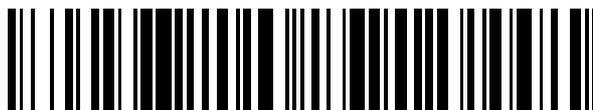


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 061**

51 Int. Cl.:

H01M 4/00 (2006.01)

H01M 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2007 E 07874131 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 2122719**

54 Título: **Flujo en microhuecos a través de dispositivos electroquímicos con superficies reactivas de autoajuste**

30 Prioridad:

14.11.2006 US 859036 P

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

02.03.2016

73 Titular/es:

**CLARKE, RICHARD (100.0%)
74 Muth Drive
Orinda, CA 94563, US**

72 Inventor/es:

CLARKE, RICHARD

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 562 061 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

Flujo en microhuecos a través de dispositivos electroquímicos con superficies reactivas de autoajuste

5 **Campo de la invención**

El campo de la invención son los dispositivos electroquímicos y métodos para ellos.

10 **Antecedentes de la invención**

10 Se usan ampliamente numerosos procesos electroquímicos, y los ejemplos incluyen baterías de almacenamiento eléctrico, producción de materias primas básicas (por ejemplo, aluminio, cloro, sosa cáustica, titanio, hidrógeno, etc.). Más recientemente, los dispositivos electroquímicos se han usado también en dispositivos médicos para supervisar azúcar en sangre, drogas, o ayudar a analizar el ADN. De esta manera, y dependiendo del tipo de uso, 15 los dispositivos electroquímicos pueden variar considerablemente de tamaño y diseño global.

Notablemente, a pesar de la enorme variedad de dispositivos electroquímicos, los electrodos y sus configuraciones permanecen sustancialmente iguales. Entre otros factores, la tendencia común en los procesos electroquímicos y el procesamiento es que tienen lugar por el movimiento de iones o especies cargadas electrónicamente en un 20 electrolito. Otra característica común es el uso de electrodos donde los electrones se transfieren hacia dentro y hacia fuera del electrolito, que puede ser un líquido, una sal fundida, o incluso una solución gelificada o sólida. Durante una reacción electroquímica, debe observarse que los electrones, los portadores de carga, se mueven a través de los electrodos a la velocidad de la luz, mientras que los iones, los portadores de electrones a través del electrolito, se mueven a velocidades mucho menores, milímetros por segundo como mucho. En consecuencia, la velocidad de 25 reacción se controla predominantemente por la capacidad de los iones de participar en las reacciones en la interfaz electrodo/electrolito. Por lo tanto, la disponibilidad de la superficie y la concentración de las especies reactivas en esas superficies tienen una importancia fundamental. Los parámetros que gobiernan las velocidades de reacción en las interfaces del electrodo incluyen la velocidad a la que los reactantes alcanzan el electrodo, y la velocidad a la cual los productos se difunden de vuelta a la masa del electrolito. Estos parámetros están compuestos 30 adicionalmente por factores de concentración de reactantes, productos, y moléculas de soluto que pueden ralentizar la velocidad a la cual los reactantes entran en contacto con el electrodo antes de que tenga lugar la reacción de transferencia de electrones rápida.

La capa de electrolito inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo generalmente se conoce como la capa de difusión de Nernst, y se supone que esta capa se mezcla consigo misma, y la masa de la solución se somete a la ley de difusión de Fick. Muchas ecuaciones diferentes están basadas en estas consideraciones y se han empleado para explicar la cinética y las velocidades de reacción para diversas situaciones. En concreto, se acepta de forma general que la dispersión de la capa de difusión de Nernst mediante flujo de cizalla o turbulento aumentará las 35 velocidades de reacción. En la práctica común, y para la mayoría de reacciones electroquímicas, esta teoría sigue siendo cierta.

Las velocidades de reacción en la mayoría de reacciones electroquímicas convencionales (por ejemplo, electrosíntesis, electrolizadores a gran escala para bobinado metálico, esterilización de agua, baterías, células de combustible, etc.) están controladas normalmente por la corriente, y están limitadas por la transferencia de masa. 45 Por lo tanto, muchos electroquímicos e ingenieros intentan mejorar la cinética de la reacción electroquímica aumentando el caudal del fluido que pasa sobre una superficie de electrodo para aumentar de esta manera la tensión de cizalla que se cree que aumenta la transferencia de masa por mezclado. Esto a menudo se consigue por bombeo o agitación, haciendo oscilar el electrolito o girando los electrodos para dispersar el electrolito en la interfaz del electrodo. Estas técnicas ayudan al menos en algún grado a retirar o desplazar los productos de la reacción y moléculas de disolvente de la superficie de reacción permitiendo un mayor acceso a los iones de reactante. Como 50 alternativa o adicionalmente, el área de la superficie del electrodo puede aumentar. Sin embargo, sigue habiendo numerosas dificultades. Entre otras cosas, surgirán menores retornos a medida que disminuyen las concentraciones de reactante, y el aumento del tamaño de los electrodos alcanzará bastante pronto los límites prácticos.

Para analizar con más detalle las características de flujo en el electrodo para resolver los problemas asociados con los grandes electrodos y las propiedades de flujo en la superficie del electrodo, los electroquímicos e ingenieros químicos históricamente han supuesto que el tratamiento teórico del flujo en las tuberías mediante análisis con números adimensionales es suficiente para caracterizar las condiciones encontradas en la mayoría de 55 electrolizadores. Las capas de límite que impiden las reacciones de transferencia de electrones, conocidas como la capa de difusión de Nernst, pueden reducirse creando flujo turbulento. Las eficiencias se expresan como números de Reynolds mayores de 3000 para describir el flujo turbulento, y por debajo de 2000 para el flujo laminar, considerándose de 2000 a 3000 como flujo crítico o transitorio. Sin embargo, cuando los huecos entre las células son menores de 1 mm, el modelo falla puesto que las capas de límite colapsan unas sobre otras y el flujo equivalente a una célula alimentada por gravedad, con solo decenas de cm de columna de carga, produciría una 60 superficie de la capa límite fina bien mezclada por flujo laminar únicamente.

Los modelos usados para calcular y estudiar la reacción y la cinética del electrolito se denominan fenómenos de transporte de masa. Para simplificar la matemática de los fenómenos hidrodinámicos o de transporte de masas, se usan números adimensionales (por ejemplo, el número de Reynolds, el número de Schmidt, etc.) o relaciones de parámetros que describen numéricamente las propiedades físicas de una solución sin unidades. Por ejemplo, el número de Reynolds es $\rho v d / \mu$ donde ρ es la densidad, v es la velocidad lineal, d es el diámetro de una tubería, y μ es la viscosidad cinemática. Este modelado matemático artificial a menudo funciona bastante bien en ciertos sistemas, aunque falla cuando el tamaño del hueco entre las paredes del sistema, d , se hace tan pequeño que el flujo turbulento se restringe y el flujo laminar es predominante.

Por lo tanto, aunque se conocen en la técnica numerosas configuraciones y métodos de dispositivos electroquímicos, todos o casi todos ellos sufren de una o más desventajas, especialmente cuando el hueco de las células es relativamente pequeño. En consecuencia, hay aún una necesidad de proporcionar una composición mejorada y métodos para mejorar la resistencia al desgaste en tales productos.

El documento WO00/35039 A1 da a conocer dispositivos eléctricos con ánodos y cátodos en los que se usa un aislante móvil entre las células electroquímicas para variar la conductancia de las células. El documento US4372823 da a conocer una batería alcalina secundaria de cinc, en la que el crecimiento de dendritas y la deformación del ánodo se reducen mediante el uso de diversos aditivos inorgánicos y cinc microcristalino en una matriz de cinc. El documento US 4288758 da a conocer una estructura de electrodo para láseres de gas que tienen un cátodo segmentado opuesto a un ánodo de láser. El documento GB 1387930 da a conocer una célula electroquímica que tiene un electrodo de gas, y el documento US 66773571 B1 da a conocer un dispositivo de electrometalizado en el que se usa una pluralidad de segmentos de ánodo para asegurar un chapado metálico uniforme a través de la superficie de una capa de siembra.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a dispositivos y métodos para reactores electroquímicos en los que un electrolito se alimenta a través de una trayectoria de flujo que está configurada para permitir el flujo laminar del electrolito en la trayectoria de flujo. En tales dispositivos y métodos, el electrolito está en contacto con un electrodo segmentado, en el que al menos parte de los segmentos están acoplados eléctricamente a un dispositivo de control de corriente. Más preferentemente, los dispositivos de control de corriente están configurados de manera que la corriente puede suministrarse al electrolito en posiciones predeterminadas en una manera controlada.

En un aspecto de la materia objeto inventiva, un dispositivo electroquímico incluye un conducto de electrolito que está configurado de manera que sustancialmente todo un electrolito que fluye a través de un conducto tiene un flujo laminar, e incluye además un electrodo segmentado en contacto con el electrolito, en el que al menos dos de los segmentos están acoplados electrónicamente a al menos dos dispositivos de control de corriente respectivos. Más normalmente, el conducto está configurado como un conducto lineal que tiene una longitud y una profundidad, en el que la relación de longitud a profundidad es de al menos 10, y los dispositivos de control de corriente son un diodo, un transistor y/o un circuito integrado. Además, se prefiere que los dispositivos de control de corriente estén dispuestos entre una superficie del electrodo y una barra colectora, y donde se desee, los dispositivos de control de corriente están acoplados electrónicamente entre sí para proporcionar una polarización de proximidad.

Por lo tanto, debe apreciarse que el electrodo está configurado para permitir el control de la corriente a diferentes partes de la trayectoria del flujo. Aún más, se contempla que el electrodo segmentado puede estar configurado como un electrodo compuesto, de manera que uno de los segmentos funciona como un cátodo y otro segmento funciona como un ánodo. Los dispositivos contemplados pueden comprender además al menos uno de un transistor, un circuito integrado y un microprocesador, acoplados para controlar al menos uno de tensión y corriente en al menos dos de los segmentos. Además, puede estar incluido un separador, que está configurado para definir al menos parte del conducto del electrolito. En tales dispositivos, puede estar incluido un segundo conducto de electrolito, que está configurado de manera que sustancialmente todo un segundo electrolito que fluye a través del segundo conducto tiene un flujo laminar, y un segundo electrodo segmentado en contacto con el segundo electrolito, en el que al menos dos de los elementos del segundo electrodo segmentado están acoplados electrónicamente a al menos dos de los respectivos segundos dispositivos de control de corriente. En consecuencia, los dispositivos de acuerdo con la materia objeto inventiva pueden configurarse como una batería primaria, una batería secundaria, una célula de combustible o un reactor electroquímico.

En otro aspecto de la materia objeto inventiva, se contempla un método de operación de un dispositivo electroquímico en el que (1) un electrolito que tiene un primer estado de oxidación se bombea a lo largo de una trayectoria de flujo, de manera que sustancialmente todo el electrolito tiene un flujo laminar en la trayectoria de flujo, y en el que (2) el primer estado de oxidación del electrolito se cambia a un segundo estado de oxidación en un electrodo segmentado, de manera que sustancialmente todo el electrolito tiene el segundo estado de oxidación en una localización aguas abajo de la trayectoria de flujo. En tales métodos, al menos dos de los segmentos del electrodo están acoplados electrónicamente a al menos dos dispositivos de control de corriente respectivos (por ejemplo, diodo, transistor, circuito integrado, etc.), que preferentemente están dispuestos entre una superficie del

electrodo y una barra colectora.

En un aspecto adicional más de la materia objeto inventiva, un método de fabricación de un reactor electroquímico que tiene un primer depósito de electrolito con un primer electrolito en un primer estado de oxidación, un segundo depósito de electrolito con el primer electrolito en un segundo estado de oxidación, y una célula electrolítica que tiene un ánodo, un cátodo y un separador entre el ánodo y el cátodo, en el que la célula tiene una trayectoria de flujo que acopla de forma fluida el primer y segundo depósitos de electrolito, y en el que la trayectoria de flujo permite que el primer electrolito entre en contacto con el ánodo, comprenderá las etapas de (1) formar una longitud de la trayectoria de flujo de manera que sustancialmente todo el primer electrolito tiene un flujo laminar, y (2) formar el ánodo de manera que se permita el cambio del estado de oxidación de sustancialmente todo el primer electrolito del primer al segundo estado de oxidación tras atravesar la longitud de la trayectoria de flujo.

Más preferentemente, la etapa de formar el ánodo comprende una etapa de segmentar el ánodo en una pluralidad de segmentos, y acoplar al menos dos de los segmentos a al menos dos dispositivos de control de corriente respectivos (por ejemplo, diodo, transistor, circuito integrado, etc.), y la etapa de formar la longitud de la trayectoria de flujo comprende formar un circuito lineal que tiene una longitud y una profundidad, en el que la relación de longitud a profundidad es de al menos 10.

Diversos objetos, características, aspectos y ventajas de la presente invención resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención, junto con el dibujo adjunto.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 es un gráfico que representa características de polarización ejemplares de una célula de combustible con electrodos convencionales.

La Figura 2 es un gráfico que representa curvas de salida de potencia ejemplares con el tiempo para diversas baterías primarias conocidas con electrodos convencionales.

La Figura 3 es una configuración ejemplar de un electrodo segmentado y un conducto de electrolito de acuerdo con la materia objeto inventiva.

La Figura 4 es una configuración ejemplar de otro electrodo segmentado y un conducto de electrolito de acuerdo con la materia objeto inventiva.

La Figura 5 es una configuración ejemplar de un electrodo segmentado bipolar y un conducto de electrolito de acuerdo con la materia objeto inventiva.

La Figura 6 es una configuración ejemplar de otro electrodo segmentado bipolar y un conducto de electrolito de acuerdo con la materia objeto inventiva.

Descripción detallada

El inventor ha descubierto que numerosos dispositivos electroquímicos pueden configurarse de una manera sencilla y eficaz en la cual los problemas conocidos hasta ahora asociados con los fenómenos de transporte de masas se eliminan sustancialmente. Los dispositivos y métodos contemplados proporcionarán una cinética de reacción sustancialmente mejorada y un rendimiento "bueno hasta el último momento" de las células de potencia.

Por lo tanto, en un aspecto de la materia objeto inventiva, los reactores electroquímicos usan trayectorias de electrolito altamente restringidas en las cuales las capas límite de flujo laminar en las paredes del electrodo empiezan a tocarse entre sí y permiten una mezcla perfecta en una única capa de límite en flujo laminar. Visto desde una perspectiva diferente, se contemplan configuraciones y métodos en los que las películas de electrolito se mueven a través de un reactor electroquímico. Por lo tanto, y entre otras configuraciones, se contempla particularmente un reactor de una pasada en el cual la velocidad de reacción y la conclusión de la reacción están controladas por el caudal de electrolito y el flujo eléctrico.

Por ejemplo, se contempla una batería de flujo redox en la cual la energía eléctrica se almacena en el electrolito (por ejemplo, usando reactivos redox M^2/M^{x+1}). En tales casos, el electrolito de flujo se descarga o se carga durante su paso a través de un canal estrecho donde el electrolito que fluye produce potencia según la demanda. Por lo tanto, debe apreciarse que sustancialmente todos los reactivos redox en el electrolito (es decir, al menos un 85 %, más normalmente al menos un 90 %, lo más normalmente un 95 %) se consumen en una única pasada a través del canal durante la descarga, y en la inversión de corriente y flujo, sustancialmente todo el electrolito se emitirá desde el mismo canal en forma totalmente cargada durante el proceso de carga.

A medida que las especies reactivas se agotan durante la travesía a través de la célula, o se recargan completamente dependiendo de la dirección de flujo y la polaridad de los electrodos, la concentración de reactivos

cambiará rápidamente a lo largo de la trayectoria del canal. De esta manera, un contacto eléctrico común gastaría corriente en el extremo agotado donde la reducción de la densidad de corriente sería una gran ventaja para evitar la polarización. Para evitar tal problema, se contemplan diodos u otros implementos de control para controlar la densidad de corriente y evitar reacciones antieconómicas. Como alternativa, los contactos eléctricos podrían segmentarse y podrían aplicarse corrientes de disminución a los segmentos aguas abajo de una manera controlada electrónicamente. Por lo tanto, para aumentar la eficiencia en los dispositivos contemplados en este documento, los electrodos se segmentan y separan preferentemente del colector de corriente con diodos u otros elementos de control de flujo eléctrico (preferentemente direccionales). Entre otras ventajas asociadas con el uso de diodos (u otros dispositivos de control de flujo), debería reconocerse que en los lugares en los que electrolito ya está agotado, el electrolito ya no es más un resistor sino que en lugar de ello un circuito abierto. Por otro lado, cuando los electrolitos están en funcionamiento, los diodos se conectarán y permitirán que la corriente pase al colector de corriente. De esta manera, debe apreciarse que los diodos aíslan la parte delantera del reactor donde la tensión y la corriente son altas (cuando el electrolito es reciente) del extremo del reactor donde la tensión y la corriente son bajas (el electrolito está agotado). Con bajas velocidades de bombeo, solo la parte delantera del reactor está convirtiendo energía y la parte trasera está aislada del circuito eléctrico. Tal disposición evita ventajosamente que el electrolito agotado actúe como un resistor. Tras las altas velocidades de bombeo, el frente de reactante agotado se mueve hacia la parte trasera del reactor y se conectan más secciones de electrodo del reactor.

En consecuencia, las células de combustible y las baterías de flujo se pueden hacer funcionar ahora cerca de la utilización completa de los electrolitos/reactantes redox sin añadir la resistencia de las soluciones agotadas, que de lo contrario generarían calor en el sistema. Además, debe observarse que las baterías de flujo que usan configuraciones y electrodos de acuerdo con la materia objeto inventiva pueden hacerse funcionar ahora según demanda y/o en un modo de regulación, de manera que la cantidad de energía liberada por la célula se convierte en una función de caudal másico de la solución no agotada enviada a la célula y elimina por tanto la necesidad de un control electrónico complicado por modulación de la anchura de pulso. Debe observarse particularmente que los dispositivos y métodos de acuerdo con la materia objeto inventiva tienen ventajas significativas. Entre otras cosas, la potencia será constante puesto que el estado de carga del combustible es una constante, ya que no se dirige desde un reactor de tipo tanque agitado y, por lo tanto, no está sometido a concentraciones en disminución. La Figura 1 muestra una curva de polarización hipotética ejemplar de una célula de combustible que tiene una configuración convencional. Cuanta más potencia se extrae del sistema, la tensión de salida aumenta debido a la impedancia de la migración de iones reactantes por la migración de iones de producto en la difusión posterior. Análogamente, la Figura 2 muestra la salida de potencia de baterías primarias que se están descargando. Previamente, a medida que se descargan las baterías o células de una batería, la tensión cae y la corriente disminuye, representado como tensión en este caso, a medida que se agotan los reactantes. La brusca disminución al comienzo de la descarga representa la pérdida o dilución de reactantes en la interfaz cuando transcurre la reacción y el establecimiento de la capa de difusión de Nernst en el límite del electrolito del electrodo. Esto puede ralentizarse aumentando el mezclado de la masa del electrolito en una célula redox, que se ha observado experimentalmente con numerosas reacciones de tipo redox. La posterior disminución más lenta durante la descarga de la batería se debe a la disminución de la concentración de los reactantes disponibles para soportar la descarga.

Esta disminución en el rendimiento con el tiempo se observa en la mayoría de baterías y sistemas de célula de combustible y presenta un problema para el usuario y el operario del dispositivo. Las velocidades de descarga a menudo se ajustan para minimizar estos efectos. Para usuarios de potencia eléctrica, compañías eléctricas, vehículos y operarios de dispositivos electrónicos, es deseable un rendimiento constante hasta que la batería se ha descargado completamente, pero en pocas ocasiones se consigue. Por ejemplo, se requiere que un vehículo accionado por motor de combustión use su combustible basándose en "bueno hasta el último momento". Sin embargo, ese no es el caso para un vehículo típico accionado por baterías que usa una tecnología de batería convencional, en el que cuando la batería pierde intensidad es un verdadero problema. Incluso cuando se emplean las baterías de flujo redox, no se consigue el rendimiento en una sola pasada. Sin embargo, cuando se emplea una trayectoria de flujo larga y delgada, puede obtenerse una batería líquida con una verdadera pasada única.

En las células de combustible, la capacidad de consumir todo el combustible es muy importante. Por ejemplo, cuando el electrodo sale fuera del combustible a una densidad de corriente que es demasiado alta, las áreas del electrodo se convertirán en resistores o, lo que es peor, iniciarán la operación con reacciones alternativas. En algunos casos, las células incluso invertirán la polaridad cuando el combustible se agota en una pila de células, lo que finalmente produciría un daño en los electrodos. Ocurre otro problema cuando un consumo incompleto del combustible ocurre debido a la operación subóptima para evitar el agotamiento de combustible. De esta manera, la capacidad de ajustar las condiciones en una célula es una gran ventaja, en lugar de depender de la generación de condiciones de alta transferencia de masa y las altas pérdidas de bombeo mecánico asociadas con estas estrategias. Existe el problema inverso con la carga de baterías secundarias. Una batería totalmente descargada generalmente aceptará una velocidad de carga mucho mayor que los reactantes agotados a su concentración máxima. De esta manera, cuando una batería se cierra a un estado totalmente cargado, las velocidades de carga alta promueven una reacción secundaria indeseada, tal como desprendimiento de gas.

A diferencia de esto, el inventor implementó cambios significativos en la geometría y funcionalidad de los dispositivos electroquímicos para cambiar de esta manera el modo de operación de un dispositivo de una única

pasada verdadera. Por ejemplo, en una versión de los dispositivos y métodos contemplados, se usan grandes canales estrechos para el paso del electrolito. Al hacer esto, se elimina el flujo turbulento en el electrolito. Lo que es más, se alimenta electrolito reciente en una base de una pasada a los electrodos, y el electrolito se consume completamente o se usa sustancialmente para generar especies activas durante la pasada única a través de la célula.

En una configuración ejemplar de un dispositivo de "bueno hasta el último momento", en los electrolitos reciente y agotado están contenidos en recipientes diferentes. Durante la carga de la célula, el electrolito agotado se alimenta a los canales, durante la descarga el flujo se invierte, junto con la dirección de la carga eléctrica, usando condiciones de una sola pasada. En tales configuraciones y métodos, el dispositivo está funcionando a su rendimiento máximo en todas las circunstancias. Se obtiene un beneficio adicional mediante la velocidad a la cual el electrolito se alimenta al canal cuando la velocidad aumenta la energía de la descarga (útil para la aceleración) o de la carga (útil para el frenado). Las ventajas de tal concepto son fácilmente evidentes en el caso de una batería en vehículos híbridos. La capacidad de aplicar potencia máxima para aceleración y de adsorber potencia durante el frenado puede proporcionarse en cualquier punto en el ciclo. Igualmente, esta capacidad es de gran importancia en el acondicionamiento de potencia en grandes instalaciones.

En la ilustración esquemática de la Figura 3 se representa una configuración típica para una célula sencilla en la cual la célula 300 tiene un primer y segundo canales de flujo de electrolito 310 y 320 que están separados por el separador 330. Las flechas indican el flujo del electrolito, y el frente de electrolito agotado/reciente 302 se indica como una línea curva. El electrolito en el canal 310 está en contacto con los elementos de la superficie del electrodo 340, que a su vez están en contacto eléctrico con elementos de control de flujo 342, respectivamente. Los elementos de control de flujo 342 se acoplan entonces a la barra colectora 350. En el lado opuesto de la célula, el electrolito en el canal 320 está en contacto con los elementos de la superficie del electrodo 360, que a su vez están en contacto eléctrico con los elementos de control de flujo 362 respectivos, que después se acoplan a la barra colectora 370. Tales realizaciones proporcionan una configuración conceptualmente muy simple que no requiere un sistema de control complicado, puesto que los diodos son dispositivos de control pasivo que permiten el flujo de electrones solo en una dirección. Por supuesto, debe observarse que es necesario que los diodos de ánodo y cátodo apunten en la misma dirección para permitir un funcionamiento apropiado.

Debe reconocerse además que el sistema anterior puede cambiarse fácilmente por adición a un único electrodo de segmentos de electrodo y diodos adicionales acoplados al mismo, esta vez con los diodos adicionales apuntando en la dirección opuesta, de manera que el electrodo pueda cambiarse del modo reducción al modo de oxidación simplemente desconectando el circuito de reducción y conectando el circuito de oxidación, e invirtiendo el flujo del electrolito. Cuando el dispositivo es una batería secundaria, el modo de carga/descarga puede intercambiarse instantáneamente junto con la inversión del flujo del electrolito. En tales configuraciones, puede emplearse una batería secundaria en un vehículo eléctrico donde la batería puede actuar como la carga o cortocircuitarse para ralentizar el vehículo, y en el que la energía del cortocircuito puede devolverse al tanque de electrolito no utilizado. Una de estas configuraciones ejemplares se ilustra esquemáticamente en la **Figura 4**. En este caso, una célula de batería secundaria 400 tiene un primer y segundo canales de flujo de electrolito 410 y 420 que están separados por un separador 430. Como en el caso anterior, las flechas indican el flujo del electrolito y 402 denota el frente de electrolito reciente/agotado. Sin embargo, debe observarse que la dirección de flujo en una célula de este tipo puede invertirse. El electrolito en el canal 410 está en contacto con los primeros elementos de la superficie del electrodo 440, que a su vez están en contacto eléctrico con los primeros elementos de control de flujo 442, respectivamente. El electrolito en el canal 410 también está en contacto con los segundos elementos de la superficie del electrodo 444, que a su vez están en contacto eléctrico con los segundos elementos de control de flujo 446, respectivamente. Los primeros elementos de control de flujo 442 se acoplan entonces con la primera barra colectora (carga) 450A, mientras que los segundos elementos de control de flujo 446 se acoplan a la segunda barra colectora (descarga) 450B. En el lado opuesto de la célula, el electrolito en el canal 420 está en contacto con los primeros elementos de la superficie del electrodo 460, que a su vez están en contacto eléctrico con los primeros elementos de control de flujo 462, respectivamente. El electrolito en el canal 420 también está en contacto con los segundos elementos de la superficie del electrodo 464, que a su vez están en contacto eléctrico con los segundos elementos de control de flujo 466, respectivamente. Los primeros elementos de control de flujo 462 se acoplan entonces a la primera barra colectora (carga) 470A, mientras que los segundos elementos de control de flujo 466 se acoplan a la segunda barra colectora (descarga) 470B.

En otros aspectos contemplados adicionalmente, pueden fabricarse electrodos de bipolo fino (por ejemplo, usando tecnología de montaje en superficie) que tienen un diodo entre el ánodo en un lado y el cátodo en el otro, como se muestra esquemáticamente en la configuración ejemplar de la Figura 5. En este caso, el dispositivo 500 comprende las barras colectoras 550 y 570 y una pluralidad de electrodos bipolares 540 que incluyen un elemento de control de corriente 542. Los separadores 530 completan la formación de los compartimentos de ánodo y cátodo 510 y 520, respectivamente. La Figura 6 representa una configuración ejemplar similar a la mostrada en la Figura 5, pero ahora con electrodos bipolares en los que algunos de los segmentos del electrodo tienen diodos (u otros elementos de control) con una polaridad opuesta de otros segmentos del mismo electrodo bipolar. Debe observarse que la dirección de los diodos en cada circuito de carga/descarga es diferente, y que el dispositivo tendrá dos barras colectoras por cada extremo. Por lo tanto, debe apreciarse que las configuraciones de carga y descarga en el mismo

electrodo pueden implementarse de una manera similar a la de la Figura 4, sin embargo, ahora en una configuración bipolar. Donde los conductos de electrolito están apilados en una célula que tiene bipolos con diodos, se contemplan dispositivos en los que una pluralidad de conductos de electrolito paralelos están separados por una pluralidad de separadores, y una pluralidad de electrodos que contienen diodos bipolares están incluidos para formar un bloque de células bipolares múltiples y paralelas, en las que las placas colectoras proporcionan los extremos del dispositivo.

Por lo tanto, debe reconocerse que pueden prepararse células electroquímicas que permiten un agotamiento sustancialmente completo (es decir, al menos 85 %, más normalmente al menos 90 %, lo más normalmente 95 %) de los reactantes en el electrolito en una sola pasada. Como este reactor normalmente tendría trayectorias de flujo relativamente largas para el electrolito, la adición de la distribución de corriente controlada por diodo asegurará ventajosamente un control de la potencia más allá del proporcionado por la velocidad de bombeo. Las reacciones electroquímicas en una sola pasada son especialmente útiles puesto que ahorran energía y simplifican el control del proceso. Por ejemplo, en los dispositivos y métodos contemplados, la energía de bombeo para la recirculación del electrolito se reduce, y la tensión de la célula ya no es estrictamente una función de la resistencia del electrolito y un hueco inter-células. Además, debido al uso de elementos de control de corriente, la producción de calor se reduce y la eficacia de la corriente hacia el final de la reacción aumenta. Entre otras propiedades notables de los dispositivos contemplados, debe apreciarse que el electrodo segmentado cambia el estado redox de sustancialmente todo el electrolito aguas abajo de la trayectoria de flujo y, de esta manera proporciona, un reactor de una sola pasada. Visto desde otra perspectiva, un extremo de la trayectoria de flujo puede estar acoplado de forma fluida a un primer tanque de electrolito y el otro extremo de la trayectoria de flujo puede estar acoplado de forma fluida a un segundo tanque de electrolito, en el que sustancialmente todo el electrolito del primer tanque tiene un primer estado redox y en el que sustancialmente todo el electrolito en el segundo tanque tiene un segundo estado redox.

Con respecto a los conductos de electrolito adecuados, debe apreciarse que todas las formas y dimensiones se consideran adecuadas para su uso en este documento, siempre y cuando tales formas proporcionen un flujo laminar del electrolito en el conducto, más preferentemente de manera que las capas de límite colapsen entre sí. Visto desde otra perspectiva, los conductos de electrolito adecuados permitirán una oxidación o reducción en una sola pasada de sustancialmente todas las especies activas en el electrolito. Por lo tanto, los conductos contemplados pueden tener numerosas formas y longitudes, incluyendo aquellos con sección transversal cuadrada o rectangular, sección transversal redondeada e incluso sección transversal irregular. Sin embargo, en general se prefiere que los conductos tengan una sección transversal vertical rectangular y una profundidad (distancia entre el separador y la cara del electrodo) igual a o menor de 10 mm, más normalmente igual a o menor de 5 mm y lo más normalmente igual a o menor de 2 mm, y una anchura (distancia de lado a lado) igual a o menor de 5 cm, más preferentemente igual a o menor de 2 cm y lo más preferentemente igual a o menor de 1 cm. Dependiendo de la concentración de electrolito, caudal y otros parámetros, la longitud de los canales adecuados puede variar considerablemente. Más preferentemente, los conductos se configurarán como canales largos con una relación de longitud a profundidad de al menos 30, más normalmente 100, lo más normalmente 500 e incluso mayor. Aún más, y especialmente cuando están presentes múltiples conductos, los conductos pueden disponerse en forma de un bloque masivamente paralelo de canales, normalmente junto con un conjunto de electrodo bipolar.

Dependiendo de la configuración específica del conducto de electrolito, debe observarse que la geometría de la superficie activa de los segmentos del electrodo puede variar considerablemente. De esta manera, las geometrías adecuadas incluyen formas geométricas (por ejemplo, rectangular, cuadrada, redonda, elíptica, etc., y aleatorias). Sin embargo, en general, se prefiere que los segmentos del electrodo tengan una forma rectangular o cuadrada. Más normalmente, los segmentos tendrán las mismas dimensiones, y habrá al menos dos, más normalmente de tres a diez, e incluso más normalmente entre 10 y 100 (e incluso más) segmentos por conducto. Análogamente, se prefiere que haya solo un único segmento a la misma distancia de flujo (según se mide desde el extremo del conducto), sin embargo, se contemplan también múltiples segmentos.

Los segmentos normalmente se aíslan de los elementos vecinos por cualquier material aislante o simplemente proporcionando un espacio suficiente entre los segmentos. Con respecto al material de los segmentos, generalmente se contempla que la elección del material específico dependerá en gran medida de la reacción electroquímica particular y, por lo tanto, puede variar considerablemente. Sin embargo, los materiales especialmente preferidos incluyen todos los metales conocidos y aleaciones metálicas adecuadas para su uso en un electrodo, así como óxidos metálicos (por ejemplo, óxido de iridio, óxido de titanio y subóxidos, etc.) y todas las combinaciones razonables de los mismos. Los segmentos pueden acoplarse directamente a un soporte que tenga un conductor individual que conecta el segmento a un colector o subcolector, o puede estar acoplado indirectamente al soporte mediante un material intermedio y conductor (por ejemplo, un polímero conductor). Independientemente del modo de acoplamiento, en general se prefiere que los segmentos individuales (o pequeños grupos de segmentos) se acoplen eléctricamente a un colector o distribuidor de corriente (colector o subcolector) a través de uno o más dispositivos de control de corriente. De esta manera, se contempla que un segmento más un dispositivo de control de corriente pueden formar un panel de electrodo, que puede incluso tener configuración bipolar.

Con respecto a los dispositivos de control de corriente contemplados, debe observarse que todos los dispositivos se consideran adecuados para permitir una aplicación controlada de corriente a uno o más segmentos predeterminados. En consecuencia, los interruptores mecánicos o interruptores de temporización (preferentemente

acoplados al caudal), y especialmente interruptores electrónicos (más preferentemente semi-conductores) se consideran adecuados. Por ejemplo, los dispositivos de control de corriente especialmente preferidos incluyen diodos (por ejemplo, diodo regular o diodo de interrupción), transistores y circuitos integrados. Entre otras ventajas, debe apreciarse que tales interruptores electrónicos no solo permitirán la abertura y cierre automático del circuito al segmento, sino también modular las características de interrupción (especialmente cuando se usan transistores o circuitos integrados).

Aunque hay numerosas maneras de acoplar eléctricamente el dispositivo de control de corriente a un segmento de electrodo, en general se prefiere que el dispositivo de control de corriente esté entre el segmento y el colector/distribuidor de corriente. Por ejemplo, la tecnología de montaje en superficie permitirá el acoplamiento directo del dispositivo de control de corriente al segmento y la estructura del colector/distribuidor. Por otro lado, los dispositivos de control de corriente adecuados también pueden estar conectados por cable a al menos uno del segmento y el colector/distribuidor para permitir una sustitución o integración sencilla en otros dispositivos electrónicos. Además, se contempla también que al menos dos de los dispositivos de control de corriente puedan acoplarse entre sí. Por ejemplo, los diodos próximos pueden acoplarse entre sí para proporcionar una polarización de proximidad. Por otro lado, los dispositivos de control de corriente pueden acoplarse entre sí mediante un microprocesador para controlar o ajustar finamente las características de control de superficie del electrodo. Por lo tanto, puede configurarse un dispositivo de control de corriente para permitir un control individual del flujo de corriente del segmento para permitir de esta manera un control de la corriente para diferentes partes de la trayectoria de flujo del electrolito.

Adicionalmente, debe apreciarse que los electrodos contemplados así como los electrodos convencionales en reactores electroquímicos (por ejemplo, dispositivo de metalizado, y baterías pueden configurarse de manera que el hueco de la célula entre el cátodo y el ánodo sea variable para permitir el ajuste/mantenimiento de una anchura de hueco predeterminada (o intervalo de anchura). El ajuste de hueco puede realizarse de numerosas maneras y puede controlarse, por ejemplo, por la cantidad de corriente suministrada a través del electrodo o segmento, por metalizado o tiempo de descarga, etc. Por ejemplo, los electrodos móviles y/o segmentos de electrodo ajustarán finamente de forma continua sistemas de recuperación de metal para las mejores condiciones de metalizado, puesto que se mantiene una anchura de hueco constante para permitir la deposición del metal sin dañar la membrana o cortocircuitar la célula. Análogamente, las baterías que usan metal para conversión iónica pueden aprovechar significativamente las configuraciones en las que el hueco de la célula se mantiene en una anchura de hueco predeterminada (o intervalo de anchura) puesto que los electrodos se dirigirán hacia la membrana cuando se agota el metal.

Las configuraciones y métodos contemplados pueden implementarse en numerosos dispositivos y métodos, y en general se contempla que todos los dispositivos con un electrodo se consideren adecuados para su uso junto con las enseñanzas presentadas en este documento. Por ejemplo, los dispositivos contemplados especialmente incluyen baterías primarias, baterías secundarias, células de combustible, dispositivos para el tratamiento de agua (y especialmente esterilización), reactores sintéticos en los que se genera electroquímicamente al menos un producto, etc. Por ejemplo, en el caso de esterilización de agua para agua de bebida, los beneficios de usar las configuraciones y métodos contemplados son sustanciales puesto que uno de los mayores problemas es la baja conductividad del agua que se va a tratar. Análogamente, en el caso de baterías de flujo redox y células de combustible, un uso "bueno hasta el último momento" de una sola pasada del electrolito y una inversión sencilla de flujo simplifican sustancialmente el sistema para el control en el vehículo. Los sistemas contemplados adicionalmente incluyen esterilización de agua por oxidación, baterías de flujo que usan iones redox solubles con múltiples estados de valencia, células de combustible, sistemas de suministro de fármacos, síntesis electroquímica y biosíntesis asistida electroquímicamente.

De esta manera, se han desvelado realizaciones y aplicaciones específicas de composiciones y métodos relacionados con dispositivos electroquímicos. Sin embargo, para los expertos en la materia, será evidente que son posibles muchas más modificaciones aparte de las ya descritas, sin alejarse de los conceptos inventivos de este documento. Además, al interpretar la memoria descriptiva y las reivindicaciones contempladas, todos los términos deben interpretarse de la manera más amplia posible consistente con el contexto. En particular, los términos "comprende" y "comprendiendo" deberían interpretarse en referencia a elementos, componentes o etapas de una manera no exclusiva, indicando que los elementos, componentes o etapas de referencia pueden estar presentes o utilizarse o combinarse con otros elementos, componentes o etapas a los que no se haga referencia expresamente.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo electroquímico (300, 400) que comprende un conducto de electrolito (310, 320, 410, 420) **caracterizado por que** el conducto de electrolito (310, 320, 410, 420) que tiene una sección transversal rectangular y que tiene una profundidad igual a o menor de 10 mm, una anchura igual a o menor de 5 cm y una relación de longitud a profundidad de al menos 30 y que produce un flujo laminar para todo el electrolito que fluye a través del conducto, una pluralidad de segmentos de electrodo (340, 360, 440, 460) en el conducto, en donde los segmentos de electrodo están aislados eléctricamente entre sí, en donde la pluralidad de segmentos de electrodo está en contacto con el electrolito y en donde al menos dos de los segmentos de electrodo (340, 360, 440, 460) están acoplados electrónicamente a al menos dos dispositivos de control de corriente (342, 362, 442, 462, 542) respectivos.
2. El dispositivo electroquímico de la reivindicación 1, en el que el conducto está configurado como un conducto lineal que tiene una sección transversal vertical rectangular.
3. El dispositivo electroquímico de la reivindicación 1, en el que los dispositivos de control de corriente (342, 362, 442, 462, 542) se seleccionan del grupo que consiste en un diodo, un transistor y un circuito integrado, y están acoplados electrónicamente de manera opcional entre sí para proporcionar una polarización de proximidad.
4. El dispositivo electroquímico de una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los dispositivos de control de corriente están dispuestos entre una superficie del electrodo y una barra colectora (350, 370, 450A, 450B, 470A, 470B, 550, 570).
5. El dispositivo de una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los dispositivos de control de corriente (342, 362, 442, 462, 542) están configurados para permitir el control de la corriente a diferentes partes de la trayectoria de flujo.
6. El dispositivo de una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la pluralidad de segmentos de electrodo segmentados (340, 360, 440, 460) forma un electrodo compuesto que está configurado de manera que uno de los al menos dos segmentos funciona como un cátodo y el otro de los al menos dos segmentos funciona como un ánodo.
7. El dispositivo de una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además:
 un separador (330, 430, 530) que forma parte del conducto de electrolito (310, 320, 410, 420), y que opcionalmente comprende además un segundo conducto de electrolito (320, 420) que tiene una profundidad igual a o menor de 10 mm, una anchura igual a o menor de 5 cm, y una relación de longitud a profundidad de al menos 30, que está configurado para producir un flujo laminar de un segundo electrolito que fluye a través del segundo conducto (320, 420), y
 una segunda pluralidad de segmentos de electrodo próximos, en donde los segmentos de electrodo (340, 360, 440, 460) están aislados eléctricamente entre sí y en contacto con el segundo electrolito,
 en donde al menos dos de los segmentos de electrodo de la segunda pluralidad de segmentos de electrodo (360, 460) están acoplados electrónicamente a al menos dos segundos dispositivos de control de corriente (362, 462) respectivos.
8. Un aparato que comprende el dispositivo de la reivindicación 1, en donde el aparato se selecciona del grupo que consiste en una batería primaria, una batería secundaria, una célula de combustible y un reactor electroquímico.
9. Un método de funcionamiento de un dispositivo electroquímico (300, 400) **caracterizado por** comprender las siguientes etapas:
 bombear un electrolito que tiene un primer estado de oxidación a lo largo de una trayectoria de flujo que comprende una pluralidad de segmentos de electrodo próximos (340, 360, 440, 460), en donde los segmentos de electrodo (340, 360, 440, 460) están aislados eléctricamente entre sí
 en donde todo el electrolito tiene flujo laminar en la trayectoria de flujo;
 usar dispositivos de control de corriente (342, 362, 442, 462, 542) para controlar individualmente el flujo de corriente en los segmentos de electrodo para controlar así la corriente a las diferentes partes de la trayectoria de flujo del electrolito; y
 cambiar el primer estado de oxidación del electrolito a un segundo estado de oxidación en los segmentos de electrodo segmentados (340, 360, 440, 460) en la trayectoria de flujo, de manera que todo el electrolito tenga el segundo estado de oxidación en una localización aguas debajo de la trayectoria de flujo.
10. El método de la reivindicación 9, en el que los dispositivos de control de corriente (342, 362, 442, 462, 542) se seleccionan del grupo que consiste en un diodo, un transistor y un circuito integrado.
11. El método de la reivindicación 10, en el que los dispositivos de control de corriente (342, 362, 442, 462, 542) están dispuestos entre una superficie del electrodo y una barra colectora (350, 370, 450A, 450B, 470A, 470B, 550, 570).

12. El método de una de las reivindicaciones 9 a 11 en el que el dispositivo electroquímico es una batería primaria, una batería secundaria, una célula de combustible o un reactor electroquímico.

5 13. Un método de fabricación de un reactor electroquímico que tiene un primer depósito de electrolito con un primer electrolito en un primer estado de oxidación, un segundo depósito de electrolito con el primer electrolito en un segundo estado de oxidación y una célula electrolítica (300, 400) que tiene un ánodo, un cátodo y un separador (330, 430, 530) entre el ánodo y el cátodo, en donde la célula tiene una trayectoria de flujo que acopla de forma fluida el primer y el segundo depósitos de electrolito y en donde el primer electrolito entra en contacto con el ánodo, estando **caracterizado** el método **por** comprender las etapas de:

10 formar una longitud de la trayectoria de flujo entre el primer y el segundo depósitos de electrolito de manera que la trayectoria de flujo tenga una sección transversal rectangular y de manera que tenga una profundidad igual a o menor de 10 mm, una anchura igual a o menor de 5 cm y una relación de longitud a profundidad de al menos 30 y produzca todo el primer electrolito con un flujo laminar en la trayectoria de flujo;

15 formar el ánodo en la trayectoria de flujo a partir de una pluralidad de segmentos de ánodo próximos en donde los segmentos de electrodo (340, 360, 440, 460) están aislados eléctricamente entre sí; y

20 acoplar dispositivos de control de corriente (342, 362, 442, 462, 542) a los segmentos de electrodo (340, 360, 440, 460) para controlar individualmente el flujo de corriente en los segmentos de electrodo para controlar así la corriente a las diferentes partes de la trayectoria de flujo del electrolito, tal como para cambiar el estado de oxidación de todo el primer electrolito del primer al segundo estado de oxidación después de atravesar la longitud de la trayectoria de flujo.

25 14. El método de la reivindicación 13, en el que los dispositivos de control de corriente (342, 362, 442, 462, 542) se seleccionan del grupo que consiste en un diodo, un transistor y un circuito integrado.

15. El método de la reivindicación 13, en el que la etapa de formar la longitud de una trayectoria de flujo comprende formar un conducto lineal que tiene una longitud y una profundidad, en el que la relación de longitud a profundidad es de al menos 30.

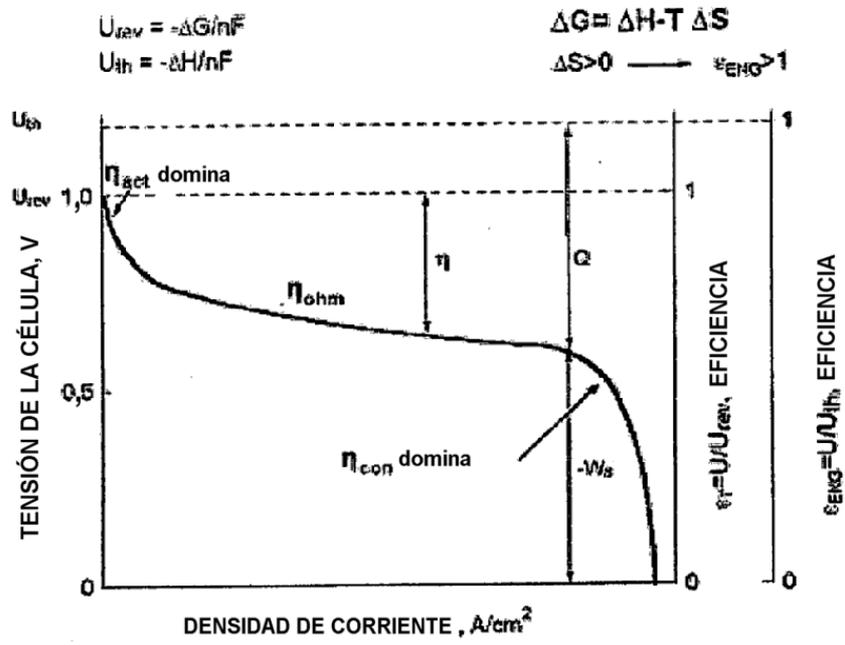


Figura 1

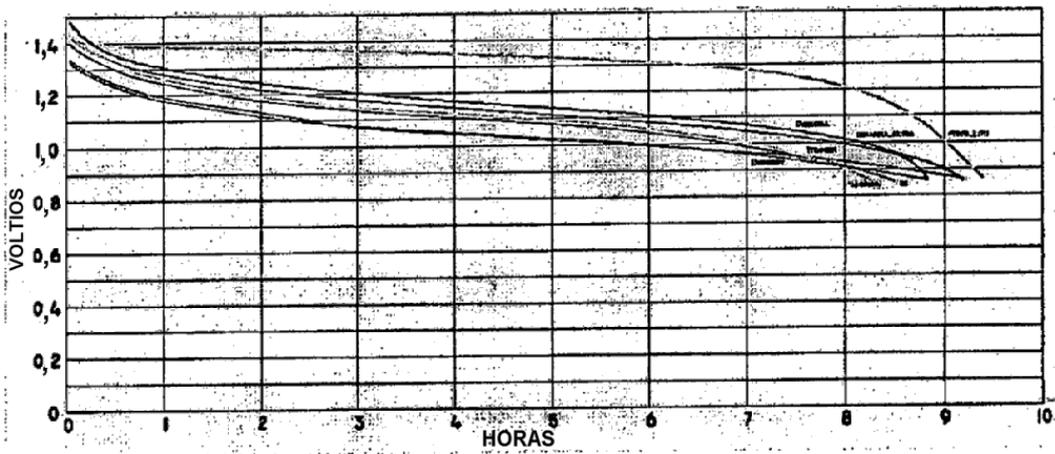


Figura 2

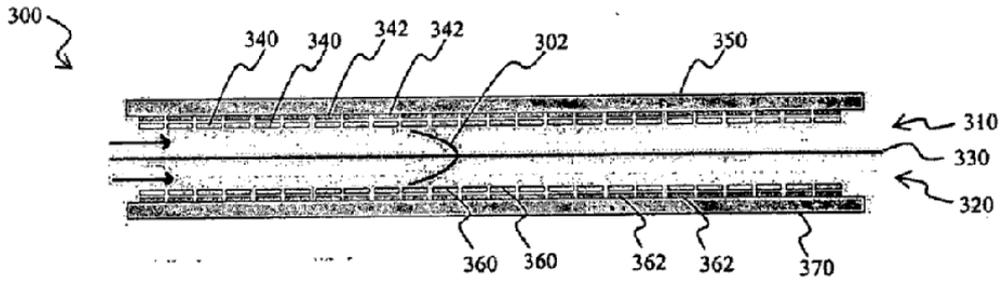


Figura 3

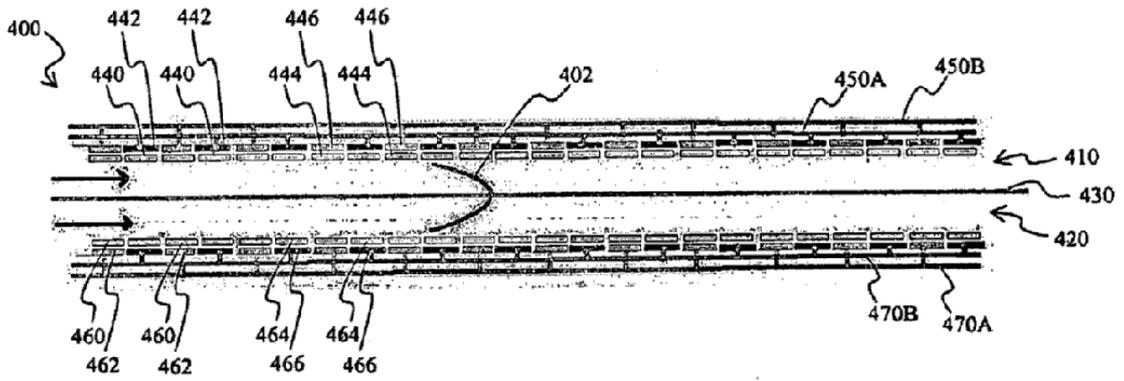


Figura 4

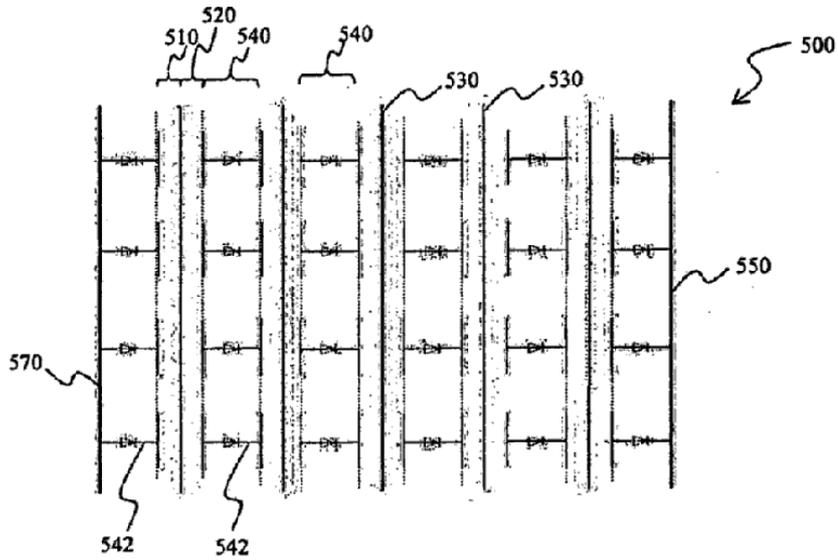


Figura 5

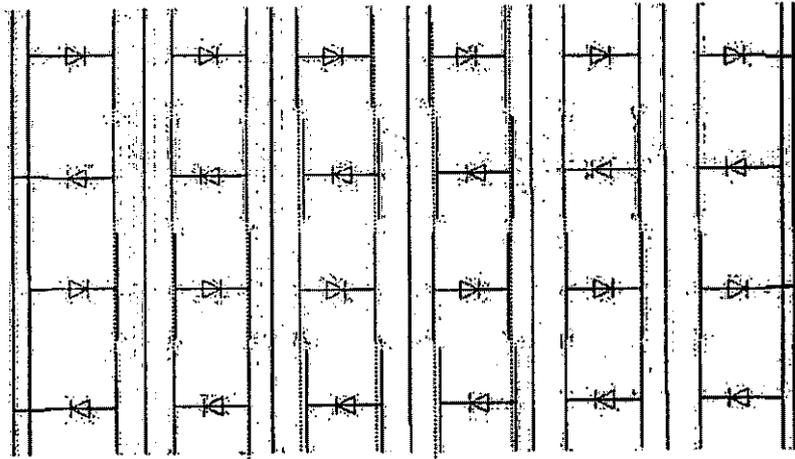


Figura 6