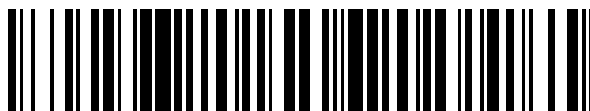


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 592**

51 Int. Cl.:

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 2/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2011** **E 11776997 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015** **EP 2630689**

54 Título: **Procesos de reinicio de batería para electrodo de combustible en armazón**

30 Prioridad:

20.10.2010 US 394954 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2015

73 Titular/es:

FLUIDIC, INC. (100.0%)
8455 North 90th Street Suite 4
Scottsdale, AZ 85258, US

72 Inventor/es:

FRIESEN, CODY A.;
KRISHNAN, RAMKUMAR;
PUZHAEV, SERGEY y
TRIMBLE, TODD

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 549 592 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

Procesos de reinicio de batería para electrodo de combustible en armazón

5 Campo

La presente invención se relaciona generalmente con una celda electroquímica, y más específicamente, con una celda metal-aire.

10 Antecedentes

Son conocidas las celdas electroquímicas que usan metal como el combustible. Un tipo de celda electroquímica es una celda metal-aire, que comprende típicamente un ánodo de combustible en el que el combustible metálico se oxida, un cátodo respirador de aire en el que el oxígeno del aire del ambiente se reduce, y un electrólito para soportar reacciones de los iones oxidados/reducidos.

15

En algunas celdas metal-aire, tales como las descritas en la solicitud patente de los Estados Unidos con núms. de serie 12/385.489 y 12/901.410, publicada como US-A-2009/0284229 y US-A-2011/086278, respectivamente, el ánodo de combustible comprende una pluralidad de cuerpos de electrodo en armazón. El combustible metálico se reduce y electrodeposita sobre los cuerpos de electrodo. Un reto con este tipo de diseño es asegurar que el crecimiento no acerque prematuramente los cuerpos de electrodo adyacentes entre sí, acortando así la oportunidad de un crecimiento denso entre los cuerpos.

20

En tales celdas metal-aire en armazón, puede haber producción de errores, defectos, y desgaste y rasgado del cátodo respirador de aire en algunas áreas de combustible sobre los cuerpos de electrodo que no se oxidan lo suficientemente rápido como en otras áreas donde la celda está en un modo de generación de corriente. Cuando tal celda se coloca después en un modo de carga, estas áreas de combustible generado pueden provocar una formación prematura de conexiones eléctricas entre los cuerpos de electrodo, que pueden reducir la capacidad de cambio, la eficiencia total de la celda, y la energía almacenada en la batería.

25

30

La US-A-2005/0031911 describe una celda/batería de combustible híbrido que incluye al menos un cátodo, al menos un ánodo, y al menos un electrodo auxiliar.

35

La US-A-2008/145719 describe un aparato relacionado con un ensamble de celdas electroquímicas. El aparato es capaz de controlar la pérdida de agua de una celda de combustible, al menos en parte, por la separación de los flujos de los fluidos gas y líquido.

40

La EP-A0277,937 describe un método para disolver depósitos irregulares sobre los electrodos de una batería, cuyos depósitos se forman cuando la energía se almacena y están al menos parcialmente disueltos en los electrólitos cuando se quita la energía. Los fluidos de electrólito se mantienen en circulación durante el almacenamiento y eliminación de energía y el anión en su forma oxidada se suministra a al menos la cámara de electrólito o las cámaras con los depósitos metálicos.

45

La GB-A-1.286.173 describe un método para la descarbonatación del electrólito de un generador electroquímico recargable concertado para operar con un electrólito alcalino. El generador es del tipo que incorpora un electrodo de aire y un electrodo metálico que es sustancialmente insoluble en el electrólito.

50

La US-A-6.091.230 describe un método para recuperar y restaurar el voltaje en una batería zinc-aire que haya caído a un primer umbral. El método incluye los pasos de desacoplar esencialmente todas las cargas de una batería zinc-aire y dejar estabilizar el voltaje, con un muestreo de voltaje para determinar si el voltaje de la batería está por debajo de un segundo umbral definido, comenzar un temporizador y determinar si el voltaje se recupera hasta al menos un tercer umbral predefinido antes que se consuma el tiempo del temporizador y el muestreo periódico del voltaje para determinar si el voltaje se recupera hasta un voltaje por encima de un cuarto umbral predefinido para un período de tiempo prolongado.

55

Entre otras cosas, la presente solicitud intenta proporcionar una forma efectiva y mejorada para eliminar las áreas de combustible metálico del ánodo de combustible, al reiniciar efectivamente el ánodo de combustible de la celda de combustible a una condición recargable fresca.

60 Resumen

La presente invención se define por las reivindicaciones 1 y 8.

65

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para reiniciar una celda electroquímica. La celda electroquímica incluye un electrodo de combustible, un electrodo oxidante separado del electrodo de

combustible, un electrodo de carga seleccionado de un grupo que consiste de (a) el electrodo oxidante, y (b) un tercer electrodo separado de los electrodos de combustible y oxidante, y un medio conductor iónico que contacta los electrodos. El electrodo de combustible y el electrodo oxidante se configuran para que, durante la descarga, oxide al combustible metálico en el electrodo de combustible en especies de combustible reducible y reduzca a un oxidante en el electrodo oxidante para generar una corriente eléctrica de descarga entre ellos para aplicar una carga. El electrodo de combustible y el electrodo de carga se configuran para, durante la recarga, reducir las especies reducibles del combustible para electrodepositar el combustible sobre el electrodo de combustible y oxidar una especie oxidable del oxidante mediante la aplicación de una corriente eléctrica de descarga entre ellos desde una fuente de energía. El método incluye aplicar una corriente eléctrica de reinicio entre el electrodo de combustible y al menos uno de los electrodos antes mencionados de la celda con el electrodo de combustible funcionando como un ánodo y el otro electrodo antes mencionado funcionando como un cátodo, de manera que el combustible metálico en el electrodo de combustible se oxide en las especies de combustible reducible. Con respecto al otro electrodo antes mencionado, se entiende que si el electrodo de carga es el electrodo oxidante, entonces el otro electrodo antes mencionado es el electrodo oxidante. Si el electrodo de carga es el tercer electrodo, sin embargo, entonces el otro electrodo antes mencionado puede ser o bien el electrodo oxidante o el tercer electrodo. El método puede incluir además eliminar la corriente eléctrica de inicio para discontinuar el proceso de reinicio.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona un sistema de celdas electroquímicas que comprende una celda electroquímica y un controlador. La celda electroquímica contiene un electrodo de combustible que tiene una serie de cuerpos de electrodo permeable ordenados en una relación de separación para recibir el combustible metálico electrodepositado. La celda tiene además un electrodo oxidante separado del electrodo de combustible, y un electrodo de carga separado del electrodo de combustible. El electrodo de carga se selecciona del grupo que consiste de (a) el electrodo oxidante, y (b) un tercer electrodo. La celda contiene además un medio conductor iónico que comunica los electrodos. El sistema de celdas electroquímicas puede tener además un circuito configurado para proporcionar conexiones eléctricas entre el electrodo de combustible, el electrodo oxidante, y el electrodo de carga. El sistema puede además contener un circuito de entrada de energía y un circuito de salida de energía. Puede haber también una pluralidad de conmutadores en el circuito, configurados para abrir o cerrar selectivamente las conexiones eléctricas entre el electrodo de combustible, el electrodo oxidante, el electrodo de carga, el circuito de entrada de energía, y el circuito de salida de energía. En el sistema de celda, la celda se configura para generar una corriente eléctrica de descarga por la oxidación del combustible metálico sobre los cuerpos de electrodo del electrodo de combustible y por la reducción de un oxidante en el electrodo oxidante. La relación de separación de los cuerpos de electrodo permeable del electrodo de combustible puede permitir que se aplique una corriente eléctrica de recarga entre el electrodo de carga y al menos uno de los cuerpos de ánodo permeable, con el electrodo de carga funcionando como un ánodo y al menos un cuerpo de electrodo permeable funcionando como un cátodo. Esta configuración puede permitir que los iones de combustible reducible se reduzcan y electrodepositen del medio conductor iónico, como un combustible en forma oxidable, sobre al menos un cuerpo de electrodo permeable, en donde la electrodeposición provoca el crecimiento del combustible entre los cuerpos de electrodo permeable, tal que el combustible electrodepositado establezca una conexión eléctrica entre los cuerpos de electrodo permeable. El controlador del sistema de celdas electroquímicas puede configurarse para controlar un estado abierto o un estado cerrado de cada pluralidad de conmutadores de la celda electroquímica en respuesta a una instrucción de control. El controlador puede configurarse además para abrir y/o cerrar selectivamente la pluralidad de conmutadores para aplicar una corriente eléctrica de inicio desde una fuente de energía al circuito de entrada de energía, y entre el electrodo de combustible y al menos uno de los otros electrodos antes mencionados, con el electrodo de combustible funcionando como un ánodo y el otro electrodo antes mencionado funcionando como un cátodo, tal que el combustible metálico en el electrodo de combustible se oxide a una especie de combustible reducible. Para otro electrodo antes mencionado, nuevamente se entiende que si el electrodo de carga es el electrodo oxidante, entonces el otro electrodo antes mencionado es el electrodo oxidante. Si el electrodo de carga es el tercer electrodo, sin embargo, entonces el otro electrodo antes mencionado puede ser o bien el electrodo oxidante o el tercer electrodo. El controlador puede configurarse además para abrir y/o cerrar selectivamente la pluralidad de conmutadores para eliminar la corriente eléctrica de inicio para discontinuar el proceso de reinicio.

Otros aspectos de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, los dibujos que se acompañan, y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de las figuras

Las modalidades de la invención se describirán ahora a modo de ejemplo solamente, con referencia a los dibujos esquemáticos acompañantes en los que los símbolos de referencia correspondientes indican las partes correspondientes, y en los que:

La Figura 1 ilustra una vista seccional transversal de un sistema de celdas electroquímicas que incluye dos celdas electroquímicas;
La Figura 2 ilustra una vista despiezada del sistema de celdas electroquímicas de la Figura 1;
La Figura 3 ilustra un soporte de electrodo de una de las celdas electroquímicas de la Figura 1;
La Figura 4 ilustra el soporte de electrodo de la Figura 3 que soporta un electrodo de combustible y una pluralidad de separadores conectados al soporte de electrodo;

- La Figura 5 ilustra uno de los separadores de la Figura 4 en un mayor detalle;
 La Figura 6 ilustra una conexión entre el separador de la Figura 5 y el soporte de electrodo de la Figura 3 en un mayor detalle;
 La Figura 7 ilustra una zona de fluidización definida, en parte, por el soporte de electrodo de la Figura 3 en un mayor detalle;
 La Figura 8 ilustra esquemáticamente las conexiones eléctricas entre la celda electroquímica y una carga externa y un suministro de energía de acuerdo con una modalidad de la presente invención
 La Figura 9 ilustra esquemáticamente conexiones eléctricas entre la celda electroquímica y una carga externa y un suministro de energía de acuerdo con la modalidad de la presente invención.
 La Figura 10 es una vista aislada esquemática de los cuerpos de electrodo de una celda electroquímica que tienen un defecto en un cátodo de aire, mostrando el combustible electrodepositado en el mismo, antes de la descarga inicial de la celda;
 La Figura 11 muestra el consumo de combustible metálico de la Figura 10 durante la descarga;
 La Figura 12 muestra el consumo continuado de combustible metálico de las Figuras 10 y 11;
 La Figura 13 muestra el crecimiento del combustible metálico de las Figuras 10-12 durante la recarga de la celda electroquímica;
 La Figura 14 muestra el crecimiento continuado del combustible metálico de la Figura 13;
 La Figura 15 muestra el crecimiento continuado del combustible metálico de las Figuras 13 y 14;
 La Figura 16 muestra el consumo de combustible metálico de la Figura 15 durante la descarga;
 La Figura 17 muestra la celda de la Figura 16 en un estado efectivamente agotado;
 La Figura 18 muestra la celda de la Figura 17 configurada para el reinicio;
 La Figura 19 muestra una vista esquemática aislada de un sistema de celdas electroquímicas que comprende una celda electroquímica similar a la de la Figura 18, que comprende más aún un controlador; y
 La Figura 20 muestra una vista esquemática de un sistema de celdas electroquímicas que comprende un sistema de control de carga/descarga y un subsistema de mantenimiento.

Descripción detallada

- Las Figuras 1 y 2 ilustran un sistema de celdas electroquímicas 100 que incluye dos celdas electroquímicas 10 de acuerdo con una modalidad de la invención. Como se ha ilustrado, cada celda 10 incluye un electrodo de combustible 12, y un electrodo oxidante 14 que está separado del electrodo de combustible 12. El electrodo de combustible 12 soportado por un soporte de electrodo 16. El sistema electroquímico 100 incluye además un recubrimiento 19 que se usa para recubrir las celdas electroquímicas 10 en un lado del sistema 100, mientras que uno de los soportes de electrodo 16 se usa para recubrir el lado opuesto del sistema 100, como se ilustra en la Figura 1.
- En una modalidad, el electrodo de combustible 12 es un electrodo de combustible metálico que funciona como un ánodo, cuando la celda 10 opera en un modo de descarga, o de generación eléctrica, como se discute en mayor detalle más adelante. En una modalidad, el electrodo de combustible 12 puede comprender un cuerpo de electrodo permeable 12a, tal como un tamiz que se elabora en cualquier formación capaz de capturar y retener, mediante la electrodeposición, o de otra manera, partículas o iones de combustible metálico de un medio conductor iónico que circule en la celda 10, como se discute en mayor detalle más adelante.
- El combustible puede ser un metal, tal como hierro, zinc, aluminio, magnesio, o litio. Por metal, este término significa abarcar todos los elementos considerados como metales en la tabla periódica, incluyendo pero no limitándose a metales alcalinos, metales alcalinos térreos, lantánidos, actínidos, y metales de transición, tanto en forma atómica, molecular (incluso hidruros metálicos), o aleaciones, cuando se colectan sobre el cuerpo del electrodo. Sin embargo, la presente invención no está destinada a limitarse a cualquier combustible específico, y se pueden usar otros. El combustible puede proporcionarse a la celda 10 como partículas suspendidas en el medio conductor iónico.
- El medio conductor iónico puede ser una solución acuosa. Los ejemplos de medios apropiados incluyen soluciones acuosas que comprenden ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido triflórico, ácido nítrico, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, cloruro de sodio, nitrato de potasio, o cloruro de litio. El medio además puede usar un solvente no acuoso o un líquido iónico. En una modalidad no limitante descrita en la presente, el medio es hidróxido de potasio acuoso.
- El combustible puede oxidarse en el electrodo de combustible 12 cuando el electrodo de combustible 12 opera como un ánodo, y un oxidante, tal como el oxígeno, puede reducirse en el electrodo oxidante 14 cuando el electrodo oxidante 14 opera como un cátodo, que es cuando la celda 10 se conecta a una carga y la celda 10 se encuentra en modo descarga o de generación de electricidad, como se discute en mayor detalle más adelante. Las reacciones que ocurren durante el modo descarga pueden generar precipitados de subproductos, p. ej., una especie de combustible reducible, en el medio conductor iónico. Por ejemplo, en modalidades en que el combustible es zinc, el óxido de zinc puede generarse como un subproducto precipitado/especie de combustible reducible. El zinc u otro metal oxidado además puede soportarse por, la oxidación con, o solvatado, en la solución de electrolito, sin formación de un precipitado. Durante un modo de recarga, que se discute en mayor detalle más adelante, los precipitados de subproducto, p. ej., óxido de zinc, pueden reducirse reversiblemente y depositarse como combustible, p. ej. zinc, sobre el electrodo de combustible 12, que funciona como un cátodo durante el modo de recarga. Durante el modo de recarga, o bien el electrodo oxidante 14, o un

electrodo de carga separado 70, descrito más adelante, funciona como el ánodo. La conmutación entre los modos de descarga y recarga se discute en mayor detalle más adelante.

El soporte de electrodo 16 define una cavidad 18 en la que se sostiene el electrodo de combustible 12. El soporte de electrodo 16 además define una entrada 20 y una salida 22 de la celda 10. La entrada 20 se configura para permitir que el medio conductor iónico entre a la celda 10 y/o recircule a través de la celda 10. La entrada 20 puede conectarse a la cavidad 18 vía un canal de entrada 24, y la de salida 22 puede conectarse a la cavidad 18 vía un canal de salida 26. Como se ilustra en la Figura 3, el canal de entrada 24 y el canal de salida 26 pueden, cada uno, proporcionar una trayectoria tortuosa serpenteante a través del cual el medio conductor iónico puede fluir. La trayectoria serpenteante definida por el canal de entrada 24 preferentemente no incluye esquinas agudas en las que el flujo del medio pueda estancarse o en las que cualesquiera partículas en el medio puedan recolectarse. Como se discute más adelante en mayor detalle, la longitud de los canales 24, 26 puede diseñarse para proporcionar una resistencia iónica incrementada entre las celdas que están fluidamente conectadas en serie.

Para cada celda 10, puede estar adherido un miembro sellante permeable 17 entre las superficies sellantes sobre los soportes de electrodo 16 y/o el recubrimiento 19, como sea apropiado, para encerrar al menos el electrodo de combustible 12 en la cavidad 18. El miembro sellante 17, además, recubre los canales de entrada y salida 24, 26. El miembro sellante 17 es un no conductor electroquímicamente inerte, y es preferentemente diseñado para ser permeable al medio conductor iónico en la dirección ortogonal (esto es, a través de su grosor), sin permitir un transporte lateral del medio conductor iónico. Ello permite que el medio conductor iónico se permee a través del miembro sellante 17 para permitir la conductividad iónica con el electrodo oxidante 14 en el lado opuesto para soportar las reacciones electroquímicas, sin "la absorción capilar" del medio conductor iónico lateralmente hacia afuera de la celda 10. Unos pocos ejemplos no limitantes de un material apropiado para el miembro sellante 17 son EPDM y TEFLON®.

En una modalidad ilustrada, la cavidad 18 tiene una sección transversal generalmente rectangular, o cuadrada, que hace juego con la forma del electrodo de combustible 12. Un lado de la cavidad 18, específicamente, el lado de la cavidad 18 que se conecta al canal de entrada 24, incluye una pluralidad de zonas de fluidización 28, cada una conectada al canal de entrada 24 a través de un distribuidor, que incluye una pluralidad de entradas de cavidad 34 de forma tal que cuando el medio conductor iónico y los precipitados o especies de combustible reducibles entran en la cavidad 18, el medio conductor iónico y el combustible entran en las zonas de fluidización 28. Como se muestra en mayor detalle en la Figura 7, cada zona de fluidización 28 está parcialmente definida por dos superficies 30, 32 que están en ángulo entre sí, pero no se tocan entre sí, para definir superficies divergentes con respecto a un eje que se extiende desde la salida 34 a través del centro de la zona de fluidización 28. En la modalidad ilustrada, las superficies 30, 32 sustancialmente definen una "V" con un fondo abierto que está abierta a la entrada 34, como se ilustra en la Figura 3. Aunque la modalidad ilustrada muestra que las superficies 30, 32 son relativamente rectas, las superficies pueden ser curvas o parcialmente curvas, en tanto las superficies 30, 32 son divergentes de la entrada 34.

Las zonas de fluidización 28 se configuran de forma tal que el medio conductor iónico con partículas fluye dentro de la cavidad 18 vía el canal de entrada 24, las partículas se fluidizan en el medio conductor iónico, lo que permite a que todas las partículas estén más parejamente dispersas en el medio conductor iónico en la medida que el medio conductor iónico contacta el electrodo de combustible 12. Esto es particularmente ventajoso cuando la celda electroquímica 10 se orienta con el fondo abierto de las zonas de fluidización en forma de V apuntando hacia abajo, como se ilustra en la Figura 7. Esto es porque la gravedad tiende a provocar que las partículas se acumulen en el extremo de la entrada de la cavidad 18 entre el canal de entrada 24 y el canal de salida 26. Mediante la fluidización de las partículas en el medio conductor iónico, y al proporcionar una caída de presión a lo largo de la cavidad 18, como se discute en mayor detalle más adelante, las partículas fluirán más uniformemente a través de la cavidad 18, con una sustancialmente menor, o ninguna, acumulación en el extremo de la entrada de la cavidad 18. Ello puede mejorar la eficiencia de la celda 10 al proporcionar una distribución más uniforme de las partículas a lo largo de la superficie del electrodo de combustible 12.

Como se ilustra en la Figura 4, una pluralidad de separadores 40, que se extienden a lo largo del electrodo de combustible 12 en una relación espaciada entre sí, están conectados con el soporte de electrodo 16 de forma tal que el electrodo de combustible 12 puede sostenerse en un lugar relativo al electrodo soporte 16 y al electrodo oxidante 14. En una modalidad, el electrodo de combustible 12 puede contener una pluralidad de cuerpos de electrodo permeable 12a-12c, como se ilustra en la Figura 2, que pueden separarse en conjuntos de la pluralidad de separadores 40, de modo que cada conjunto de separadores 40 se posicione entre los cuerpos de electrodo adyacentes para aislar eléctricamente los cuerpos de electrodo 12a-12c entre sí. Dentro de cada conjunto de separadores 40 entre los cuerpos de electrodo adyacentes, los separadores 40 se posicionan en una relación espaciada de manera de crear los así llamados "carriles de flujo" 42 entre los mismos, como se discute en mayor detalle más adelante. Los carriles de flujo 42 son tridimensionales y tienen una altura que es sustancialmente igual a la altura de los separadores 40. En una modalidad, los separadores pueden estar provistos de un marco simple que tiene salidas que corresponden a los carriles de flujo. En una modalidad, los carriles de flujo pueden incluir una espuma o estructura del tipo de panel de abeja que se configura para permitir que el medio conductor iónico fluya a través de los mismos. En una modalidad, los carriles de flujo pueden incluir un ordenamiento de barras metálicas que se configuran para interrumpir el flujo del medio conductor iónico a través de los carriles de flujo. No se pretende que la modalidad ilustrada sea limitante en cualquier forma.

Los separadores 40 son no conductores y electroquímicamente inertes, de manera que son inactivos con respecto a las reacciones electroquímicas en la celda 10. Los separadores 40 son preferentemente dimensionados para que cuando se conecten al soporte de electrodo, los separadores 40 estén en tensión, lo que permite que los separadores 40 presionen contra el electrodo de combustible 12, o uno de los cuerpos de electrodo 12a-12c, tal como para sostener el electrodo de combustible 12 o los cuerpos de ellos en una relación plana respecto al soporte de electrodo 16. Los separadores 40 pueden estar hechos de un material plástico, como el polipropileno, polietileno, noril, fluoropolímero, etc., que permita que los separadores 40 puedan conectarse al soporte de electrodo 16 en tensión.

En la modalidad ilustrada en la Figura 5, cada separador tiene una porción central alargada 44, y una porción conectora conformada en cada extremo. Las porciones conectoras conformadas 46 se configuran para quedar sostenidas por las aberturas 48 que tienen formas sustancialmente similares en el soporte de electrodo 16, como se ilustra en la Figura 6. En la modalidad ilustrada, las porciones conformadas 46 y las aberturas 48 tienen una forma sustancialmente triangular, aunque la forma ilustrada no se pretende sea limitante en ninguna manera. La forma sustancialmente triangular proporciona superficies 50 sobre los lados opuestos de la porción alargada 44 del separador 40 que se configuran para estar en contacto con las correspondientes superficies 52 sobre el soporte de electrodo 16. Debido a que las superficies 50, 52 están en ángulo con respecto a un eje mayor MA de la porción alargada 44 del separador 40 y la tensión en el separador 40 está a lo largo del eje mayor MA, las fuerzas creadas por la tensión pueden distribuirse a lo largo de una superficie mayor, en comparación con una porción conformada que tenga una forma circular o cuadrada con la misma área.

Una vez que los separadores 40 se hayan conectado al soporte de electrodo 16 vía las porciones extremas 46, los carriles de flujo 42 quedan definidos a lo largo de la cavidad 18 del soporte de electrodo 16. Los separadores 40 se configuran para separar esencialmente al sellar un carril de flujo 42a de un carril de flujo adyacente 42b, que puede separarse por uno de los separadores 40 de manera que el medio conductor iónico es guiado para generalmente fluir sustancialmente en una dirección. Específicamente, el medio conductor iónico puede generalmente fluir en una dirección de combustible FD a lo largo del electrodo de combustible 12, desde el canal de entrada 24 al canal de salida 26. Una caída de presión apropiada se genera entre el canal de entrada 24 y las zonas de fluidización 28 de manera tal que el medio conductor iónico puede fluir a lo largo de la cavidad 18 y hacia el canal de salida 26, aún cuando la celda 10 se oriente de manera tal que el flujo sea sustancialmente hacia arriba y en contra de la gravedad. En una modalidad, el medio conductor iónico puede además permearse a través del electrodo de combustible 12, o de un cuerpo de electrodo permeable individual 12a-12c, en una segunda dirección SD y dentro de un carril de flujo que se encuentre en el lado opuesto del electrodo de combustible 12 o del cuerpo de electrodo permeable 12a-12c.

Como se ilustra en la Figura 8, el electrodo de combustible 12 está conectado a una carga externa L de manera que los electrones entregados por el combustible en la medida en que el combustible es oxidado en el electrodo de combustible 12 fluyen hacia la carga externa L. La carga externa L puede acoplarse en paralelo a cada cuerpo de electrodo permeable 12a-12c, como se describe en detalle en la US-A-2009/0284229.

El electrodo oxidante 14 funciona como un cátodo cuando el electrodo oxidante 14 se conecta a la carga externa L y la celda 10 opera en modo descarga. Cuando funciona como un cátodo, el electrodo oxidante 14 se configura para recibir electrones de la carga externa L y reducir a un oxidante que contacte el segundo electrodo 14. En una modalidad, el electrodo oxidante 14 comprende un electrodo respirador de aire y el oxidante comprende oxígeno del aire circundante.

El oxidante puede entregarse al electrodo oxidante 14 mediante un sistema de transporte pasivo. Por ejemplo, cuando el oxígeno presente en el aire del ambiente es el oxidante, simplemente exponiendo el electrodo oxidante 14 al aire del ambiente vía las aberturas en la celda, tales como las aberturas que se proporcionan por los surcos 54 en la cubierta 19 y las ranuras 56 en el soporte de electrodo 16 proporcionados en el centro del sistema de celdas electroquímicas 100, puede ser suficiente para permitir la difusión/permeación del oxígeno dentro del electrodo oxidante 14. Otros oxidantes apropiados pueden ser usados y las modalidades descritas en la presente no se limitan al uso del oxígeno como oxidante. Una junta esférica 15 puede estar posicionada entre la periferia del electrodo oxidante 14 y la cubierta 19 o el soporte de electrodo 16, según como se apropiado, para impedir que el medio conductor iónico se permee alrededor del electrodo oxidante 14 y dentro de las ranuras 54, 56 para una exposición al aire.

En otras modalidades, una bomba, tal como un soplador de aire, puede ser usada para entregar el oxidante al electrodo oxidante 14 bajo presión. La fuente oxidante puede ser una fuente de oxidante contenida. Así mismo, cuando el oxidante es el oxígeno del aire del ambiente, la fuente de oxidante puede ser ampliamente considerada como el mecanismo de entrega, sea pasivo o activo (p.ej., bombas, sopladores, etc.), mediante los cuales se permite que el aire fluya al electrodo oxidante 14. Así, el término "fuente oxidante" se pretende que abarque ambos los oxidantes contenidos y/o disposiciones para la entrega pasiva o activa de oxígeno del aire del ambiente al electrodo oxidante 14.

La electricidad que se saca de la carga externa L se genera cuando el oxidante en el electrodo oxidante 14 se reduce, mientras que el combustible en el electrodo de combustible 12 se oxida a una forma oxidada. El potencial eléctrico de la celda 10 se agota una vez que el combustible en el electrodo de combustible 12 queda totalmente oxidado o la oxidación se detiene debido a la pasivación del electrodo de combustible (como se describe en mayor detalle más

adelante). Un conmutador 60 puede posicionarse entre el electrodo oxidante 14 y la carga L de manera tal que el electrodo oxidante 14 pueda conectarse y desconectarse de la carga L, como se desee.

Para limitar o suprimir la liberación de hidrógeno en el electrodo de combustible 12 durante el modo de descarga y durante períodos de tiempo inactivos (circuito abierto), pueden adicionarse sales para retardar tal reacción. Las sales de estaño, plomo, cobre, mercurio, indio, bismuto, o cualquier otro material que tenga un sobrepotencial de hidrógeno puede usarse. Adicionalmente pueden añadirse las sales de tartrato, fosfato, citrato, succinato, amonio u otros aditivos que suprimen la formación de gases hidrógeno. En una modalidad, las aleaciones de combustible metálicas, tal como Al/Mg pueden usarse para suprimir formación de gas hidrógeno.

Después que el combustible en la celda 10 ha sido totalmente oxidado o, cuando quiera que sea deseable regenerar el combustible dentro de la celda 10 mediante la reducción de los iones de combustible oxidado de nuevo a combustible, el electrodo de combustible 12 y el electrodo oxidante 14 pueden desacoplarse de la carga externa L y acoplarse al suministro de energía PS con el uso de conmutadores apropiados 62, como se ilustra en la Figura 8. El suministro de energía PS se configura para cambiar la celda 10 mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre el electrodo de combustible 12 y el electrodo oxidante 14 tal que las especies reducibles del combustible se reducen y electrodepositan sobre el cuerpo de electrodo permeable 12a-12c y la correspondiente reacción de oxidación tiene lugar en el electrodo oxidante 14, que es típicamente la oxidación de una especie oxidable para desarrollar oxígeno, que puede ser desgasificado de la celda 10. Como se describe en mayor detalle en US-A-2009/0196655, como una opción, solo uno de los cuerpos de electrodo permeable, tal como 12a, puede conectarse el suministro de energía PS de manera tal que el combustible se reduzca sobre el cuerpo de electrodo permeable y progresivamente crezca hacia y sobre los otros cuerpos de electrodo permeable 12b-12c, uno a uno. Los conmutadores 62 pueden controlar cuándo la celda 10 deba operar en modo de descarga y en modo de carga. Conmutadores adicionales 64 pueden aislar cada uno de los cuerpos de electrodo permeable, de manera tal que uno, algunos, o todos los cuerpos de electrodo permeable se encuentren conectados o desconectados a los restantes de la celda 10.

Cualquier mecanismo de control apropiado puede proporcionarse para controlar la acción de los conmutadores 60, 62, 64 entre las posiciones abierta y cerrada. Por ejemplo, un conmutador de retransmisión que se oriente hacia la posición de apertura puede usarse, con una bobina inductiva acoplada al suministro de energía que provoque el cierre del conmutador cuando comienza la carga. Más aún, un conmutador más complejo que permita conexiones individuales al cuerpo de electrodo permeable 12a-12c puede usarse para proporcionar la conexión/desconexión hacia y desde una carga, y hacia y desde ellos entre sí.

La Figura 9 muestra una modalidad donde un tercer electrodo 70 es proporcionado para funcionar como el electrodo de carga, más que el electrodo oxidante 14. Como se ilustra en la Figura 2, el tercer electrodo 70 puede estar posicionado entre el electrodo de combustible 12 y el electrodo oxidante 14, con un separador 72 y el miembro sellante 17 posicionados entre el tercer electrodo 70 y el electrodo oxidante 14. El separador 72 es no conductor y tiene aberturas a través de las cuales puede fluir el medio conductor iónico.

En la modalidad descrita anteriormente con respecto a la Figura 8, el electrodo oxidante 14 funciona como el cátodo durante la generación de energía/descarga, y como ánodo durante la carga, tal y como se describió anteriormente. En la Figura 9, la carga se acopla en paralelo a cada cuerpo de electrodo permeable 12a-12c del electrodo de combustible 12, y además al tercer electrodo 70 durante la recarga. Durante la generación de corriente, el combustible en el electrodo de combustible 12 se oxida, generando electrones que se conducen para potenciar la carga L y después se conducen al electrodo oxidante 14 para la reducción del oxidante (como se ha discutido en mayor detalle anteriormente).

Igualmente es posible en cualquiera de las modalidades de la invención el aplicar el potencial catódico simultáneamente a todos los cuerpos de electrodo 12a-12c del electrodo de combustible 12, ante que solo uno produzca un crecimiento progresivo cuerpo-a-cuerpo. El crecimiento progresivo que emana de un terminal es ventajoso porque provee mayor densidad. Específicamente, el crecimiento en los cuerpos de electrodo previamente conectados continúa a medida que cada cuerpo subsiguiente es conectado por el crecimiento en progreso. Con todos los cuerpos de electrodo sometidos al mismo potencial, el crecimiento solo ocurrirá hasta que ocurra un acercamiento entre el electrodo de carga, que es el electrodo oxidante 14 en la modalidad de la Figura 8 y el tercer electrodo 70 en la modalidad de la Figura 9, y el cuerpo de electrodo próximo al mismo. Así, es posible tener un crecimiento más rápido, pero menos denso, que pueda ser más sensible a ciertas necesidades de la recarga.

Las modalidades ilustradas en las Figuras 8 y 9 no deben considerarse como limitantes de cualquier forma y se proporcionan como ejemplos no limitantes de cómo puede configurarse la celda 10 para que sea recargable. La US-A-2011/0070506, describe modalidades de un sistema de celdas electroquímicas recargable con la conmutación de los modos de carga/descarga en las celdas.

Adicionalmente, cualquiera de las modalidades de los conmutadores descritos anteriormente (p.ej., permitir el modo de carga, y el modo de descarga) puede usarse con una pluralidad de celdas electroquímicas que tengan una formación de oxígeno dinámicamente cambiante (es decir, en carga) del electrodo/electrodo de combustible, tal como el progresivo descrito en US-A-2012/0068667. Por ejemplo, como se describe en US-A-2012/0068667, cada celda 10 puede además

tener su propia pluralidad de conmutadores asociados con los cuerpos de electrodo para permitir un crecimiento progresivo del combustible.

Por ejemplo, en una modalidad, durante la carga, el electrodo de carga de cada celda 10 puede acoplarse al electrodo de combustible 12 de la subsiguiente celda 10. En una modalidad, durante la carga, un primer cuerpo de electrodo 12a del electrodo de combustible 12 puede tener un potencial catódico y el resto de los cuerpos de electrodo y/o un electrodo de carga separado puede tener un potencial anódico. En tal modalidad, durante el crecimiento progresivo de combustible del electrodo de combustible 12, el combustible puede crecer sobre el primer cuerpo de electrodo 12a que tiene el potencial catódico y provocar un acercamiento con el cuerpo de electrodo adyacente 12b que tiene el potencial anódico. El cuerpo de electrodo adyacente 12b puede después desconectarse de la fuente de potencial anódico tal como a través de la conexión eléctrica, el cuerpo de electrodo adyacente 12b tiene además el potencial catódico. Este proceso puede continuar con el resto de los cuerpos de electrodo hasta que no sea posible que puedan crecer más (es decir, el potencial catódico se acerque al último cuerpo que tiene un potencial anódico o un electrodo de carga separado). Una pluralidad de conmutadores puede proporcionarse para conectar/desconectar los cuerpos de electrodo entre sí y/o a fuentes de potencial catódico o anódico. Así, en tales modalidades que tienen un crecimiento progresivo de combustible, el electrodo de carga puede ser un electrodo de carga separado del electrodo de combustible 12 o puede ser al menos el cuerpo de electrodo adyacente del electrodo de combustible 12, hasta todos los otros cuerpos de electrodo, que tengan un potencial anódico. En otras palabras, el electrodo de carga puede ser un electrodo de carga separado, un cuerpo de electrodo que tenga un potencial anódico localizado adyacente a al menos un cuerpo de electrodo que tenga un potencial catódico, y/o un grupo de cuerpos de electrodo que tenga un potencial anódico localizado adyacente a al menos un cuerpo de electrodo que tenga un potencial catódico.

Así, el electrodo de carga, como se usa ese término en aspectos más amplios de esta aplicación, no necesariamente necesita ser un electrodo estático o dedicado que solo juegue el papel de carga anódica (aunque ello pueda suceder), y pueda de vez en cuando ser un cuerpo o cuerpos dentro del electrodo de combustible al cual se aplica un potencial anódico. Por tanto, el término dinámico se usa para referirse al hecho de que puede(n) variar el(los) elemento(s) físico(s) que funcionen como el electrodo de carga y reciban el potencial anódico durante la carga.

Durante la descarga, el electrodo oxidante 14 de una celda 10 puede conectarse operativamente al electrodo de combustible 12 de la subsiguiente celda 10 y el consumo de combustible sería a través de los cuerpos de electrodo (en donde la conexión eléctrica entre los cuerpos de electrodo es a través del crecimiento de combustible). Si una celda 10 no funciona adecuadamente o por otras razones, la celda 10 puede derivarse, además, con el uso de funciones de conmutación de derivación, como se describe en US-A-2011/0070506.

Además, en algunas modalidades, las celdas se pueden diseñar como "biceldas". Ese término se refiere a un par de electrodos de aire que están en lados opuestos de un electrodo de combustible. Durante la descarga, los electrodos de aire están generalmente al mismo potencial catódico y el electrodo de combustible está a un potencial anódico. Típicamente, un par de electrodos de carga dedicados pueden disponerse en el medio conductor iónico entre los electrodos de aire y el electrodo de combustible. Durante la carga, los electrodos de carga están generalmente al mismo potencial anódico, y el electrodo de combustible está a un potencial catódico (alternativamente, el electrodo de carga puede cargarse dinámicamente, como se describió anteriormente). Así, los electrodos de aire pueden compartir un terminal común, y el electrodo de combustible tiene su propio terminal, y los electrodos de carga pueden compartir un terminal común. Como tal, electroquímicamente hablando, la bicelda puede considerarse como una celda simple (aunque dentro de la bicelda, ciertos aspectos de la celda, tal como el crecimiento bidireccional del combustible, pueden provocar que una bicelda se considere como dos celdas para ciertos propósitos; sin embargo, a un nivel superior para el modo de descarga y el tratamiento de la conexión, esos aspectos son menos relevantes y la bicelda puede ver como una celda simple). En una modalidad, el par de electrodos de aire puede corresponder al electrodo oxidante 14, el electrodo de combustible puede corresponder al electrodo de combustible 12, y el par de electrodos de carga puede corresponder al tercer electrodo 70.

De vuelta a la Figura 4, después que el medio conductor iónico haya pasado a través del electrodo de combustible 12, el medio puede fluir dentro del canal de salida 26 que está conectado a las salidas 36 de la cavidad 18 del soporte de electrodo 16 y a la salida 22. La salida 22 puede conectarse a la entrada 20 en modalidades en que el medio recircule en la celda 10, o hacia la salida de una celda adyacente, como se discute en mayor detalle más adelante, cuando una pluralidad de celdas 10 están conectadas fluidamente en serie. En una modalidad, la salida 22 puede estar conectada a un recipiente para recolectar el medio que haya sido usado en la celda 10.

Las celdas 10 ilustradas en las Figuras 1 y 2 pueden estar conectadas fluidamente en serie. Detalles de las modalidades de celdas que están conectadas en serie se proporcionan en US-A-2010/0316935. La salida 22 de la primera celda 10 puede estar conectada fluidamente a la entrada 20 de una segunda celda 10, y la salida 22 de la segunda celda 10 puede estar conectada a la entrada 20 de una tercera celda, y así sucesivamente. Aunque la modalidad de las Figuras 1 y 2 ilustra dos celdas 10, pueden apilarse celdas adicionales y conectarse fluidamente a las celdas ilustradas. Debido a las trayectorias serpenteantes y tortuosas que se crean por el canal de entrada 24 y el canal de salida 26, descritos anteriormente e ilustrados en las Figuras 3 y 4, la longitud de los pasajes de fluidos desde el medio vía los canales 24, 26 es mayor que la distancia entre el electrodo de combustible 12 y el electrodo oxidante 14

en cada una de las celdas 10. Ello crea una resistencia iónica entre el par de celdas conectadas fluidamente que es mayor que una resistencia iónica dentro de una celda individual 10. Ello puede reducir o minimizar la pérdida de resistencia iónica interna del apilado de celdas 100, como se discute en US-A-2010/0316935.

5 En operación, el electrodo de combustible 12, que ya tiene combustible metálico depositado en el mismo, se conecta a la carga L y el electrodo oxidante 14 se conecta a la carga L. El medio conductor iónico entra por la entrada 20 bajo una presión positiva y fluye a través del canal de entrada 24, de las entradas 34 de la cavidad 18, y dentro de las zonas de fluidización 28 de los carriles de flujo 42. El medio conductor iónico fluye a lo largo de los cuerpos de electrodo permeable 12a-12c a los carriles de flujo 42 definidos por las porciones centrales alargadas 22 de los separadores 40.

10 El medio conductor iónico puede además permearse a través de los cuerpos de electrodo permeable 12a-12c del electrodo de combustible 12. El medio conductor iónico simultáneamente contacta el electrodo de combustible 12 y el electrodo oxidante 14, para de esa manera permitir que el combustible se oxide y se conduzcan electrones a la carga L, mientras que el oxidante se reduce en el electrodo oxidante 14 vía los electrones que son conducidos al electrodo oxidante 14 por la carga L. Después que el medio conductor iónico haya pasado a través de los carriles de flujo 42, el medio fluye hacia afuera de la cavidad 18 vía las salidas 36 de la cavidad 18, a través del canal de salida 24, y fuera de la salida 22 de la celda 10.

Cuando el potencial de la celda 10 se haya reducido o cuando, de otra manera, sea deseable recargar la celda 10, el electrodo de combustible 12 se conecta al terminal negativo del suministro de energía PS y el electrodo de carga, que es el electrodo oxidante 14 en la modalidad ilustrada en la Figura 8, y el tercer electrodo 70 en la modalidad ilustrada en la Figura 9, se conectan al terminal positivo del suministro de energía PS. En el modo de carga o recarga, el electrodo de combustible 12 se convierte en el cátodo y el electrodo de carga 14, 70 se convierte en el ánodo. Al proporcionar electrones al electrodo de combustible 12, los iones de combustible pueden reducirse a combustible y redepositarse sobre los cuerpos de electrodo permeable 12a-12c mientras que el medio conductor iónico circula a través de la celda 10 de la misma manera en que fue descrito anteriormente con respecto al modo de descarga.

Los carriles de flujo 42 proporcionan direccionalidad y distribución del medio conductor iónico a través del electrodo de combustible 12. Las zonas de fluidización 28 agitan las partículas y precipitados que se forman durante el modo de descarga de la celda 10 dentro del medio conductor iónico e impiden que las partículas se asienten del medio sobre el fondo de la cavidad, lo que permite que las partículas fluyan con el medio conductor iónico a través del electrodo de combustible 12. Los carriles de flujo 42 pueden además impedir que las partículas se asienten y/o recubran los electrodos. Cuando la celda 10 está en modo de carga, la mejorada distribución de partículas a lo largo del electrodo de combustible 12 permite una deposición más uniforme del combustible reducido sobre el electrodo de combustible 12, lo que mejora la densidad del combustible en el electrodo de combustible 12, e incrementa la capacidad y densidad de energía de la celda 10, para así mejorar el ciclo de vida de la celda 10. Adicionalmente, al tener la capacidad de controlar la distribución de los precipitados o subproducto de la reacción durante la descarga, puede impedirse una temprana pasivación/deposición del subproducto sobre el electrodo de combustible. La pasivación, que puede comprender áreas de combustible que puedan recubrirse por un óxido, impide el consumo de combustible en los mismos durante la descarga y/o un ulterior crecimiento del combustible en los mismos durante la carga, y conduce a una menor utilización del combustible y a un menor ciclo de vida, lo cual es indeseable.

Puede apreciarse que el sistema de celda electroquímica 100 representado en la presente es meramente un modelo, y en otras modalidades las funciones o componentes de las celdas electroquímicas 10 o del sistema de celdas electroquímicas 100 pueden variar. Por ejemplo, en varias modalidades, el medio conductor iónico puede fluir a través de celdas múltiples 10, o puede circular dentro de una celda simple 10. En algunas modalidades, el medio conductor iónico generalmente puede no fluir en la celda 10. Se puede apreciar que las porciones del sistema de celdas electroquímicas 100, tal como, pero no se limita a, una o más celdas 10 en el mismo, y/o las porciones constituyentes de las mismas, pueden variar a lo largo de las modalidades. Por ejemplo, varias porciones de cada celda electroquímica 10 u otros componentes del sistema de celdas electroquímicas 100 pueden tener cualquier estructura o composición apropiada, incluyendo, pero no limitado a, estar formado de plástico, metal, resina, o combinaciones de ellos. En consecuencia, cada celda 10 puede ensamblarse de cualquier manera, incluso estar formada de una pluralidad de elementos, que estén integralmente moldeados, o así sucesivamente. En varias modalidades la(s) celda(s) 10 y/o el alojamiento de ellas puede(n) incluir elementos u ordenamientos de la Patente de los Estados Unidos 7.722.988 y/o una o más de US-A-011/0039181, US-A-2009/0284229, US-A-2010/0119895, US-A-2010/0316935, US-A-2010/0285375, US-A-2011/0070506, US-A-2011/0200893, US-A-2011/0316485, US-A-2012/0015264, US-A-2012/0068667, US13/083.929, y 61/414.579. Como tales, las modalidades de la presente invención no se limitan al tratamiento del subproducto de la reacción que se genera durante el modo de descarga, como se ha descrito anteriormente, y reversiblemente reducido y electrodepositado como combustible durante la recarga. Más bien, las modalidades de la presente invención pueden usarse donde la especie de combustible reducible sea diferente del subproducto de la reacción y se suministre separadamente.

En algunas celdas de combustible metal-aire, incluso aquellas del tipo descrito, en donde hay al menos un electrodo oxidante y un electrodo de combustible en armazón, las imperfecciones en el electrodo oxidante pueden reducir la eficiencia de la celda. Las Figuras 10-16 muestran vistas esquemáticas aisladas de la celda 10, que ilustran la morfología del crecimiento a lo largo del apilado de cuerpos de electrodo 12a-12c en un formato exagerado para la

mejor comprensión del efecto de tales imperfecciones. Similar a la Figura 9, las Figuras 10-16 muestran una modalidad donde un tercer electrodo 70 se proporciona para funcionar como el electrodo de carga, ante que el electrodo oxidante 14. Como se ilustró en la modalidad de la Figura 2, el tercer electrodo 70 visto en las modalidades en las Figuras 10-16 está posicionado entre el electrodo de combustible 12 y el electrodo oxidante 14. El tercer electrodo 70 puede tener el separador 72 y el miembro sellante 17 posicionados entre el tercer electrodo 70 y el electrodo oxidante 14. Además, se puede ver en las Figuras 10-16 una imperfección 110 sobre el electrodo oxidante 14. La descripción detallada de las Figuras 10-16 más adelante demuestra algunos efectos indeseables de la imperfección 14 durante la descarga y recarga de la celda 10.

En la Figura 10, la celda 10 está en el modo de carga, en donde el electrodo de combustible 12 y el tercer electrodo 70 están conectados al suministro de energía. En esta configuración, el electrodo de combustible 12 se convierte en el cátodo, y el electrodo de carga 70 se convierte en el ánodo. Al proporcionar electrones al electrodo de combustible 12, los iones de combustible pueden reducirse a combustible y electrodeponerse sobre los cuerpos de electrodo permeable 12a-12c como un crecimiento de combustible 120, mientras que el medio conductor iónico circula a través de la celda 10. En la modalidad de la configuración en armazón de los cuerpos de electrodo 12a-c, donde el electrodo de combustible 12 está inicialmente conectado al suministro de energía, solo el cuerpo electrodo 12a está eléctricamente conectado al suministro de energía. Por lo tanto, solo el cuerpo de electrodo 12a inicialmente tiene un potencial catódico aplicado al mismo. Durante la carga, mientras los iones de combustible se reducen a combustible depositado sobre el cuerpo de electrodo permeable en la medida del crecimiento de combustible 120, las conexiones eléctricas eventualmente se forman con el cuerpo de electrodo permeable 12b, lo que crea un potencial catódico sobre el cuerpo de electrodo 12b, como se ha descrito anteriormente. El crecimiento de combustible 120 visto en la Figura 10 ejemplifica la celda 10 durante su carga inicial, o después de un reinicio total (como se discute más abajo), antes de cualquier iniciación de un modo de descarga. En la etapa de carga vista, el crecimiento de combustible 120 ha conectado eléctricamente los cuerpos de electrodo 12a y 12b a través de un crecimiento denso. El crecimiento de combustible 120 comenzó a acumularse sobre el cuerpo de electrodo 12b, sin embargo, aún no se ha acumulado lo suficiente para formar una conexión eléctrica con el cuerpo de electrodo 12c.

De vuelta a las Figuras 11 y 12, la celda 10 está en un modo de descarga o de generación de electricidad. Cuando la celda 10 se conecta a una carga, como se describió anteriormente, el combustible puede oxidarse en el electrodo de combustible 12, con el electrodo de combustible 12 que opera como un ánodo, y un oxidante (es decir, oxígeno) puede reducirse en el electrodo oxidante 14, con el electrodo oxidante 14 que opera como un cátodo. Debido a la imperfección 110 del electrodo oxidante 14, la oxidación del crecimiento de combustible 120 generalmente puede no ser uniforme, como puede ser el caso de una celda ideal hipotética 10. En su lugar, como se ha visto en la Figura 11, la imperfección 110 puede provocar un área de suboxidación 130, en donde el crecimiento de combustible 120 no ha sido oxidado en el medio conductor iónico en la misma extensión que en las áreas circundantes. En algunos casos, la localización del área de suboxidación 130 sobre los cuerpos de electrodo 12a-c puede corresponder a la localización de la imperfección 110 sobre el electrodo oxidante 14.

Algunas áreas de suboxidación 130 pueden permanecer sobre los cuerpos de electrodo 12a-c aún después que la oxidación de combustible haya provocado que ya no haya más una conexión eléctrica entre los cuerpos de electrodo 12a-c. Un ejemplo de ello puede ser visto en la Figura 12, donde un área de suboxidación 130 permanece sobre el cuerpo de electrodo 12b aunque el cuerpo de electrodo 12b ya no se encuentre eléctricamente conectado al cuerpo de electrodo 12a. En la modalidad ilustrada, debido a que no hay conexión eléctrica entre los cuerpos de electrodo 12a y 12b, no hay más oxidación del combustible metálico en el área de suboxidación 130 sobre el cuerpo de electrodo 12b. Un efecto de esta área residual de suboxidación 130 sobre el cuerpo de electrodo desconectado 12b de la modalidad ilustrada, puede ser una capacidad reducida de la celda 10, como resultado del potencial inutilizado del combustible en el área de suboxidación 130. En dependencia de factores, tales como la naturaleza de la imperfección 110, o de otras razones, tal como la pasivación, algunas áreas de suboxidación 130 pudieran no oxidarse y participar en la generación de electricidad, aún cuando el cuerpo de electrodo (es decir, el cuerpo de electrodo 12b) permanezca conectado a la carga. Por ejemplo, la pasivación puede conducir a que algunas o todas las áreas de suboxidación 130 se cubran de un óxido, lo que impide más oxidación aun cuando el cuerpo de electrodo permanezca conectado a la carga. Nuevamente, tal pasivación de combustible además puede ocurrir sobre otras áreas de cuerpos de electrodo 12a-c, no asociada con la imperfección 110, con la creación de áreas localizadas o más amplias que pudieran no oxidarse y participar en la generación de electricidad, y pudieran impedir el crecimiento de combustible en las mismas durante la subsiguiente carga.

Las Figuras 13-16 muestran que tales áreas de suboxidación 130 además pueden reducir la capacidad de la celda 10 cuando la celda 10 se pone en un modo de carga mientras que áreas de suboxidación 130 existen en los cuerpos de electrodo 12a-c. La Figura 13, por ejemplo, muestra la celda 10 de vuelta del modo de generación de electricidad de la Figura 12 al modo de carga, en donde el electrodo de combustible 12 y el tercer electrodo 70 se reconectan al suministro de energía. Como se ha visto, el crecimiento de combustible 120 se construye sobre, y generalmente sigue, los contornos del cuerpo de electrodo 12a, incluso el crecimiento de combustible no consumido 120 que existe en el mismo, tal como el área de suboxidación 130. Aunque mostrado de forma exagerada en la Figura 13, puede verse que una conexión eléctrica puede formarse entre el cuerpo de electrodo 12a y el cuerpo de electrodo 12b en el área de suboxidación 130, antes que en cualquier otro lugar, entre los cuerpos de electrodo 12a-b. Una vez que se forma la

conexión eléctrica, y se aplica un potencial catódico al cuerpo de electrodo 12b, el crecimiento de combustible 120 se acumula sobre el cuerpo de electrodo 12b. En algunas modalidades, una vez que se forma esta conexión eléctrica, el crecimiento de combustible sobre los cuerpos de electrodo anteriores, tal como el cuerpo de electrodo 12a, pueden reducirse debido a la iniciación del crecimiento sobre el cuerpo recién conectado, que impide un crecimiento denso a lo largo del apilado de cuerpos de electrodo permeable 12a-b, reduciendo así la capacidad total y la eficiencia de la celda.

Como se ha visto en la transición de la Figura 13 a la Figura 14, el crecimiento de combustible 120 sobre el cuerpo de electrodo 12b generalmente puede seguir los contornos de la superficie del cuerpo de electrodo 12b, incluso el área de suboxidación 130, que permanece sobre el cuerpo de electrodo 12b desde la descarga anterior de la celda 10 vista en las Figuras 11 y 12. La acumulación continuada de crecimiento de combustible 120, incluso en el área de suboxidación 130 sobre el cuerpo de electrodo 12b, eventualmente puede formar una conexión eléctrica con el cuerpo de electrodo 12c. Nuevamente, esta conexión eléctrica puede ocurrir en el área de suboxidación 130, antes que en cualquier otro lugar, entre los cuerpos de electrodo 12b and 12c.

Debido a que la carga inicial de la celda 10 vista en la Figura 10 no acumuló un crecimiento de combustible 120 sobre el cuerpo de electrodo 12c, no hubo área de suboxidación 130 sobre el cuerpo de electrodo 12c que permanece desde la descarga inicial con la utilización del electrodo oxidante 14 con la imperfección 110. Por lo tanto, como se ha visto en la Figura 15, en donde la recarga de la celda 10 ha progresado de forma tal que el crecimiento de combustible 120 ocurre por primera vez sobre el cuerpo de electrodo 12c, el crecimiento de combustible 120 ahí nuevamente puede ser generalmente uniforme. Sin embargo, como se demuestra en la Figura 16, una vez que la celda 10 se coloca de nuevo en el modo de generación de electricidad, una nueva área de suboxidación 130 puede comenzar a formarse sobre el cuerpo de electrodo 12c como resultado de la imperfección 110.

En resumen, las áreas de suboxidación 130 sobre el cuerpo de electrodo en armazón 12c provocan un campo eléctrico y distribución de corriente no uniformes, que pueden conducir a depósitos no uniformes y a una pobre ciclabilidad del electrodo de combustible 12. Además, el sobrepotencial para la deposición de combustible (es decir, zinc) sobre el cuerpo de electrodo conductor en armazón 12c (es decir, formado de níquel o cobre) es mayor que el sobrepotencial para la deposición de combustible sobre el combustible presente en las áreas sub-oxidadas, que posteriormente resulta en un crecimiento de combustible no uniforme 130, que puede disminuir la capacidad de carga y resultar en una pobre ciclabilidad del electrodo de combustible 12.

Se puede visualizar el problema del crecimiento no uniforme con un área de suboxidación mediante la percepción de una tabla con una capa de pintura de 3 mm de grosor, y un círculo dibujado alrededor de un área representando el área de suboxidación 130. Durante la "descarga," todos los 3 mm de pintura se eliminan del área alrededor del círculo (que es análogo a que el combustible se elimine por oxidación del cuerpo de electrodo), pero en el área de "suboxidación" encerrada en el círculo solo se eliminan 2 mm de grosor de pintura, dejando 1 mm de "depósito" de pintura en el área de "suboxidación". Durante la recarga, como la pintura se vuelve a aplicar de una manera uniforme (lo que es análogo a que el combustible se deposite sobre el cuerpo de electrodo), el área de "suboxidación" dentro del círculo alcanzará los 3 mm de grosor, pero el área circundante solo tendrá 2 mm de grosor de pintura. Usando esta analogía, se puede apreciar que el área de suboxidación 130 puede hacer un puente sobre la interrupción entre los cuerpos de electrodo adyacentes 12a-c más rápidamente, que deja menos combustible (o pintura en la analogía) depositado en su alrededor. Lógicamente, esta analogía es exagerada y en realidad un defecto puede provocar que la suboxidación difiera en un porcentaje muy pequeño - pero después de un número de ciclos este pequeño porcentaje puede exacerbarse y crear el mismo problema.

Un aspecto de la presente invención es un método para forzar la oxidación del combustible metálico, de otra manera, no oxidado en el área de suboxidación 130, al colocar la celda 10 en modo de reinicio para realizar un proceso de reinicio. Las áreas de suboxidación 130 pueden resultar del crecimiento de combustible no uniforme, de combustible pasivado, o por cualquiera otra razón. Tal oxidación forzada del combustible metálico puede eliminar las áreas de suboxidación 130, para así impedir la formación de conexiones eléctricas prematuras entre los cuerpos de electrodo 12a-c en las áreas de suboxidación 130 antes de la formación de conexiones eléctricas en otra parte en el electrodo de combustible 12. Con la prevención de tales conexiones eléctricas prematuras, la eficiencia de la celda 10 puede mejorar al permitir el crecimiento de combustible denso 120 entre los cuerpos de electrodo en armazón 12a-c.

La oxidación forzada del combustible metálico además puede o alternativamente elimina los depósitos de combustible pasivado, al restaurar los cuerpos de electrodo 12a-c a un estado cero de carga. Tal oxidación forzada de las regiones pasivadas de combustible metálico, mediante un proceso de reinicio a las condiciones de potencial y corriente correspondientes a una región transpasiva, puede eliminar las áreas de suboxidación 130. Así, puede impedirse la formación de conexiones eléctricas prematuras entre los cuerpos de electrodo 12a-c en las áreas de suboxidación 130 antes de la formación de conexiones eléctricas en otra parte del electrodo de combustible 12. Al impedirse tales conexiones eléctricas prematuras, la eficiencia y la capacidad de carga de la celda 10 pueden mejorar al permitir el crecimiento de combustible denso 120 entre los cuerpos de electrodo en armazón 12a-c.

En algunas modalidades, la oxidación forzada del combustible metálico puede ser deseable como un procedimiento de mantenimiento de rutina o preventivo. En una modalidad, la oxidación forzada del combustible metálico puede utilizarse

para colocar la celda 10 en un régimen de transpasivación, con la reducción del potencial para que se pasive algo del combustible metálico. Por ejemplo, cuando el combustible metálico en los cuerpos de electrodo 12a-c se reduce, el voltaje comienza a caer, y la corriente comienza a fallar, a través de la celda 10. En una batería zinc-aire, el zinc puede oxidarse sin pasivación a potenciales de 800 mV o superiores con el uso de una carga externa o un reóstato. Al continuar el drenaje de la celda 10 bajo estas condiciones, la celda 10 puede entrar en un régimen de pasivación, en donde la pasivación del combustible se hace más probable. Al aplicar una pequeña corriente para forzar la oxidación del combustible remanente en ese tiempo, a discutir en mayor detalle más adelante, la celda 10 puede estar en un régimen de transpasivación, donde el óxido sobre la superficie del combustible metálico puede ser poroso y el combustible metálico debajo del óxido puede continuar la oxidación.

Durante la operación de la celda 10, una decisión a tomar es si reiniciar la celda 10 pudiera beneficiar la capacidad de carga de la celda 10. En algunas modalidades, el proceso de reinicio puede repetirse en una pluralidad de tiempos. Una decisión para realizar el proceso de reinicio puede basarse en cualquier consideración apropiada. Por ejemplo, en una modalidad, el paso de cualquier intervalo de tiempo fijado puede usarse para desencadenar un proceso de reinicio. En una modalidad, puede ser utilizado un intervalo de tiempo aleatorio. En algunas modalidades, la decisión de reinicio de la celda 10 puede basarse en el paso de un intervalo de tiempo desde cuando se sabe que la celda 10 está en un estado eficiente, tal como anterior a la primera descarga de la celda, o desde la iteración previa del proceso de reinicio. Por ejemplo, en algunas modalidades la celda 10 puede reiniciarse cada 500 horas de descarga, o después de cincuenta ciclos de carga-descarga. En algunas modalidades la duración del proceso puede estar en el intervalo de diez minutos a una hora. La presente invención no se intenta esté limitada a la duración del proceso de reinicio o al intervalo entre los reinicios de la celda 10.

Otra consideración que puede utilizarse para determinar si el proceso de reinicio debiera iniciarse en la celda electroquímica 10 puede incluir una medición de la capacidad de carga de la celda electroquímica 10. Si se une un sensor a la celda electroquímica 10, por ejemplo, para medir la capacidad de carga de la celda 10, la capacidad de carga actual detectada pudiera compararse con un valor a un tiempo previo, preferentemente a un tiempo cuando se sabe que no existe área de suboxidación 130 sobre los cuerpos de electrodo 12a-c (tal como una primera descarga anterior de la celda 10, o seguido inmediatamente de un proceso de reinicio previo). Si, por ejemplo, la capacidad de carga actual es menor que la capacidad de carga previa en una cantidad mayor que el umbral, puede determinarse que un proceso de reinicio debiera iniciarse. Como otro ejemplo no limitante, puede usarse además un sensor para detectar la presencia de combustible metálico no oxidado cuando la celda 10 reduce su carga, puede usarse además para determinar si se requiere el proceso de reinicio. Nuevamente, una cantidad de umbral de combustible metálico no oxidado puede determinarse como permisible en la celda 10 a pesar del estado de carga reducida. En una modalidad, puede determinarse que el proceso de reinicio debiera iniciarse si se detecta o registra que una capacidad de carga de la celda 10 se reduce por debajo del 50-80% de una capacidad de carga estipulada.

En otra modalidad, el proceso de reinicio puede iniciarse si la capacidad de carga en un ciclo previo es menor que el valor del objetivo antes que todos los cuerpos de electrodo se conecten eléctricamente entre sí, lo que indica potencialmente un crecimiento no uniforme 130 del combustible electrodepositado. Las conexiones eléctricas entre los cuerpos de electrodo pueden detectarse por un circuito de medición de resistencia o voltaje. El proceso de reinicio puede además iniciarse si la capacidad de carga de una celda en un apilado consistente de celdas conectadas en serie es menor que la capacidad de carga promedio del apilado. El reinicio puede realizarse sobre celdas individuales o sobre un ordenamiento de celdas mediante un circuito eléctrico que comprende conmutadores para conectar o desconectar celdas con el suministro de energía durante el proceso de reinicio. En otra modalidad, la corriente de reinicio puede aplicarse después de cualquier descarga de la celda dada parcial o completamente.

En algunas modalidades, la decisión de iniciar el proceso de reinicio puede hacerse sobre la base de una medición de voltaje o corriente de la celda 10. Tal medición puede ser útil cuando el proceso de reinicio es una operación de mantenimiento rutinario, para impedir que el combustible se reduzca suficientemente como para poner a la celda en un régimen de pasivación, o por cualquier otra razón. Por ejemplo, en una modalidad, una vez que el voltaje de la celda se reduzca a la cantidad del umbral puede determinarse que el proceso de reinicio debe iniciarse. En una modalidad, cuando la celda 10 suministra entre aproximadamente 0,7 y 1 V por debajo de una carga, puede iniciarse el proceso de reinicio. Así mismo, si la corriente comienza a incrementarse sobre la celda 10, entonces el proceso de reinicio además puede ser deseable. En una modalidad, el proceso de reinicio pudiera ser deseable si la corriente a través de la celda 10 se mide entre aproximadamente 10-75 mA/cm².

Si se determina que un proceso de reinicio debe iniciarse sobre la celda electroquímica 10, entonces el método puede continuar. En algunas modalidades, el método puede comprender el flujo (o continuar el flujo) del medio conductor iónico a través de la celda 10, incluso de varias modalidades a través de las entradas 34 y dentro de los carriles de flujo 42, o dentro de las zonas de fluidización 28. El método además puede comprender la aplicación de una corriente eléctrica de reinicio desde una fuente de energía entre el electrodo de combustible 12 y el electrodo oxidante 14, de manera que el electrodo de combustible 12 funcione como un ánodo y el electrodo oxidante 14 funcione como un cátodo. En tal modalidad, el oxígeno se reduce en el electrodo oxidante 14, y cualquier combustible remanente se oxida en el electrodo de combustible 12. En otra modalidad, el método puede comprender la aplicación de la corriente eléctrica de reinicio desde una fuente de energía entre el electrodo de combustible 12 y el tercer electrodo 70 (es decir,

el electrodo de carga). En tal modalidad, el agua se reduce en el tercer electrodo 70, y cualquier combustible remanente se oxida en el electrodo de combustible 12. En una modalidad en donde el tercer electrodo tiene una baja formación de hidrógeno, la reacción de reducción de agua y formación de hidrógeno ocurre preferentemente sobre la reacción de reducción/deposición de combustible. En cualquiera de las dos modalidades, cualquier combustible pasivado por su óxido puede eliminarse para mantener el potencial en el régimen transpasivo.

La aplicación de la corriente eléctrica de reinicio puede ser tal que el crecimiento de combustible metálico 120, y en particular el área de suboxidación 130 en los cuerpos de electrodo 12a-c se oxidan a la especie de combustible reducible, tal como los iones de combustible reducible. La cantidad de corriente eléctrica reiniciada puede ser cualquier cantidad apropiada que conduzca la reacción electroquímica que pueda oxidar el combustible metálico en los cuerpos de electrodo 12a-c. En una modalidad, la corriente eléctrica de reinicio, promediada sobre el área total del electrodo, puede corresponder ser aproximadamente mayor que 0 mA/cm^2 hasta 10 mA/cm^2 , y preferentemente $1\text{-}2 \text{ mA/cm}^2$, por ejemplo, cuando el combustible metálico es zinc, y es el oxidante de la reacción de reducción con el aire en el electrodo oxidante 14, o de la reacción de reducción con el agua en el tercer electrodo 70.

En dependencia de la configuración de la celda 10, la corriente eléctrica puede aplicarse a cada uno, a uno, a algunos, o a todos los cuerpos de electrodo 12a-c del electrodo de combustible 12. Por ejemplo, la Figura 17 ilustra la celda 10 que ha progresado en el modo de descarga desde una condición de parcialmente descargada vista en la Figura 16 hasta una condición mayormente descargada, en donde las áreas de suboxidación 130 ya no proporcionan suficiente energía de salida para suministrar la carga. Dado que, como se ha visto, los cuerpos de electrodo 12b y 12c ya no están conectados eléctricamente al cuerpo de electrodo 12a, el proceso de reinicio puede no ser efectivo en la oxidación del área de suboxidación 130 sobre aquellos cuerpos de electrodo 12b-c. En una modalidad, para asegurar que tal configuración en la celda 10 oxide el combustible metálico en los subsiguientes cuerpos de electrodo 12b-c, el proceso de reinicio puede comprender la conexión externa de los cuerpos de electrodo de combustible de la celda 10, de manera tal que se formen conexiones eléctricas entre los cuerpos de electrodo 12a-c, antes de aplicar la corriente eléctrica de reinicio para oxidar el combustible metálico. En una modalidad, la celda 10 puede comprender el cierre selectivo de las conexiones eléctricas entre los cuerpos de electrodo 12a-c, de manera tal que las áreas de suboxidación 130 puedan oxidarse sobre cada, algunos, o todos los cuerpos de electrodo 12a-c.

Como se ha visto en la modalidad no limitante en la Figura 18, los conmutadores 64 pueden usarse para cambiar selectivamente entre una conexión eléctrica abierta y una cerrada, lo que permite o impide que la corriente eléctrica de reinicio se aplique a cada uno de los cuerpos de electrodo 12a-c. Los conmutadores 64 pueden tener cualquier forma apropiada. Adicionalmente, como se ha descrito anteriormente, cualquier mecanismo de control apropiado puede proporcionarse para controlar la acción de los conmutadores 64 entre las posiciones abierta y cerrada. Por ejemplo, como se ha visto en la Figura 19, la celda electroquímica 10 puede ser parte de un sistema de celdas electroquímicas 140, que puede comprender más aún un controlador 150. Como se discute en mayor detalle más adelante, en algunas modalidades las celdas múltiples 10 pueden estar en el sistema electroquímico 140. El controlador 150 puede ser de un tipo o configuración apropiada, que incluye pero no limitado a, un procesador, un computadora, circuito electrónico, y así sucesivamente. El controlador 150 puede configurarse para tener embebidas instrucciones de control. En una modalidad, el controlador 150 puede comprender una entrada para recibir las instrucciones de control. En una modalidad, el controlador 150 puede configurarse para controlar selectivamente un estado abierto o un estado cerrado de cada pluralidad de conmutadores 64 en respuesta a las instrucciones de control. Por ejemplo, en dependencia las instrucciones de control, la configuración de la pluralidad de conmutadores 64 puede colocar al sistema de celdas electroquímicas 140 en el modo de carga, en el modo de descarga, o en el modo de reinicio. En una modalidad, el controlador 150 además puede controlar algunas de las pluralidades de conmutadores 64 para controlar las conexiones al circuito de entrada de energía (mostrado en la Figura 19 como el "suministro de energía") y al circuito de salida de energía (mostrado en la Figura 19 como la "Carga"). Tal configuración puede ser útil para que la desconexión manual y la reconexión de tales conexiones eléctricas no sean necesarias cuando se cambia el modo del sistema de celdas electroquímicas 140.

El procesador del controlador 150, que puede o no estar comprendido dentro del sistema de celdas electroquímicas 140, puede configurarse para implementar el proceso de reinicio basado en cualquier consideración apropiada. En una modalidad, el controlador 150 puede configurarse para primero determinar si el proceso de reinicio es requerido para la celda electroquímica 10. Tal determinación puede basarse en un número de condiciones, que incluye pero no se limita a, la capacidad de carga de la celda, el paso de un intervalo de tiempo, o el paso de un número de ciclos de carga y/o descarga. Por ejemplo, el determinar si el proceso de reinicio es requerido puede comprender la detección de la capacidad de carga actual de la celda, y el comparar la capacidad de carga actual con una capacidad de carga inicial, previa, o de umbral. Si la capacidad de carga actual es menor que la capacidad de carga inicial, la previa, o la de umbral, en una cantidad de umbral, el controlador 150 puede configurarse para determinar que se requiere de un proceso de reinicio, y para implementar el proceso. Como otro ejemplo, determinar si se requiere el proceso de reinicio puede comprender el determinar si una cantidad predeterminada de tiempo transcurrido ha tenido lugar desde que la celda 10 fue descargada o reiniciada la última vez. Como otro ejemplo, determinar si se requiere el proceso de reinicio puede comprender el determinar si una cantidad predeterminada de tiempo transcurrido ha ocurrido desde que la celda 10 fue descargada o reiniciada la última vez. En una modalidad, la cantidad predeterminada de tiempo puede contener un intervalo de tiempo aleatorio. Como otro ejemplo, el determinar si el proceso de reinicio es requerido puede

comprender el determinar si el número predeterminado de cargas y/o descargas ha ocurrido desde que la celda electroquímica fue inicialmente cargada o al menos reiniciada. En una modalidad, el número predeterminado de cargas y/o descargas puede ser aleatorio.

Eventualmente, el proceso de reinicio puede determinarse para ser completado, y la corriente eléctrica de reinicio pueda moverse desde la celda de combustible 10 para discontinuar el proceso de reinicio. La determinación para discontinuar el proceso de reinicio puede alcanzarse por cualquier medio apropiado. En modalidades que tienen un sistema de celdas electroquímicas 140 con un controlador 150, la determinación para discontinuar el proceso de reinicio puede ser hecha mediante el controlador 150. Tal determinación puede ser hecha desde cualquier consideración apropiada. Por ejemplo, en una modalidad el transcurso de un intervalo o período de tiempo, tal como uno conocido por ser suficiente para oxidar completamente toda menos una cantidad de umbral de combustible metálico en la celda 10, puede usarse para determinar el completamiento del proceso de reinicio. En una modalidad, la falta de detección de la presencia de combustible metálico por encima de un valor de umbral también puede usarse como señal de que la celda 10 ha sido reiniciada. En una modalidad, además puede usarse una detección de la cantidad de especie de combustible reducible en el medio conductor iónico por encima del valor de umbral. En una modalidad, también puede usarse una medición de la capacidad de carga de la celda 10. En un ejemplo no limitante, la medición de la capacidad de carga puede hacerse a un conjunto de intervalos de tiempo después del comienzo del proceso de reinicio, y puede compararse con una medición hecha antes del comienzo del proceso de reinicio, que incluye preferentemente una medición hecha cuando se sabe que la celda 10 está en operación con una capacidad de carga ideal.

Como se ha notado anteriormente, en algunas modalidades las celdas múltiples 10 pueden ensamblarse en un sistema de celdas electroquímicas 140. Como se muestra en la Figura 20, en una modalidad el sistema de celdas electroquímicas 140 contiene N módulos 160 que están conectados por un sistema de control de carga/descarga 170. Cada módulo 160 puede contener una o más celdas 10. El sistema de control de carga/descarga 170 puede incluir conexiones hacia y desde el suministro de energía (cuando el sistema de celda 140 está en un modo de carga), y la carga (cuando el sistema de celda 140 está en un modo de descarga). En una modalidad, el sistema de control de carga/descarga 170 puede incluir el controlador 150 y los conmutadores 64 asociados a cada módulo 160. En una modalidad cada celda 10 puede tener sus propios conmutadores asociados 64, y puede tener su propio controlador 150, que pueda estar controlado por un controlador maestro dentro del sistema de control de carga/descarga 170. En una modalidad, el sistema de control de carga/descarga 170 puede conectar cada módulo 160 con una o más líneas de control 180, que pueden comunicarse con el controlador 150 asociado con cada celda o módulo, o pueden comunicarse directamente con los conmutadores 64 para cada celda o módulo. Como se muestra, cada módulo 160 puede conectarse eléctricamente con el sistema de control de carga/descarga 170 a través de terminales de módulos 190.

Como se muestra en la modalidad ilustrada de la Figura 20, el sistema de celdas electroquímicas 140 puede, más aún, contener un subsistema de mantenimiento 200. En una modalidad, el subsistema de mantenimiento 200 puede estar conectado eléctricamente a los módulos 160 por terminales de mantenimiento 210. En una modalidad, el subsistema de mantenimiento 200 puede conectarse al sistema de control de carga/descarga 170 por un conducto de mantenimiento 220, que puede, por ejemplo, conectar un controlador 150 dentro del subsistema de mantenimiento 200 a un controlador dentro del sistema de control de carga/descarga 170. En una modalidad, el subsistema de mantenimiento 200 puede conectarse a los controladores 150 o a conmutadores 64 dentro de cada módulo 160 de forma directa, o puede conectarse a los controladores 150 o conmutadores 64 dentro de cada módulo 160 a través del conducto de mantenimiento 220, el sistema de control de carga/descarga 170, y las líneas de control 180. En una modalidad, el subsistema de mantenimiento 200 puede contener su propio controlador 150.

En una modalidad, se pueden proporcionar sensores en una o más de las celdas 10, los módulos 160, el sistema de control de carga/descarga 170, el subsistema de mantenimiento 200, o en cualquier otra porción del sistema de celdas electroquímicas 140. Los sensores pueden configurarse para comunicarse con los controladores 150, para así proporcionar información que pueda determinar cómo controlar los conmutadores 64 asociados con los módulos 160, el sistema de control de carga/descarga 170, y/o el sistema de mantenimiento 200. En una modalidad, los sensores pueden proporcionar información basada en la corriente, el voltaje, el estado de crecimiento de combustible, la medición de la capacidad de carga, o cualquier otra marca distintiva del estado o salud de las celdas 10, los módulos 160 y/o sistema de celdas electroquímicas 140. En una modalidad, el sistema de control de carga/descarga 170 y/o el subsistema de mantenimiento 200 pueden configurarse para aislar selectivamente una o más celdas 10 dentro de los módulos 160, o uno o más módulos 160, para así realizar el mantenimiento en las celdas 10 y/o los módulos 160. En una modalidad, los conmutadores 64 pueden incluir uno o más conmutadores de derivaciones para aislar una o más celdas 10 y/o uno o más módulos 160. En varias modalidades, el subsistema de mantenimiento 200 y/ el sistema de control de carga/descarga 170 pueden configurarse para aislar las celdas 10 dentro de cada módulo 160, o aislar uno o más módulos 160 dentro del sistema de celdas electroquímicas 140.

Como un ejemplo, en la modalidad ilustrada, si se determinase que un procedimiento de inicio fuese deseable en el 2^{do} módulo 160, tal como mediante la medición de una caída de voltaje o corriente fallida en el 2^{do} módulo 160, el sistema de control de carga/descarga 170 puede desconectar eléctricamente los conmutadores 64 asociados con los terminales de módulo 190 asociados con el 2^{do} módulo 160, para que así solo del 1^{ro} al 3^{ro} de los N módulos 160 se conecten con el suministro de energía 160 durante la carga o con la carga durante la descarga. En una modalidad, el 2^{do} módulo 160

puede después conectarse al subsistema de mantenimiento 200 a través de los terminales de mantenimiento 210. En una modalidad, la corriente de reinicio puede después proporcionarse al 2^{do} módulo 160, para forzar la oxidación del combustible metálico remanente en el 2^{do} módulo 160, incluso, por ejemplo, depósitos pasivados, o áreas de suboxidación 130. En una modalidad, la corriente de reinicio puede proporcionarse por el suministro de energía, por los terminales de mantenimiento 210, vía el sistema de control de carga/descarga 170, el conducto de mantenimiento de 220, y el subsistema de mantenimiento 200. En una modalidad, un suministro de energía separado asociado con el subsistema de mantenimiento 200 puede proporcionar la corriente de reinicio. En una modalidad donde, por ejemplo, la corriente de reinicio va a aplicarse al 2^{do} módulo 160, la corriente de reinicio puede trazarse o desviarse de la corriente generada por los otros módulos 160 (es decir, el 1^{ro} y el 3^{ro}-N^{simos} módulos 160). En tal modalidad, la corriente de reinicio proporcionada por los otros módulos 160 puede ser proporcionada desde los terminales de mantenimiento 210 para los otros módulos 160, a través del subsistema de mantenimiento 200, y a través de los terminales de mantenimiento 210 para los módulos 160 a los cuales se aplica la corriente de reinicio. En otras de tales modalidades, la corriente de reinicio puede proporcionarse por los otros módulos 160 desde los terminales de módulo 190, a través del sistema de control de carga/descarga 170, del conducto de mantenimiento 220 y del subsistema de mantenimiento 200.

En algunas modalidades, el sistema de celdas electroquímicas 140 puede contener uno o más reguladores de voltaje y/o uno o más reguladores de corriente. Tales reguladores de voltaje o corriente pueden ser parte de cada celda 10, cada módulo 160, el sistema de control de carga/descarga 170, o el subsistema de mantenimiento 200. En una modalidad el regulador de voltaje y/o corriente puede configurarse para convertir la energía del suministro de energía o de otros módulos 160 para así proporcionar la corriente de reinicio como se ha descrito anteriormente. En una modalidad, el regulador de corriente puede configurarse de forma tal que la corriente de reinicio esté por encima de 0 mA/cm² hasta aproximadamente 10 mA/cm². La dirección de la corriente de reinicio es tal que el electrodo de combustible se oxida electroquímicamente. En una modalidad, el regulador de voltaje puede configurarse de forma tal que la corriente de reinicio corresponda a un voltaje de reinicio (la diferencia V_c-V_a entre el V_c del electrodo oxidante 14 y el voltaje V_a del electrodo de combustible 12) esté aproximadamente -1V por encima y aproximadamente 1V por debajo. En una modalidad, la corriente de reinicio puede aplicarse a la celda 10 y/o el módulo 160 mientras que el voltaje medido a lo largo de la celda 10 y/o módulo 160 está aproximadamente 0.5V/celda por debajo. En una modalidad, una vez que el voltaje a través de la celda 10 y/o el módulo 160 cae por debajo de -0.5V/celda (o de otro voltaje umbral, en dependencia de los materiales), la regulación de la corriente de reinicio puede conmutarse para quedar basada en el voltaje. Tal conmutación a un voltaje de umbral puede ser útil para mantener el voltaje de forma tal que la oxidación del combustible metálico en la celda 10 y/o el módulo 160 permanezca en el régimen transpasivo. En algunas modalidades la corriente de reinicio puede aplicarse por un conjunto de tiempos de duración. En algunas modalidades, la corriente suministrada por la celda 10 y/o el módulo 160 puede monitorearse, y la corriente de reinicio puede descontinuar una vez que la corriente suministrada por la celda 10 y/o el módulo 160 cae por debajo de una cantidad de umbral, lo que indica que el combustible metálico ha sido consumido.

En algunas modalidades, el proceso de reinicio puede estar precedido por la oxidación del combustible en la celda 10 bajo condiciones de voltaje o corriente controlada, tal como mediante el uso de un circuito electrónico que contiene una carga variable para eliminar la mayor parte del combustible presente en el electrodo de combustible 12. El voltaje o la corriente pueden seleccionarse de forma tal que no ocurra la pasivación del combustible. Por ejemplo, la celda 10 puede descargarse a un potencial fijado de aproximadamente 1V. La transición para implementar el proceso de reinicio puede desencadenarse basado en un límite menor de umbral de la corriente, por ejemplo, de aproximadamente 0.2A, que fluye a través de la carga. En una modalidad al tener un voltaje constante, el voltaje de descarga puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,7-1.1V (la diferencia entre el voltaje del electrodo oxidante 14 y del electrodo de combustible 12), y la corriente límite para la transición al proceso de reinicio puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,25 mA/cm² a aproximadamente 5 mA/cm². En el caso de corriente constante, la corriente de descarga puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,25 mA/cm² a aproximadamente 5 mA/cm² y el voltaje límite para la transición al proceso de reinicio puede estar en el intervalo de, aproximadamente, 0,65 V-1,1 V. Opcionalmente, en una modalidad todos los cuerpos de electrodo de combustible 12a-c pueden estar conectados externamente a través de un conmutador, como se ha descrito anteriormente.

Cuando los electrodos son referidos en la presente descripción, debe entenderse que varias estructuras en algunas modalidades pueden funcionar en diferentes formas como uno o más electrodos, en dependencia del modo operacional del dispositivo. Por ejemplo, en algunas modalidades donde el electrodo oxidante es bifuncional como un electrodo de carga, la misma estructura de electrodo se comporta como un electrodo oxidante durante la descarga y como un electrodo de carga durante la carga. Similarmente, en una modalidad donde el electrodo de carga es un electrodo de carga dinámico, todos los cuerpos del electrodo de combustible se comportan como el electrodo de combustible durante la descarga; pero durante la carga uno o más de los cuerpos se comportan como el electrodo de combustible al recibir el combustible electrodepositado y uno o más de los cuerpos se comportan como el electrodo de carga para formar el oxidante (p.ej., el oxígeno), y el electrodo de combustible crece en la medida en que el crecimiento electrodepositado se conecta a más cuerpos. Así, la referencia a un electrodo se define expresamente como, o bien una estructura de electrodo distinta, o como el papel funcional que pueda desempeñar una estructura capaz de funciones de electrodo múltiple durante diferentes modos de operación de la celda (y así la misma estructura multifuncional puede ser considerada que satisface los electrodos múltiples por esa razón).

REIVINDICACIONES

1. Un método para reiniciar una celda electroquímica, la celda electroquímica comprende:
 - un electrodo de combustible que comprende una serie de cuerpos de electrodo permeable ordenados en una relación separada para recibir el combustible metálico electrodepositado;
 - un electrodo oxidante separado del electrodo de combustible;
 - un electrodo de carga;
 - un medio conductor iónico que contacta los electrodos;
 - el electrodo de combustible y el electrodo oxidante están configurados para que, durante la descarga, oxiden al combustible metálico en el electrodo de combustible y reduzcan a un oxidante en el electrodo oxidante para generar una corriente eléctrica de descarga entre ellos para la aplicación a una carga; y
 - el electrodo de combustible y el electrodo de carga están configurados para que durante la recarga, reduzcan a un especie reducible del combustible para electrodepositar el combustible sobre el electrodo de combustible y oxidar una especie oxidable del oxidante mediante la aplicación de una corriente eléctrica de recarga entre ellos desde una fuente de energía;
 - el método comprende:
 - aplicar una corriente eléctrica de inicio desde una fuente de energía a la celda electroquímica, entre el electrodo de combustible y al menos otro electrodo antes mencionado con el electrodo de combustible que funciona como un ánodo y el otro electrodo antes mencionado funciona como un cátodo, de manera que el combustible metálico en el electrodo de combustible se oxide en la especie de combustible reducible; y
 - eliminar la corriente eléctrica de inicio para discontinuar el proceso de reinicio.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la corriente eléctrica de reinicio entre el electrodo de combustible y el otro electrodo antes mencionado proporcionan aproximadamente una diferencia de potencial capaz de oxidar un combustible metálico sobre el electrodo de combustible, y reducir un oxidante en el otro electrodo antes mencionado.
3. El método de la reivindicación 1, más aún comprende determinar si se requiere del proceso de reinicio para la celda electroquímica, antes de aplicar la corriente eléctrica de reinicio desde la fuente de energía.
4. El método de la reivindicación 3, en donde determinar si se requiere el proceso de reinicio para la celda electroquímica comprende uno de:
 - a) detectar una capacidad de carga actual para la celda electroquímica;
 - comparar la capacidad de carga actual con una capacidad de carga inicial; y
 - si la capacidad de carga actual es menor que una capacidad de carga inicial en una cantidad mayor que el umbral, determinar si se requiere de un proceso de reinicio;
 - b) determinar si una cantidad predeterminada de tiempo transcurrido ha tenido lugar desde que la celda electroquímica se descargó por última vez, o desde que la celda electroquímica se reinició por última vez;
 - c) detectar un voltaje actual entre los cuerpos de electrodo permeable;
 - comparar el voltaje actual con un voltaje inicial; y
 - si el voltaje actual es menor que el voltaje inicial en una cantidad mayor que el umbral, determinar si se requiere de un proceso de reinicio; o
 - d) detectar una resistencia actual entre los cuerpos de electrodo permeable;
 - comparar la resistencia actual con una resistencia inicial; y
 - si la resistencia actual es menor que la resistencia inicial en una cantidad mayor que el umbral, determinar si se requiere de ese proceso de reinicio.
5. El método de la reivindicación 3, en donde la determinación de si se requiere del proceso de reinicio para la celda electroquímica comprende:
 - determinar si la celda entra en un régimen de pasivación donde el combustible metálico tiene una incrementada probabilidad de pasivación; y,
 - si la celda entra en el régimen de pasivación, aplicar la corriente eléctrica de reinicio, en donde la corriente eléctrica de reinicio corresponde a la oxidación del combustible metálico en un régimen transpasivo, donde el combustible metálico tiene una disminuida probabilidad de pasivación.
6. El método de la reivindicación 5, que comprende además, antes de aplicar la corriente eléctrica de reinicio, controlar que el voltaje actual y/o la corriente eléctrica de descarga consuma una cantidad de umbral del combustible sin entrar en el régimen de pasivación.
7. El método de la reivindicación 1, en donde el electrodo de carga se selecciona del grupo que consiste de (a) el electrodo oxidante, (b) un tercer electrodo separado del electrodo oxidante, y (c) una porción del electrodo de combustible.

8. Un sistema de celdas electroquímicas que comprende:

una celda electroquímica que comprende:

un electrodo de combustible que comprende una serie de cuerpos de electrodo permeables ordenados en una relación de separación para recibir el combustible metálico electrodepositado;
un electrodo oxidante separado del electrodo de combustible;
un electrodo de carga;
un medio conductor iónico que comunica los electrodos;
un circuito configurado para proporcionar conexiones eléctricas entre los electrodos, un circuito de entrada de energía, y un circuito de salida de energía;
una pluralidad de conmutadores en el circuito, que se configura para selectivamente abrir o cerrar las conexiones eléctricas entre los electrodos, el circuito de entrada de energía, y el circuito de salida de energía;
en donde la celda se configura para generar una corriente eléctrica de descarga mediante la oxidación del combustible metálico sobre los cuerpos de electrodo del electrodo de combustible y la reducción de un oxidante en el electrodo oxidante; y
en donde la relación de separación entre dichos cuerpos de electrodo permeable del electrodo de combustible permiten que se aplique una corriente eléctrica de recarga entre el electrodo de carga y que al menos uno de los cuerpos de ánodo permeable con el electrodo de carga funcione como un ánodo y al menos que un cuerpo de electrodo permeable funcione como un cátodo, de manera que los iones de combustible reducible se reducen y electrodepositan desde el medio conductor iónico como combustible en forma oxidable en al menos un cuerpo de electrodo permeable, de manera que la electrodeposición provoque el crecimiento del combustible entre los cuerpos de electrodo permeable, de manera que el combustible electrodepositado establezca una conexión eléctrica entre los cuerpos de electrodo permeable; y
un controlador configurado para controlar un estado abierto o un estado cerrado de cada pluralidad de conmutadores de la celda electroquímica, en donde el controlador está configurado además para iniciar un proceso de reinicio por:
una operación selectiva de la pluralidad de conmutadores al aplicar una corriente eléctrica de reinicio desde una fuente de energía al circuito de entrada de energía y entre el electrodo de combustible y al menos uno de los otros electrodos antes mencionados, donde el electrodo de combustible funciona como un ánodo y el otro electrodo antes mencionado funciona como un cátodo, de manera que el combustible metálico sobre el electrodo de combustible se oxide a una especie de combustible reducible; y
una operación selectiva de la pluralidad de conmutadores para eliminar la corriente eléctrica de reinicio para discontinuar el proceso de reinicio.

9. El sistema de celdas electroquímicas de la reivindicación 8, en donde el electrodo de carga se selecciona del grupo que consiste de (a) el electrodo oxidante, (b) un tercer electrodo separado del electrodo oxidante, y (c) una porción del electrodo de combustible.

10. El sistema de celdas electroquímicas de la reivindicación 9, en donde el sistema de celdas electroquímicas comprende uno de:

a) el electrodo de carga durante la recarga es un electrodo de carga dinámico que comprende al menos alguno de los cuerpos de electrodo permeable;
b) el electrodo de carga es el electrodo oxidante, y el otro electrodo antes mencionado es además el electrodo oxidante, y en donde el otro electrodo antes mencionado reduce al oxígeno;
c) el electrodo de carga es el tercer electrodo, y el otro electrodo antes mencionado es el electrodo oxidante, y en donde el otro electrodo antes mencionado reduce al oxígeno;
d) el electrodo de carga es el tercer electrodo, y el otro electrodo antes mencionado es además el tercer electrodo, y en donde el otro electrodo antes mencionado reduce al agua en el medio conductor iónico; o
e) el electrodo de carga es el tercer electrodo, y el otro electrodo antes mencionado es además el tercer electrodo, y en donde el otro electrodo antes mencionado reduce al oxígeno disuelto dentro del medio conductor iónico.

11. El sistema de celdas electroquímicas de la reivindicación 8, que comprende además una pluralidad de la celda electroquímica y una segunda pluralidad de conmutadores entre ellos, en donde el controlador se configura además para abrir y/o cerrar selectivamente la segunda pluralidad de conmutadores para aplicar la corriente eléctrica de reinicio desde la fuente de energía a los circuitos de entrada de energía de una o más pluralidades de la celda electroquímica.

12. El sistema de celdas electroquímicas de la reivindicación 11, en donde el controlador se configura además para determinar si se requiere un proceso de reinicio para cada pluralidad de celdas electroquímicas, y si se requiere el proceso de reinicio para al menos algunas de las pluralidades de las celdas electroquímicas, que inician el proceso de reinicio para al menos alguna de la pluralidad de celdas electroquímicas.

- 5
- 13. El método de la reivindicación 1, en donde la fuente de energía que aplica la corriente eléctrica de reinicio está separada de la fuente de energía que aplica la corriente eléctrica de recarga.
 - 14. El sistema de celdas electroquímicas de la reivindicación 8, en donde la fuente de energía que aplica la corriente eléctrica de reinicio está separada de la fuente de energía para aplicar la corriente eléctrica de recarga.
 - 15. El sistema de celdas electroquímicas de la reivindicación 8, en donde la fuente de energía que aplica la corriente eléctrica de reinicio es otra celda electroquímica dentro del sistema de celdas electroquímicas.

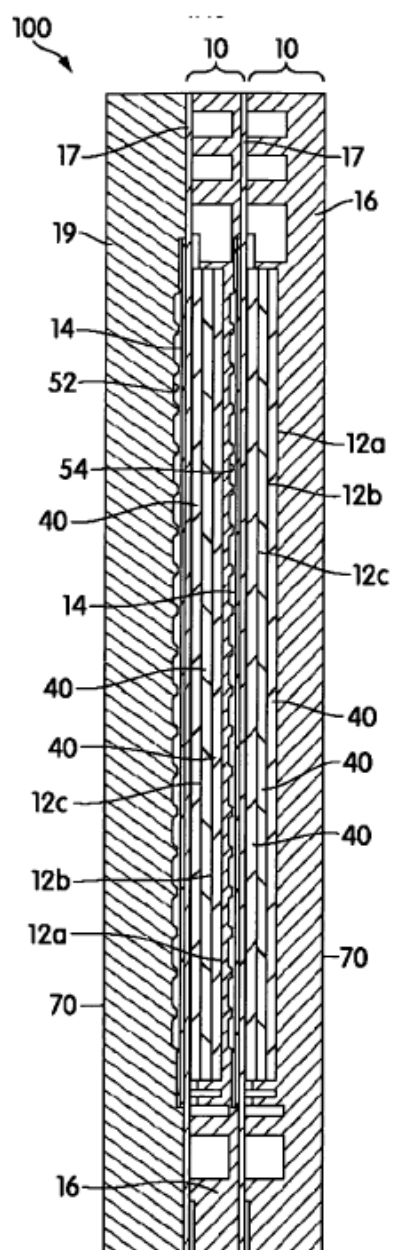


FIG. 1

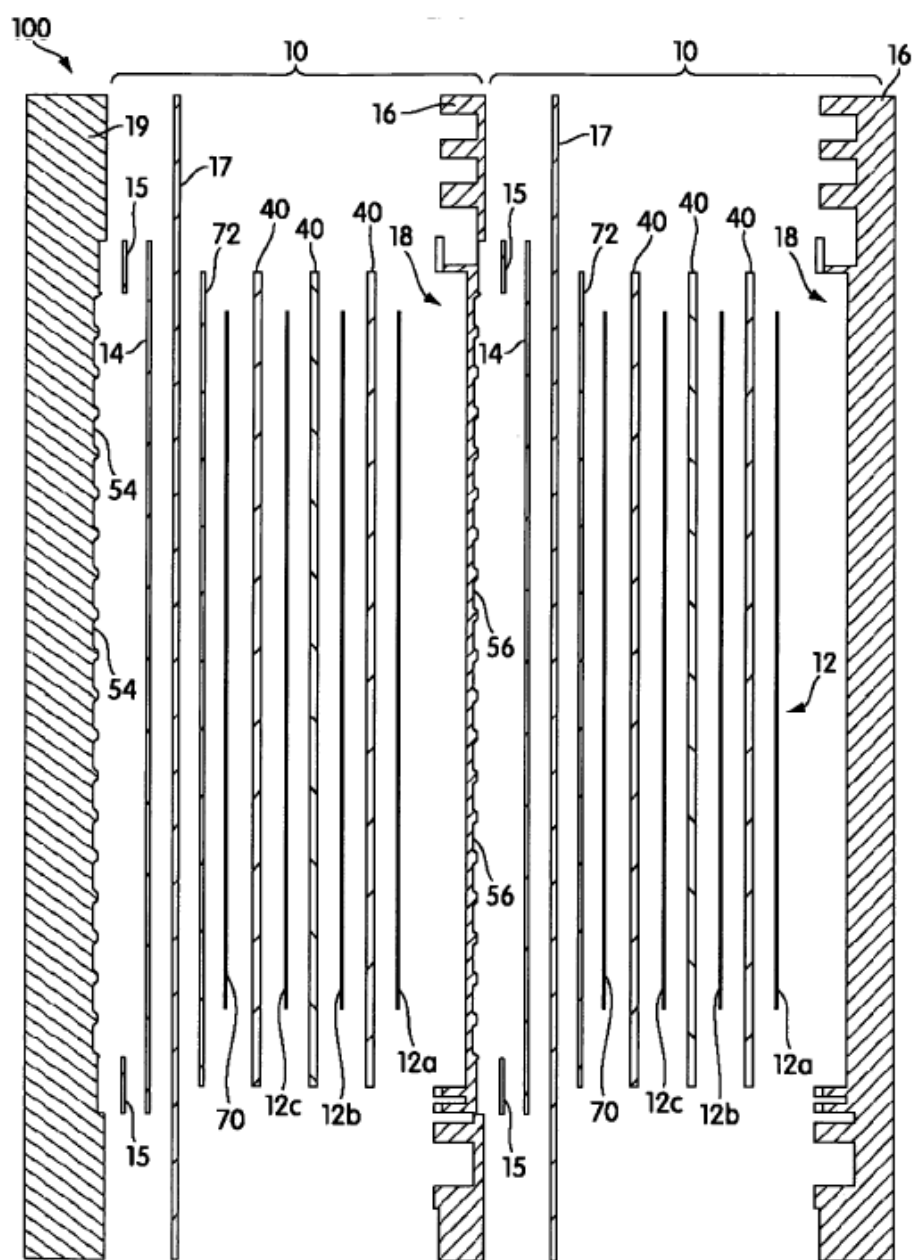


FIG. 2

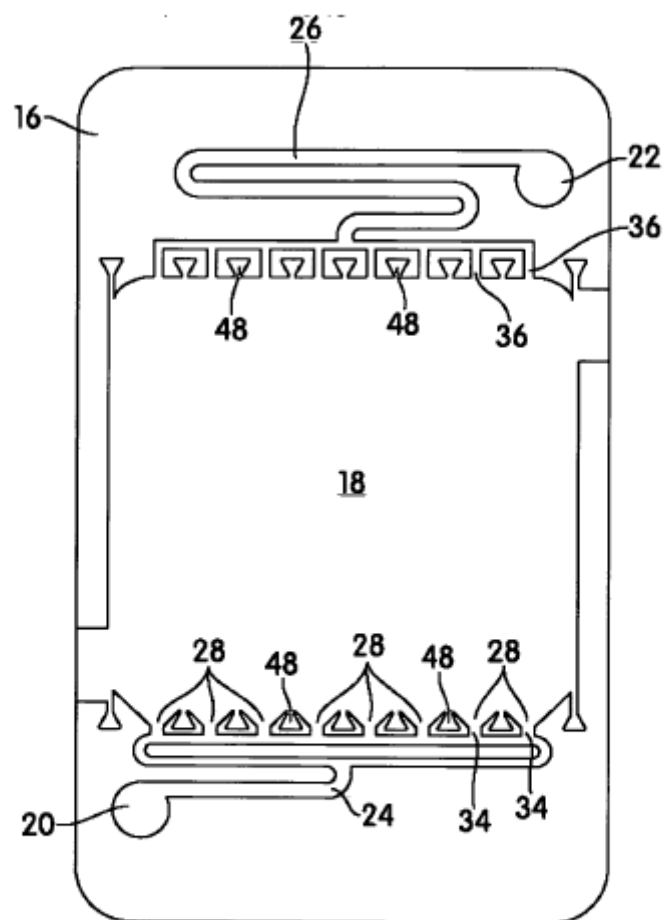


FIG. 3

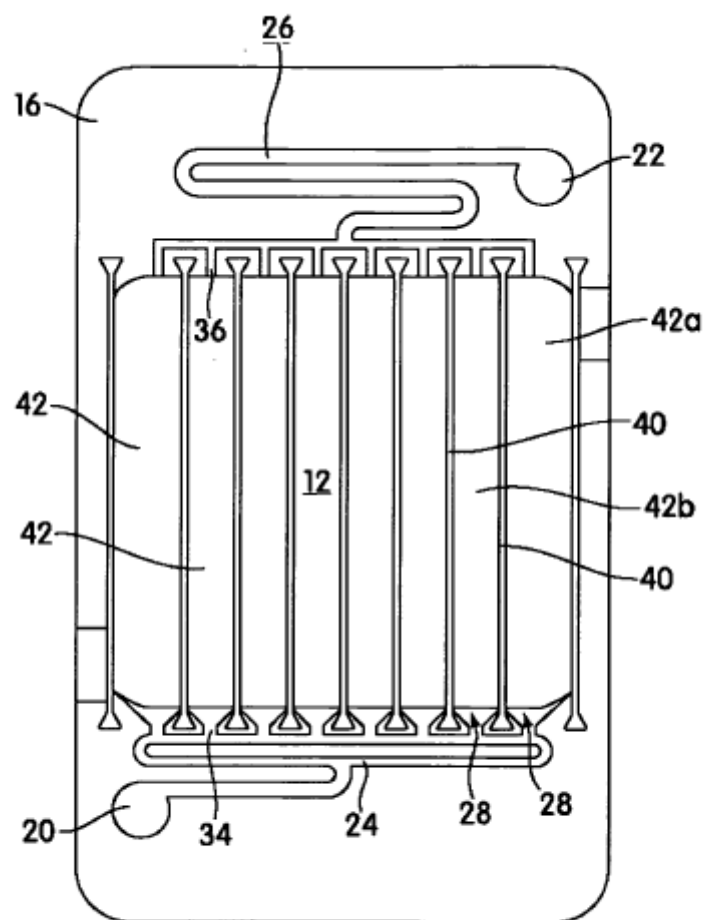
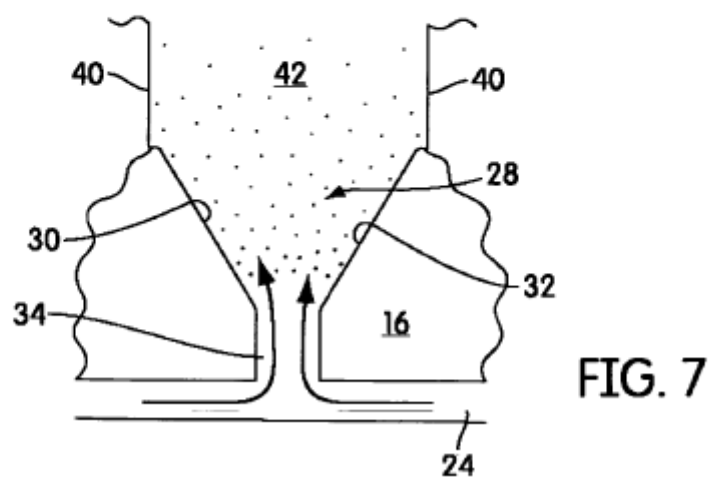
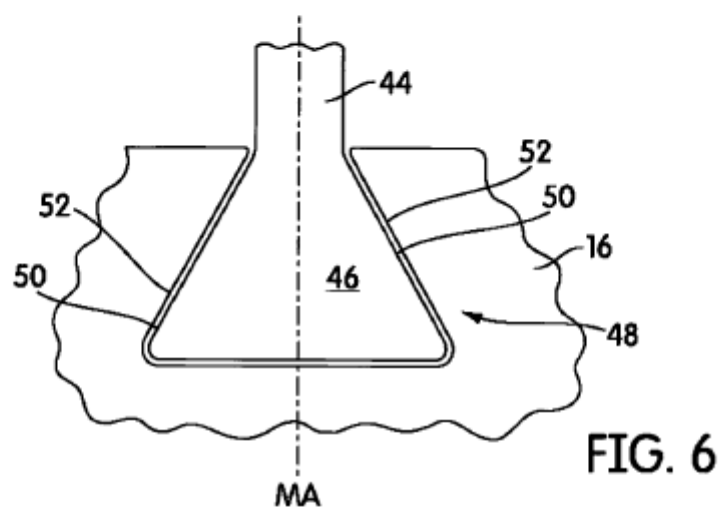
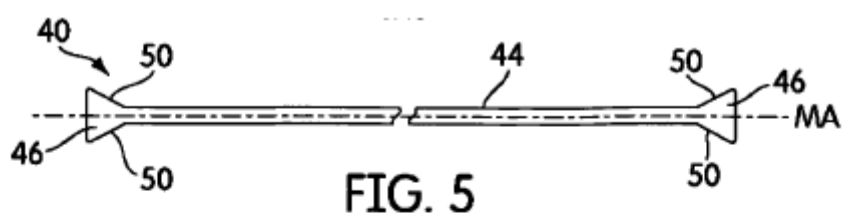


FIG. 4



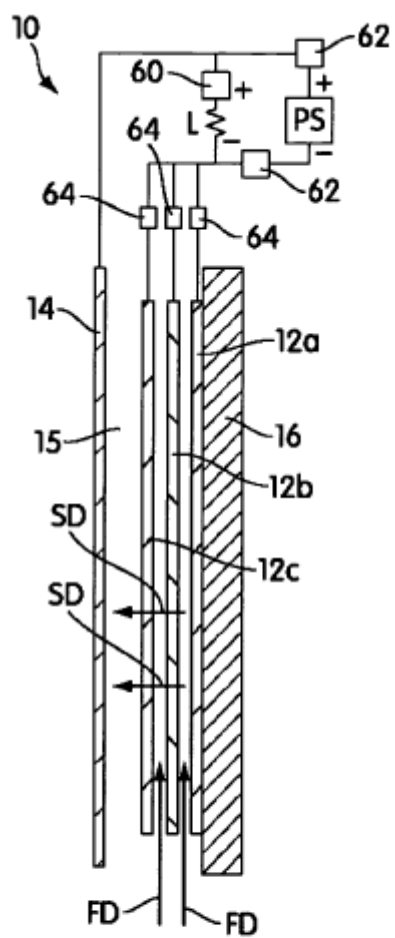


FIG. 8

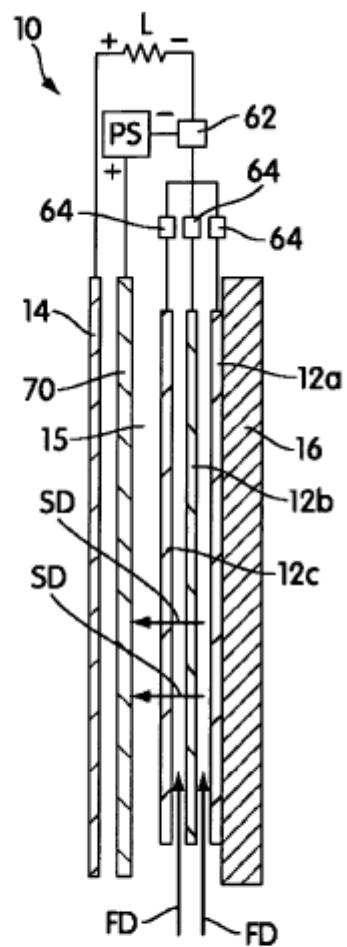


FIG. 9

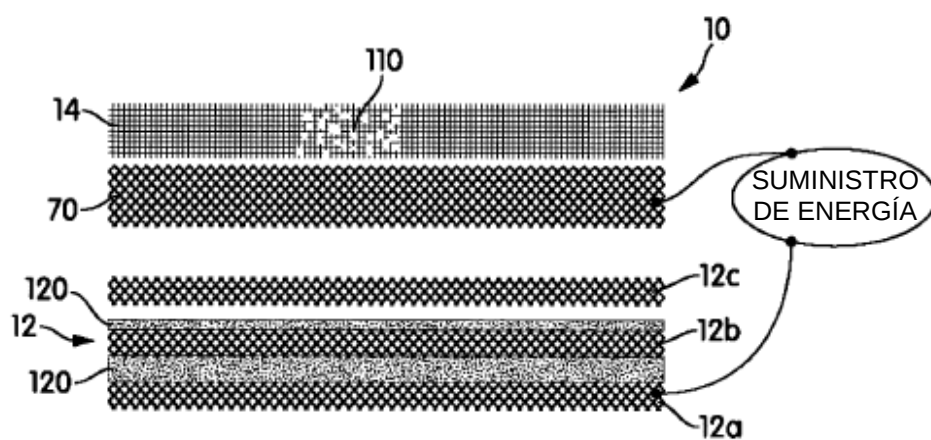


FIG. 10

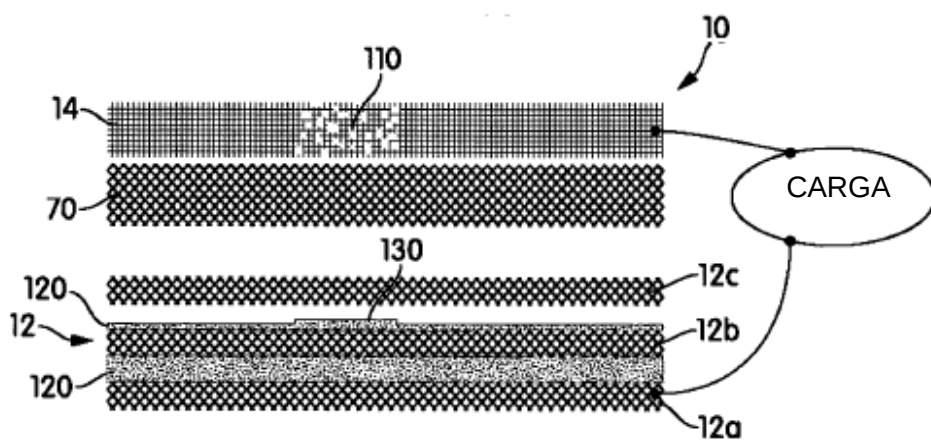


FIG. 11

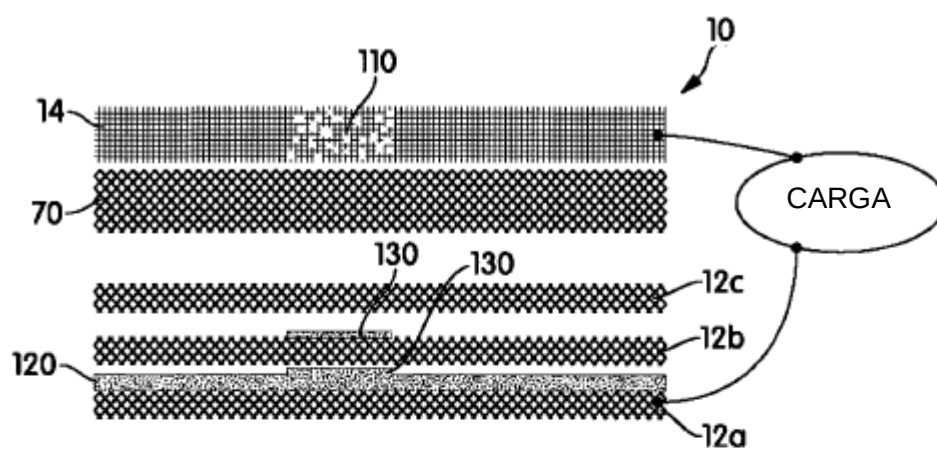


FIG. 12

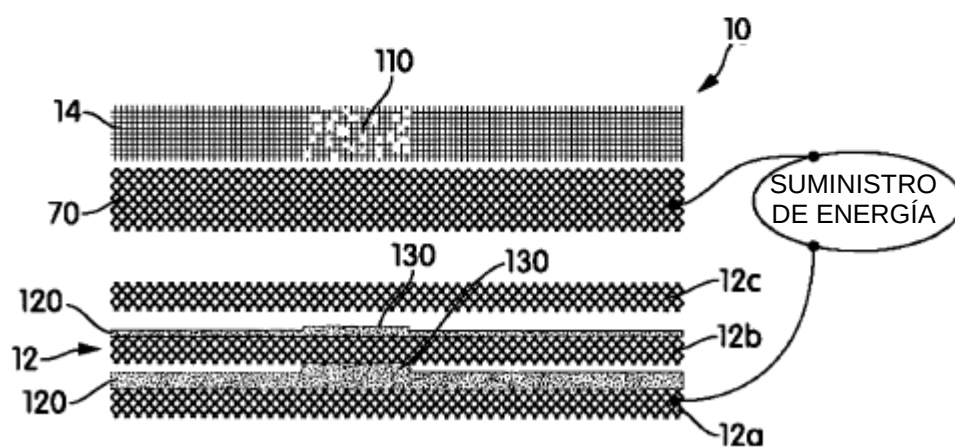


FIG. 13

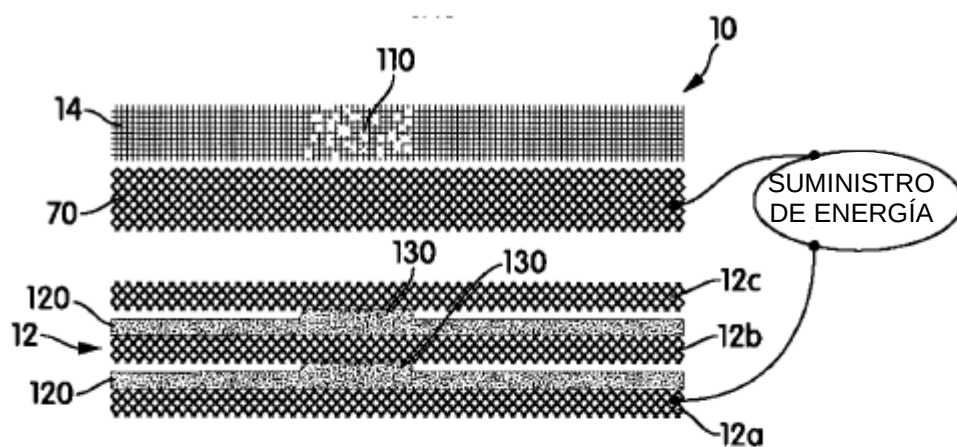


FIG. 14

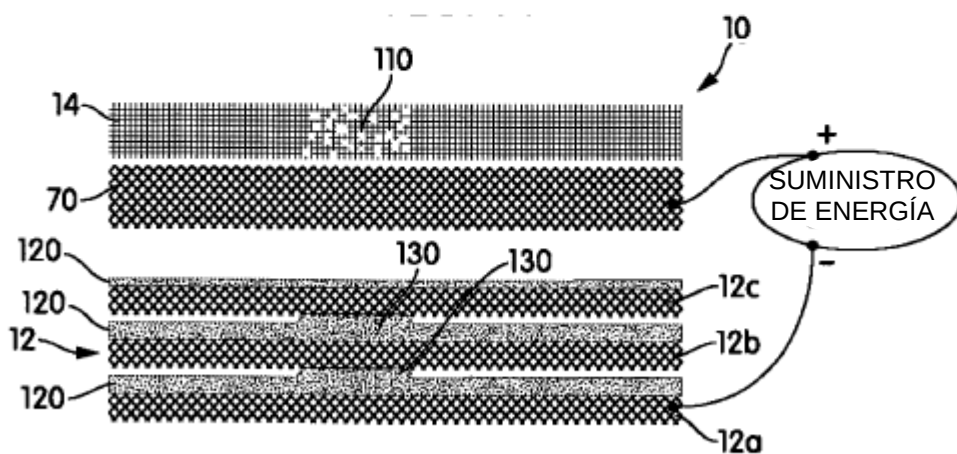


FIG. 15

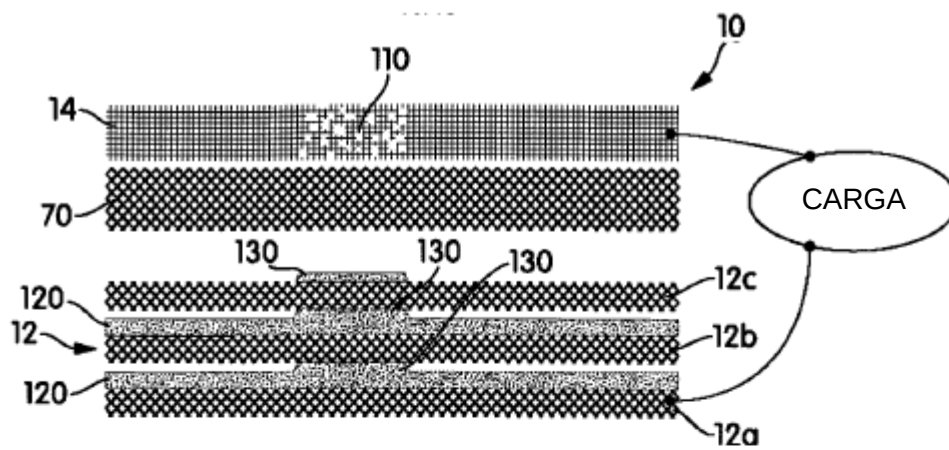


FIG. 16

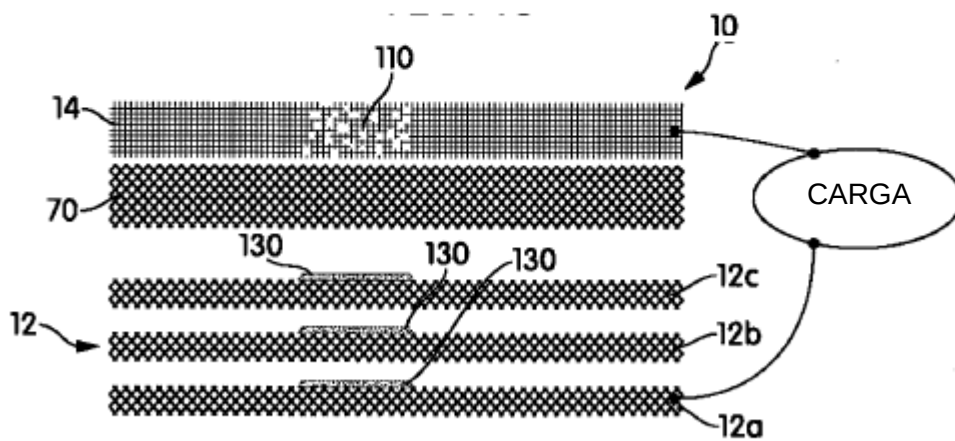


FIG. 17

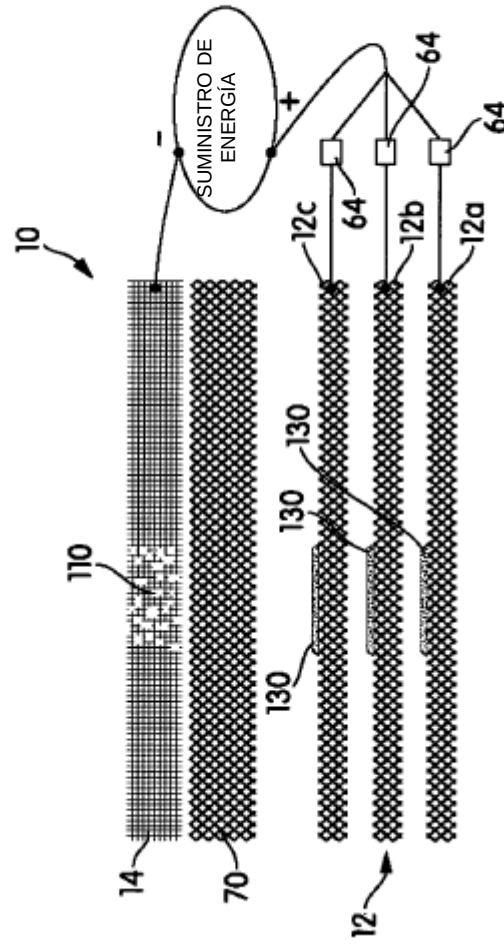


FIG. 18

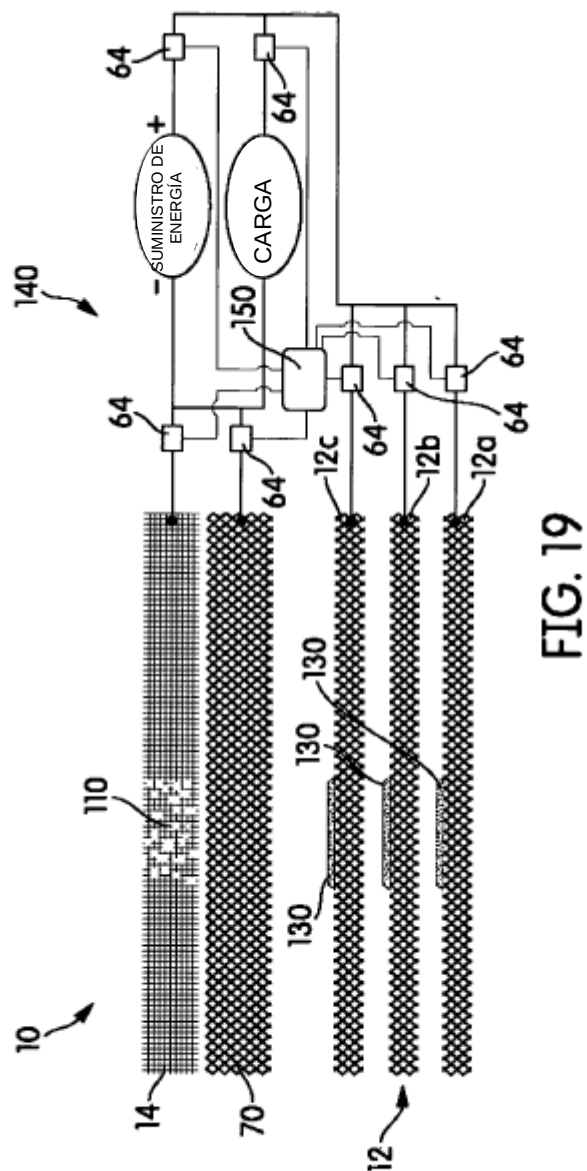


FIG. 19

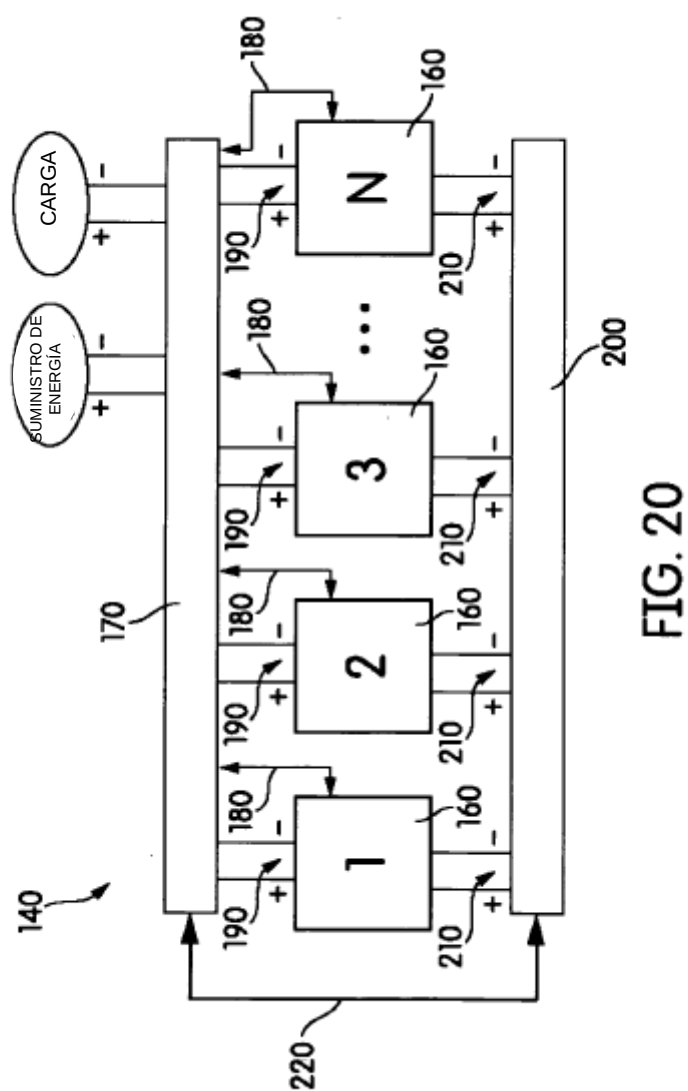


FIG. 20