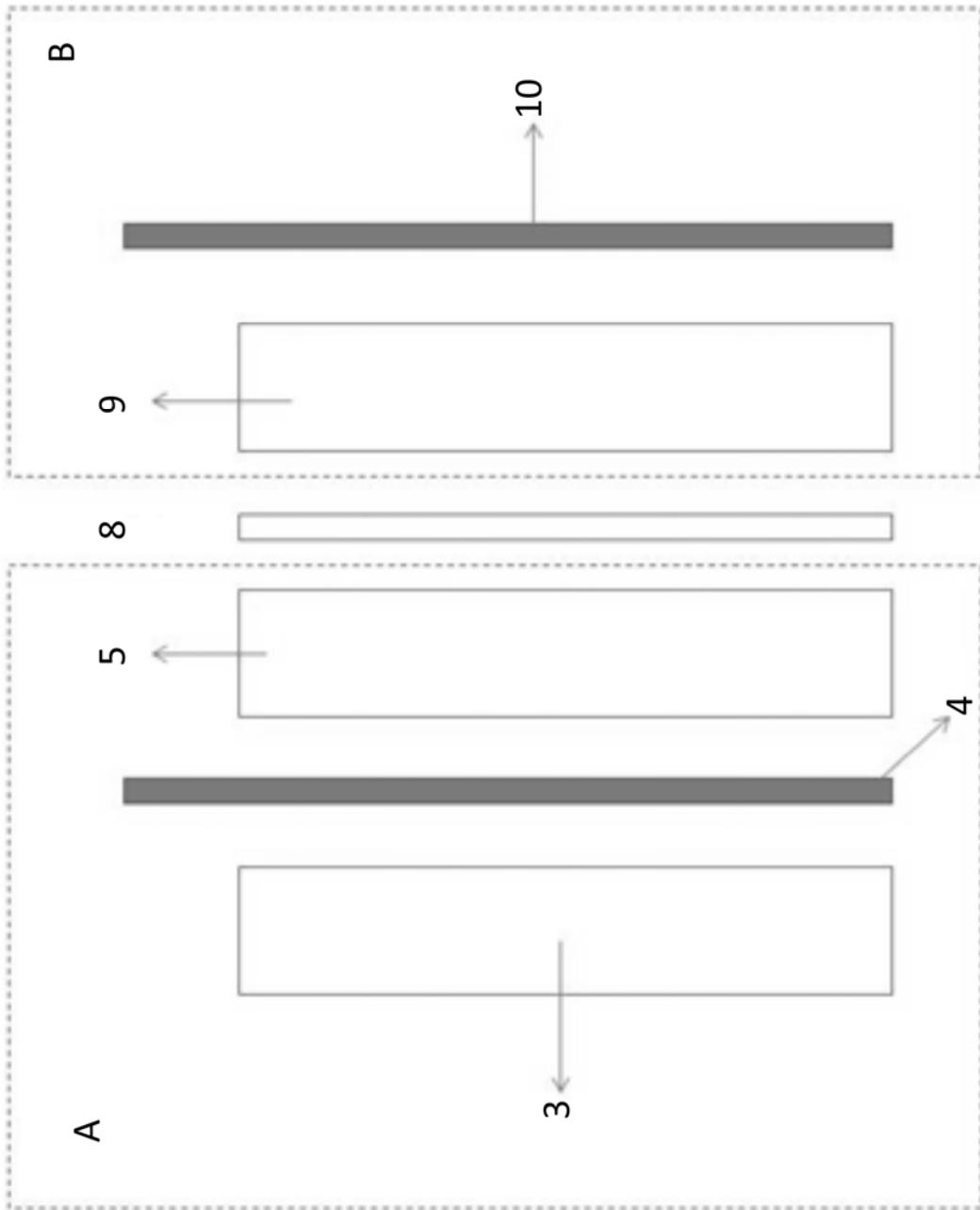


FIG. 4

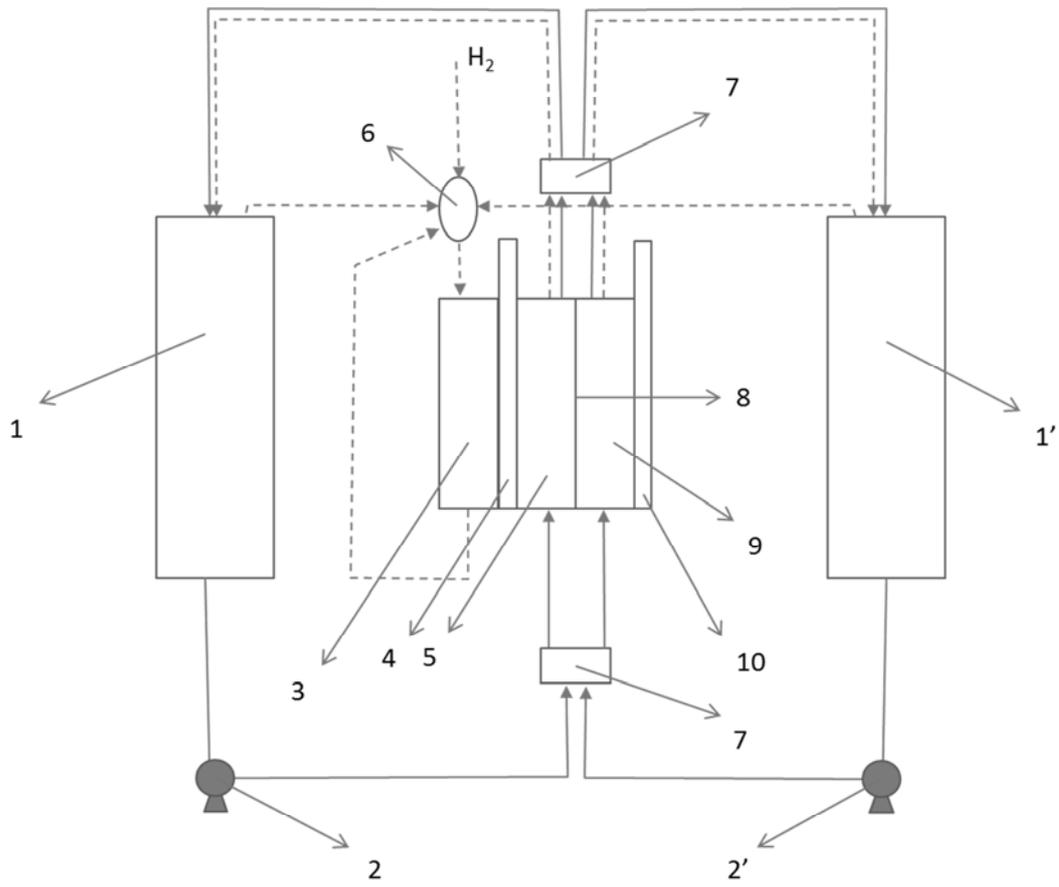


FIG. 5

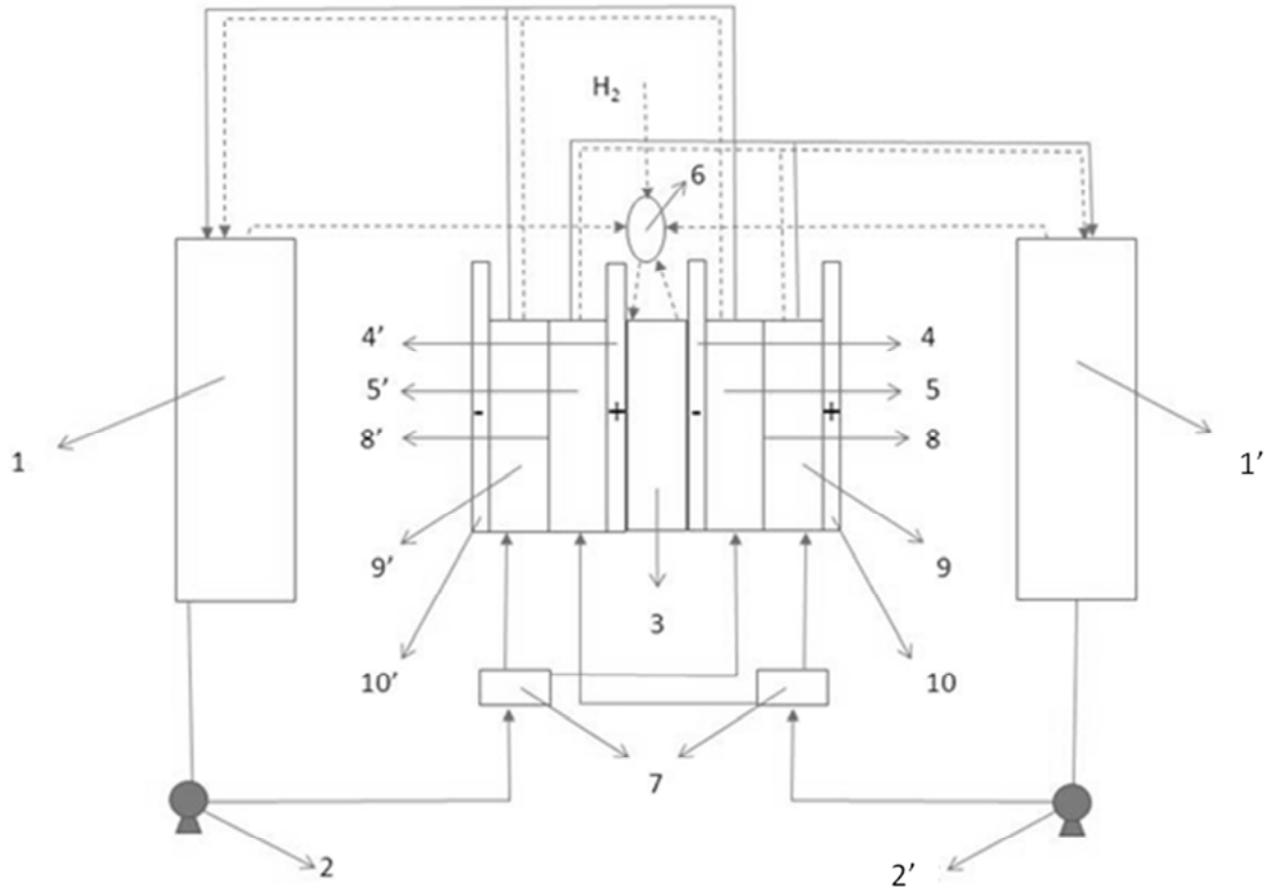


FIG. 6

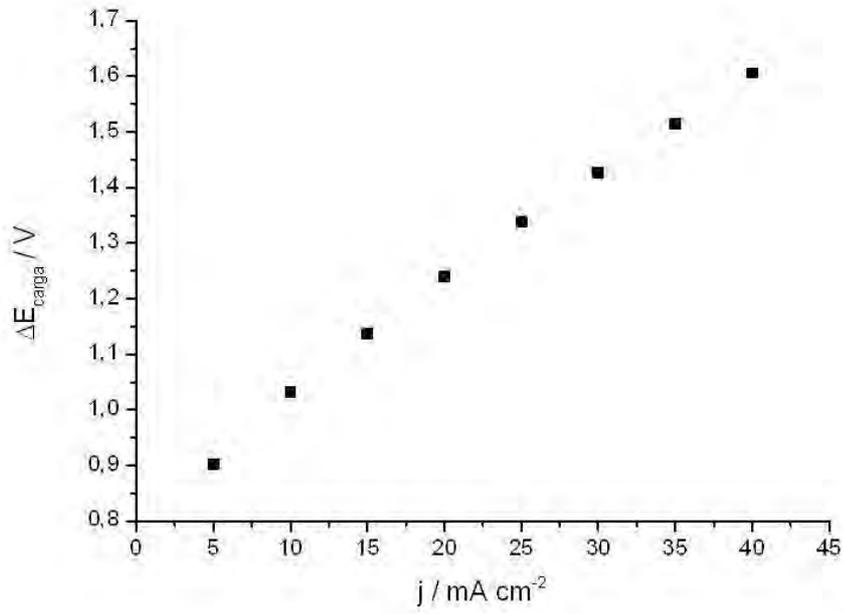


FIG. 7

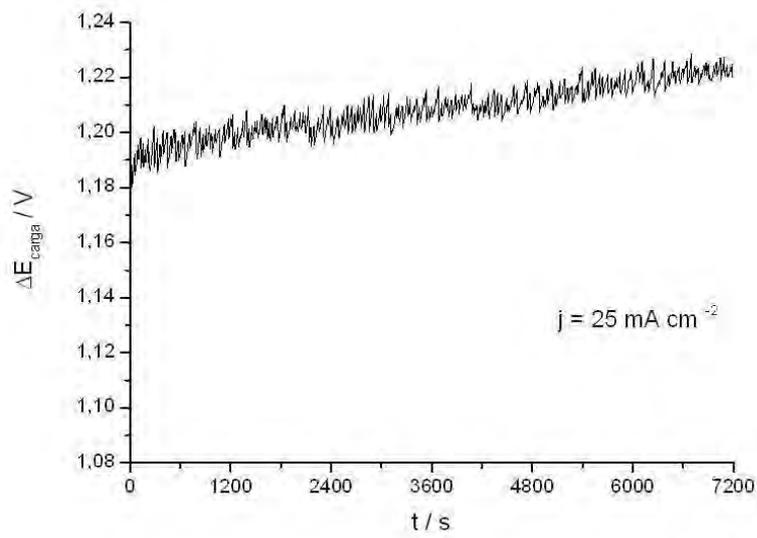


FIG. 8

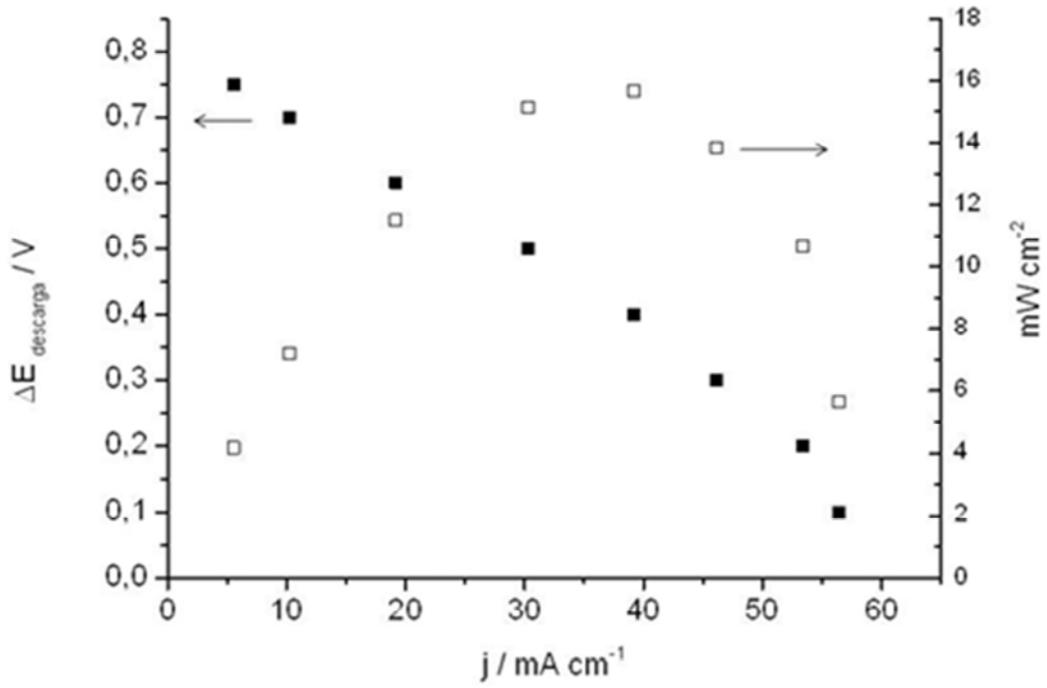
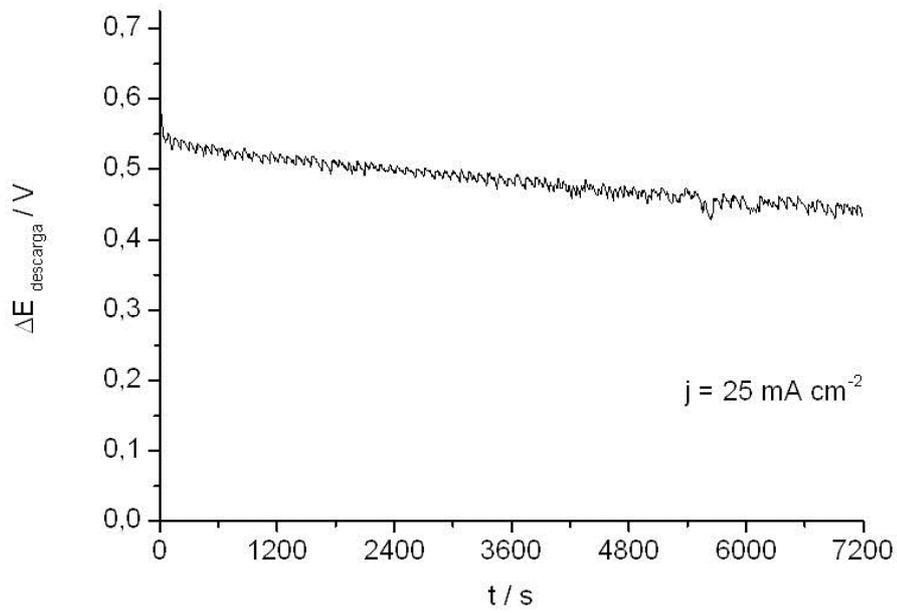


FIG. 9





- ②¹ N.º solicitud: 201531141
 ②² Fecha de presentación de la solicitud: 30.07.2015
 ③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 8802931 A2 (HUGHES AIRCRAFT CO) 21.04.1988, página 5, línea 7 – página 6, línea 19; página 8, línea 1 – página 14, línea 25.	1
Y		2-11
Y	US 3282834 A (EDUARD JUSTI et al.) 01.11.1966, columna 1, línea 45 – columna 2, línea 45; ejemplo 2.	2-11
A	US 5087534 A (LUDWIG FRANK A) 11.02.1992, columna 2, línea 28 – columna 3, línea 20; columna 5, líneas 22-41; figura 1.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
18.11.2015

Examinador
J. A. Peces Aguado

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

H01M10/36 (2010.01)

H01M10/34 (2006.01)

H01M14/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 18.11.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-11	SI
	Reivindicaciones 1	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-11	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 8802931 A2 (HUGHES AIRCRAFT CO)	21.04.1988
D02	US 3282834 A (EDUARD JUSTI et al.)	01.11.1966

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un acumulador electroquímico que cuenta con compartimentos electródicos que comprenden fases líquidas, electrodos con superficies catalíticas en contacto con superficies libres por las que se alimenta o se evacúa un gas, estando los compartimentos electródicos separados por una membrana de intercambio iónico. En sus fases de carga, y descarga, se produce y se consume simultáneamente la misma cantidad de hidrógeno mediante las reacciones de oxidación del hidrógeno y de reducción del agua y al mismo tiempo se concentran durante la carga, o diluyen durante la descarga, las fases líquidas de los compartimentos electródicos.

D01 se refiere a un sistema electroquímico en el que está presente una celda electroquímica que comprende compartimentos electródicos que comprenden fases líquidas, superficies catalíticas en las que se llevan a cabo reacciones de reducción del agua y de oxidación del hidrógeno, estando ambos compartimentos electródicos separados mediante una membrana de intercambio iónico, catiónico, iónico. El cátodo y el ánodo, están conectados eléctricamente por un circuito externo. También están comunicadas la evacuación y la alimentación del hidrógeno producido en cátodo y ánodo a efectos de realimentar el hidrógeno desde la reacción de reducción del agua a la de oxidación del hidrógeno. D01 recoge asimismo la obtención de energía eléctrica del acumulador electroquímico. En consecuencia la reivindicación 1 de la solicitud carece de novedad.

Las reivindicaciones 2 a 6 de la solicitud relativas a detalles sobre el almacenamiento, la recirculación, la distribución de gas, el sistema de válvulas así como la posibilidad de apilar el sistema de la reivindicación 1 sobre otra semicelda análoga compartiendo ambas un compartimento electródico, carecen de características técnicas adicionales a las características de la reivindicación 1 que les confieran actividad inventiva. En consecuencia, las reivindicaciones 2 a 6 carecen de actividad inventiva.

D02 se refiere un proceso de electrodiálisis reversible mediante la utilización de electrodos reversibles en los que se produce y se consume simultáneamente hidrógeno. Se especifica la utilización de una membrana que separa los compartimentos electródicos y que separa las fases líquidas. En el proceso de separación de KCl en KOH y HCl del ejemplo 2, dicha membrana permite la concentración de la fase ácida y de la fase alcalina mediante la aplicación de un voltaje eléctrico entre los dos electrodos.

D01, considerado como la publicación más próxima en el campo técnico, refiere un procedimiento de descarga del sistema electroquímico como el recogido por la reivindicación 7 de la solicitud. Sin embargo la carga de las fases líquidas se realiza mediante un tratamiento térmico de uno o ambos electrolitos una vez agotados con el fin de recuperar las especies activas en el proceso electroquímico.

Es decir, D01 no contempla las etapas de carga contempladas en las fases (i) a (v) de la reivindicación 7 de la solicitud y que refieren la aplicación de una corriente eléctrica al sistema a efectos de cargar de ácido y base las fases líquidas descargadas entre los compartimentos electródicos mediante la aplicación de la membrana de intercambio iónico. El efecto técnico conseguido mediante esta diferencia entre la solicitud y D01 es que el acumulador electroquímico de la solicitud es recargable. Es pues el objeto técnico de las etapas (i) a (v) de la reivindicación 7 de la solicitud conseguir que el sistema para la acumulación de energía sea recargable.

Que el sistema electroquímico sea recargable es un problema a resolver que está identificado por el experto en el campo técnico que además de conocer cómo resolverlo por medios térmicos, como refiere D01, también es conocedor de la técnica de la electrodiálisis recogida en D02. El experto en el campo técnico aplicaría la electrodiálisis recogida en D02 para recuperar la concentración ácida y básica de las fases líquidas gastadas durante la descarga. En consecuencia, la reivindicación de procedimiento 7 y las reivindicaciones 8 a 11 donde se recogen alternativas relativas a detalles de dicha operación también carecen de actividad inventiva.

En resumen, la reivindicación 1 de la solicitud carece de novedad y las reivindicaciones 2 a 11 carecen de actividad inventiva según los artículos 6 y 8 de la Ley 11/1986 de Patentes.