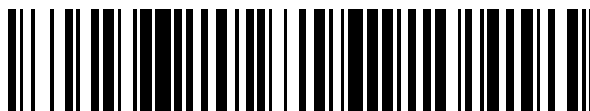


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 228**

51 Int. Cl.:

**B60L 11/18** (2006.01)

**H01M 8/18** (2006.01)

**H01M 8/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2009 E 13187507 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2684734**

54 Título: **Dispositivo de flujo redox de alta densidad de energía**

30 Prioridad:

**12.06.2008 US 60972**  
**05.05.2009 US 175741**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.10.2017**

73 Titular/es:

**MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY**  
**(50.0%)**  
**77 Massachusetts Avenue**  
**Cambridge, MA 02139, US y**  
**24M TECHNOLOGIES, INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHIANG, YET-MING;**  
**CARTER, W. CRAIG;**  
**HO, BRYAN Y. y**  
**DUDUTA, MIHAI**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 639 228 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

Dispositivo de flujo redox de alta densidad de energía

5 **Antecedentes**

Una batería almacena energía electroquímica separando una fuente de iones y un sumidero de iones a diferente potencial electroquímico de iones. Una diferencia en el potencial electroquímico produce una diferencia de voltaje entre los electrodos positivo y negativo; esta diferencia de voltaje producirá una corriente eléctrica si los electrodos están conectados por un elemento conductor. En una batería, el electrodo negativo y electrodo positivo están conectados por dos elementos conductores en paralelo. El elemento externo sólo conduce electrones, y el elemento interno (electrolito) sólo conduce iones. Debido a que no puede sostenerse un desequilibrio de carga entre el electrodo negativo y electrodo positivo, estas dos corrientes de flujo suministran iones y electrones a la misma velocidad. En funcionamiento, la corriente electrónica puede usarse para impulsar un dispositivo externo. Una batería recargable puede recargarse mediante la aplicación de una diferencia de voltaje opuesta que impulsa la corriente electrónica y corriente iónica en una dirección opuesta a la de una batería que se descarga en servicio. Por tanto, es necesario que los materiales activos de una batería recargable puedan aceptar y proporcionar iones. El aumento de los potenciales electroquímicos produce mayores diferencias de voltaje entre el cátodo y ánodo, y el aumento de las diferencias de voltaje aumenta la energía almacenada electroquímicamente por masa unitaria del dispositivo. Para dispositivos de alta potencia, las fuentes y los sumideros iónicos están conectados al separador por un elemento con gran conductividad iónica, y a los colectores de corriente con elementos de alta conductividad electrónica.

Pueden construirse baterías recargables usando medios de electrodo negativo/electrolito y electrodo positivo/electrolito estáticos. En este caso, los elementos del dispositivo que no almacenan energía comprenden una fracción de masa o volumen fijo del dispositivo; disminuyendo de ese modo la densidad de potencia y energía del dispositivo. La velocidad a la que puede extraerse la corriente también se ve limitada por la distancia a lo largo de la cual pueden conducirse los cationes. Por tanto, los requisitos de potencia de las células estáticas restringen la capacidad total limitando las escalas de longitud del dispositivo.

Las baterías de flujo redox, también conocidas como células de flujo o baterías redox o células de combustible reversibles son dispositivos de almacenamiento de energía en los que los reactantes de electrodo positivo y negativo son iones metálicos solubles en disolución líquida que se oxidan o reducen durante el funcionamiento de la célula. Usando dos parejas redox reversibles, se llevan a cabo reacciones redox en estado líquido en los electrodos positivo y negativo. Una célula de flujo redox tiene normalmente un conjunto de generación de energía que comprende al menos una membrana de transporte iónico que separa los reactantes de electrodo positivo y negativo (también denominados catolito y anolito respectivamente), y colectores de corriente positivo y negativo (también denominados electrodos) que facilitan la transferencia de electrones al circuito externo pero que no participan en la reacción redox (es decir, los materiales colectores de corriente por sí mismos no experimentan actividad faradaica). Las baterías de flujo redox se han descrito por M. Bartolozzi, "Development of Redox Flow Batteries: A Historical Bibliography", J. Power Sources, 27, 219 (1989), y por M. Skillas-Kazacos y F. Grossmith, "Efficient Vanadium Redox Flow Cell", Journal of the Electrochemical Society, 134, 2950 (1987).

En el presente documento se indican las diferencias en la terminología para los componentes de una batería de flujo y los de baterías primarias o secundarias convencionales. Las disoluciones activas de electrodo en una batería de flujo se denominan normalmente electrolitos, y específicamente catolito y anolito, en contraposición a la práctica en baterías de iones de litio en las que el electrolito es únicamente el medio de transporte de iones y no experimenta actividad faradaica. En una batería de flujo, los componentes no electroquímicamente activos en los que tienen lugar las reacciones redox y se transportan los electrones hasta o desde el circuito externo se conocen como electrodos, mientras que en una batería primaria o secundaria convencional se conocen como colectores de corriente.

Aunque las baterías de flujo redox tienen muchas características atractivas, incluyendo el hecho de que pueden construirse hasta casi cualquier valor de capacidad de carga total aumentando el tamaño de los depósitos de catolito y anolito, una de sus limitaciones es que su densidad de energía, que está determinada en parte por la solubilidad de las parejas redox de iones metálicos en disolventes líquidos, es relativamente baja. Se conocen procedimientos de aumento de la densidad de energía aumentando la solubilidad de los iones, e implican normalmente aumentar la acidez de las disoluciones de electrodos. Sin embargo, tales medidas pueden ser perjudiciales para otros aspectos del funcionamiento de la célula, tales como al aumentar la corrosión de los componentes de la célula, los recipientes de almacenamiento y las tuberías asociadas. Además, el grado hasta el que las solubilidades de iones metálicos pueden aumentarse es limitado.

En el campo de las baterías de electrolito acuoso, y específicamente baterías que utilizan zinc como un material electroactivo, se han descrito electrolitos que comprenden una suspensión de partículas de metal y en los que la suspensión fluye por la membrana y el colector de corriente. Véanse por ejemplo las patentes estadounidenses n.ºs 4.126.733 y 5.368.952 y la patente europea EP 0330290B1. El fin establecido de tales electrodos es impedir la formación de dendritas de metal de Zn perjudiciales, impedir la pasivación perjudicial de los electrodos o aumentar la

cantidad de zincato que puede disolverse en el electrodo positivo a medida que la célula se descarga. Sin embargo, la densidad de energía de tales baterías acuosas aun cuando se usen electrolitos con una suspensión de partículas sigue siendo relativamente baja.

- 5 Por tanto, sigue habiendo la necesidad de dispositivos de almacenamiento de energía de alta densidad de energía y alta potencia.

### Sumario

- 10 Se describen dispositivos de almacenamiento de energía de flujo redox en los que al menos uno de los materiales activos de electrodo positivo o electrodo negativo pueden incluir un reactante líquido de almacenamiento de iones semisólido o condensado, y en el que al menos uno de los materiales activos de electrodo puede transportarse hasta y desde un conjunto en el que se produce la reacción electroquímica, produciendo energía eléctrica. Por "semisólido" quiere decirse que el material es una mezcla de fases líquidas y sólidas, por ejemplo, tal como una suspensión espesa, suspensión de partículas, suspensión coloidal, emulsión, gel o micela. "Líquido de almacenamiento de iones condensado" o "líquido condensado" significa que el líquido no es meramente un disolvente como en el caso de un catolito o anolito de una célula de flujo acuosa, sino más bien, que el líquido es por sí mismo activo redox. Por supuesto, una forma líquida de este tipo también puede diluirse mediante o mezclarse con otro líquido no activo redox que es un diluyente o disolvente, incluyendo mezclado con un diluyente de este tipo para formar una fase líquida de fusión inferior, emulsión o micelas que incluyen el líquido de almacenamiento de iones.

- 25 En un aspecto, se describe un dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox incluye:

un colector de corriente de electrodo positivo, un colector de corriente de electrodo negativo, y una membrana permeable a los iones que separa los colectores de corriente positivo y negativo;

30 un electrodo positivo dispuesto entre el colector de corriente de electrodo positivo y la membrana permeable a los iones; definiendo el colector de corriente de electrodo positivo y la membrana permeable a los iones una zona electroactiva positiva que alberga el electrodo positivo;

35 un electrodo negativo dispuesto entre el colector de corriente de electrodo negativo y la membrana permeable a los iones; definiendo el colector de corriente de electrodo negativo y la membrana permeable a los iones una zona electroactiva negativa que alberga el electrodo negativo;

40 en el que al menos uno del electrodo positivo y negativo incluye una composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir que puede captar o liberar los iones durante el funcionamiento de la célula.

En algunas realizaciones, ambos de los electrodos positivo y negativo del dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox incluyen las composiciones redox de almacenamiento de iones líquidas semisólidas o condensadas que pueden fluir.

45 En algunas realizaciones, uno de los electrodos positivo y negativo del dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox incluye la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir y el electrodo restante es un electrodo estacionario convencional.

50 En algunas realizaciones, la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir incluye un gel.

55 En algunas realizaciones, la viscosidad de cizalladura en estado estacionario de la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir del dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox es entre aproximadamente 1 cP y 1.000.000 cP a la temperatura de funcionamiento del dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox.

En algunas realizaciones, el ion se selecciona del grupo que consiste en  $\text{Li}^+$  o  $\text{Na}^+$  o  $\text{H}^+$ .

60 En algunas realizaciones, el ion se selecciona del grupo que consiste en  $\text{Li}^+$  o  $\text{Na}^+$ .

En algunas realizaciones, la composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir incluye un sólido que incluye un compuesto de almacenamiento de iones.

65 En algunas realizaciones, el ion es un protón o ion hidroxilo y el compuesto de almacenamiento de iones incluye los usados en una batería de níquel-cadmio o níquel-hidruro de metal.

En algunas realizaciones, el ion es litio y el compuesto de almacenamiento de iones se selecciona del grupo que consiste en fluoruros de metal tales como  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{CoF}_2$  y  $\text{NiF}_2$ .

5 En algunas realizaciones, el ion es litio y el compuesto de almacenamiento de iones se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal tales como  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ .

10 En algunas realizaciones, el ion es litio y el compuesto de almacenamiento de iones incluye un compuesto de intercalación seleccionado de compuestos con fórmula  $\text{Li}_{1-x-z}\text{M}_{1-z}\text{PO}_4$ , en la que M incluye al menos un metal de transición de la primera fila seleccionado del grupo que consiste en Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni, en la que x es de desde 0 hasta 1 y z puede ser positivo o negativo.

15 En algunas realizaciones, el ion es litio y el compuesto de almacenamiento de iones incluye un compuesto de intercalación seleccionado de compuestos con fórmula  $(\text{Li}_{1-x-z})\text{MPO}_4$ , en la que M es uno o más de V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni, y Z es un dopante de metal no alcalino tal como uno o más de Ti, Zr, Nb, Al o Mg, y x oscila entre 0,005 y 0,05.

20 En algunas realizaciones, el ion es litio y el compuesto de almacenamiento de iones incluye un compuesto de intercalación seleccionado de compuestos con fórmula  $\text{LiMPO}_4$ , en la que M es uno o más de V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni, en el que el compuesto está dopado opcionalmente en los sitios de Li, M u O.

25 En algunas realizaciones, el ion es litio y el compuesto de almacenamiento de iones incluye un compuesto de intercalación seleccionado del grupo que consiste en  $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{XD}_4)_z$ ,  $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{DXD}_4)_z$  y  $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{X}_2\text{D}_7)_z$ , en los que x, más y(1-a) veces una valencia o valencias formales de M', más ya veces una valencia o valencias formales de M'', es igual a z veces una valencia formal del grupo  $\text{XD}_4$ ,  $\text{X}_2\text{D}_7$  o  $\text{DXD}_4$ ; y A es al menos uno de un metal alcalino e hidrógeno, M' es un metal de transición de la primera fila, X es al menos uno de fósforo, azufre, arsénico, molibdeno y tungsteno, M'' cualquiera de un metal del grupo IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB y VIB, D es al menos uno de oxígeno, nitrógeno, carbono o un halógeno.

30 En algunas realizaciones, el ion es litio y el compuesto de almacenamiento de iones incluye un compuesto de intercalación seleccionado del grupo que consiste en  $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{XD}_4)_z$ ,  $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{DXD}_4)_z$  y  $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{X}_2\text{D}_7)_z$ , en los que  $(1-a)_x$  más la cantidad ax veces la valencia o valencias formales de M'' más y veces la valencia o valencias formales de M' es igual a z veces la valencia formal del grupo  $\text{XD}_4$ ,  $\text{X}_2\text{D}_7$  o  $\text{DXD}_4$ , y A es al menos uno de un metal alcalino e hidrógeno, M' es un metal de transición de la primera fila, X es al menos uno de fósforo, azufre, arsénico, molibdeno y tungsteno, M'' cualquiera de un metal del grupo IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB y VIB, D es al menos uno de oxígeno, nitrógeno, carbono o un halógeno.

35 En algunas realizaciones, el ion es litio y el compuesto de almacenamiento de iones incluye un compuesto de intercalación seleccionado del grupo que consiste en compuestos de sal de roca ordenados  $\text{LiMO}_2$  incluyendo los que tienen el tipo de estructura  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  y ortorrómbico- $\text{LiMnO}_2$  o sus derivados de diferente simetría de cristal, ordenación atómica o sustitución parcial de los metales u oxígeno, en donde M incluye al menos un metal de transición de la primera fila pero puede incluir metales no de transición incluyendo pero sin limitarse a Al, Ca, Mg o Zr.

40 En algunas realizaciones, la composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir incluye un sólido que incluye carbono amorfo, carbono desordenado, carbono grafitico, o un carbono recubierto con metal o decorado con metal.

45 En algunas realizaciones, la composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir incluye un sólido que incluye un metal o aleación de metal o metaloide o aleación de metaloide o silicio.

50 En algunas realizaciones, la composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir incluye un sólido que incluye nanoestructuras que incluyen nanohilos, nanovarillas y nanotetrápodos.

55 En algunas realizaciones, la composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir incluye un sólido que incluye un compuesto redox orgánico.

60 En algunas realizaciones, el electrodo positivo incluye una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que incluye un sólido seleccionado del grupo que consiste en compuestos de sal de roca ordenados  $\text{LiMO}_2$  incluyendo los que tienen el tipo de estructura  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  y ortorrómbico- $\text{LiMnO}_2$  o sus derivados de diferente simetría de cristal, ordenación atómica o sustitución parcial de los metales u oxígeno, en donde M incluye al menos uno metal de transición de la primera fila pero puede incluir metales no de transición incluyendo pero sin limitarse a Al, Ca, Mg o Zr y el electrodo negativo incluye una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que incluye un sólido seleccionado del grupo que consiste en carbono amorfo, carbono desordenado, carbono grafitico o un carbono recubierto con metal o decorado con metal.

65 En algunas realizaciones, el electrodo positivo incluye una composición redox de almacenamiento de iones

semisólida que puede fluir que incluye un sólido seleccionado del grupo que consiste en  $A_x(M'^{1-a}M''^a)_y(XD_4)_z$ ,  $A_x(M'^{1-a}M''^a)_y(DXD_4)_z$  y  $A_x(M'^{1-a}M''^a)_y(X_2D_7)_z$ , y en los que x, más y(1-a) veces una valencia o valencia formales de M', más ya veces una valencia o valencia formales de M'', es igual a z veces una valencia formal del grupo XD<sub>4</sub>, X<sub>2</sub>D<sub>7</sub> o DXD<sub>4</sub>, y A es al menos uno de un metal alcalino e hidrógeno, M' es un metal de transición de la primera fila, X es al menos uno de fósforo, azufre, arsénico, molibdeno y tungsteno, M'' cualquiera de un metal del grupo IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB y VIB, D es al menos uno de oxígeno, nitrógeno, carbono o un halógeno y el electrodo negativo incluye una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que incluye un sólido seleccionado del grupo que consiste en carbono amorfo, carbono desordenado, carbono grafitico o un carbono recubierto con metal o decorado con metal.

En algunas realizaciones, el electrodo positivo incluye una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que incluye un compuesto con una estructura de espinela.

En algunas realizaciones, el electrodo positivo incluye una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que incluye un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y sus derivados; nanocompuestos de espinela-estratificados en los que la estructura incluye regiones nanoscópicas que tienen sal de roca ordenada y ordenación de espinelas; LiMPO<sub>4</sub> de olivinos y sus derivados, en el que M incluye uno o más de Mn, Fe, Co o Ni, compuestos parcialmente fluorados tales como LiVPO<sub>4</sub>F, otros compuestos de "polianión" tal como se describen a continuación, y óxidos de vanadio V<sub>x</sub>O<sub>y</sub> incluyendo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y V<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.

En algunas realizaciones, el electrodo negativo incluye una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que incluye grafito, aleaciones de carbono-boro grafitico, carbono desordenado o duro, espinela de titanato de litio, o un metal sólido o aleación de metal o metaloide o aleación de metaloide que reacciona con litio para formar compuestos intermetálicos, incluyendo los metales Sn, Bi, Zn, Ag y Al, y los metaloides Si y Ge.

En algunas realizaciones, el dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox incluye además un tanque de almacenamiento para almacenar la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir y el tanque de almacenamiento está en comunicación de fluido con el dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox.

En algunas realizaciones, el dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox incluye una entrada para la introducción de la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir en la zona electroactiva positiva/negativa y una salida para que salga la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir fuera de la zona electroactiva positiva/negativa. En algunas realizaciones específicas, el dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox incluye además un dispositivo de transporte de fluido para permitir la comunicación de fluido. En determinadas realizaciones específicas, el dispositivo de transporte de fluido es una bomba. En determinadas realizaciones específicas, la bomba es una bomba peristáltica.

En algunas realizaciones, la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir incluye además uno o más aditivos. En determinadas realizaciones específicas, los aditivos incluyen un aditivo conductor. En otras determinadas realizaciones, el aditivo incluye un espesante. En aún otras realizaciones específicas, el aditivo incluye un compuesto que capta agua.

En algunas realizaciones, la composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir incluye un sólido de almacenamiento de iones recubierto con un material de recubrimiento conductor. En determinadas realizaciones específicas, el material de recubrimiento conductor tiene una conductividad de electrones mayor que el sólido. En determinadas realizaciones específicas, el sólido es grafito y el material de recubrimiento conductor es un metal, carburo de metal, nitruro de metal o carbono. En determinadas realizaciones específicas, el metal es cobre.

En algunas realizaciones, el dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox incluye además uno o más electrodos de referencia.

En algunas realizaciones, la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir del dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox proporciona una energía específica de más de aproximadamente 150 Wh/kg a una energía total de menos de aproximadamente 50 kWh.

En algunas realizaciones, el material de almacenamiento de iones líquido semisólido o condensado del dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox proporciona una energía específica de más de aproximadamente 200 Wh/kg a una energía total de menos de aproximadamente 100 kWh, o más de aproximadamente 250 Wh/kg a una energía total de menos de aproximadamente 300 kWh.

En algunas realizaciones, el material de almacenamiento de iones líquido condensado incluye una aleación de metal líquido.

En algunas realizaciones, la membrana permeable a los iones incluye láminas de polímero de poli(óxido de etileno)

(PEO) o membranas de Nafion™.

En algunas realizaciones, se describe un procedimiento de funcionamiento de un dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox. El procedimiento incluye:

- 5 proporcionar un dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox que incluye:
- 10 un colector de corriente de electrodo positivo, un colector de corriente de electrodo negativo y una membrana permeable a los iones que separa los colectores de corriente positivo y negativo;
- 15 un electrodo positivo dispuesto entre el colector de corriente de electrodo positivo y la membrana permeable a los iones; definiendo el colector de corriente de electrodo positivo y la membrana permeable a los iones una zona electroactiva positiva que alberga el electrodo positivo;
- 20 un electrodo negativo dispuesto entre el colector de corriente de electrodo negativo y la membrana permeable a los iones; definiendo el colector de corriente de electrodo negativo y la membrana permeable a los iones una zona electroactiva negativa que alberga el electrodo negativo;
- 25 en el que al menos uno del electrodo positivo y negativo incluye una composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir que puede captar o liberar los iones durante el funcionamiento de la célula;
- transportar la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir al interior de la zona electroactiva durante el funcionamiento del dispositivo.

En algunas realizaciones, en el procedimiento de funcionamiento de un dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox, al menos una porción de la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir en la zona electroactiva se repone introduciendo nueva composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada en la zona electroactiva durante el funcionamiento.

En algunas realizaciones, el procedimiento de funcionamiento de un dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox incluye además:

35 transportar material de almacenamiento de iones líquido semisólido o condensado agotado a un receptáculo de almacenamiento de composición descargada para reciclaje o recarga.

En algunas realizaciones, el procedimiento de funcionamiento de un dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox incluye además:

40 aplicar una diferencia de voltaje opuesta al dispositivo de almacenamiento de energía redox que puede fluir; y transportar la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada cargada fuera de la zona electroactiva hasta un receptáculo de almacenamiento de composición cargada durante la carga.

45 En algunas realizaciones, el procedimiento de funcionamiento de un dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox incluye además:

50 aplicar una diferencia de voltaje opuesta al dispositivo de almacenamiento de energía redox que puede fluir; y transportar la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada descargada a la zona electroactiva para cargarse.

Tal como se usa en el presente documento, electrodo positivo y cátodo se usan de manera intercambiable. Tal como se usa en el presente documento, electrodo negativo y ánodo se usan de manera intercambiable.

55 Los sistemas de almacenamiento de energía descritos en el presente documento pueden proporcionar una energía específica suficientemente alta como para permitir, por ejemplo, una autonomía de conducción extendida para un vehículo eléctrico, o proporcionar una mejora sustancial en la energía específica o densidad de energía con respecto a baterías redox convencionales para almacenamiento de energía estacionario, incluyendo por ejemplo aplicaciones en servicios de red de energía eléctrica o almacenamiento de fuentes de energía renovable intermitentes tales como energía eólica y solar.

### Breve descripción de los dibujos

65 La materia se describe con referencia a los dibujos, que pretenden ser de naturaleza ilustrativa y no pretenden ser limitativos de la invención, cuyo alcance completo se expone en las reivindicaciones que siguen.

La figura 1 es una ilustración de la sección transversal de la batería de flujo redox según una o más realizaciones.

La figura 2 es una ilustración esquemática de una célula de flujo redox a modo de ejemplo para un sistema de batería de litio.

5 La figura 3 es una ilustración esquemática de una célula de flujo redox a modo de ejemplo para un sistema de batería de níquel.

10 La figura 4 es una ilustración esquemática de una batería de flujo redox a modo de ejemplo que usa electrodos de referencia para monitorizar y optimizar el rendimiento de la célula.

La figura 5 ilustra el rendimiento de ciclos de suspensiones espesas de ánodo con carga de chapado de cobre variable.

15 La figura 6 ilustra un gráfico representativo del voltaje como una función de la capacidad de carga para la semicélula de suspensión espesa de cátodo.

La figura 7 ilustra un gráfico representativo del voltaje como una función de la capacidad de carga para la semicélula de suspensión espesa de ánodo.

20 La figura 8 ilustra un gráfico representativo del voltaje como una función del tiempo (panel inferior) y la capacidad de carga o descarga correspondiente (panel superior) para una célula electroquímica con suspensiones espesas de cátodo y ánodo.

25 La figura 9 ilustra un gráfico representativo de la capacidad de descarga del cátodo frente al número de ciclos.

La figura 10 ilustra las curvas de inserción y extracción de litio galvanostáticas para la suspensión a una tasa de C/1,4 relativamente alta.

### 30 Descripción detallada

En la figura 1 se ilustra un dispositivo 100 de almacenamiento de energía de flujo redox a modo de ejemplo. El dispositivo 100 de almacenamiento de energía de flujo redox puede incluir un colector 110 de corriente de electrodo positivo y un colector 120 de corriente de electrodo negativo, separados por un separador 130 permeable a los iones. Los colectores 110, 120 de corriente pueden estar en forma de una lámina fina y están separados del separador 130. El colector 110 de corriente de electrodo positivo y el separador 130 permeable a los iones definen un área, 115, en el presente documento también denominada "zona electroactiva positiva" que alberga el material 140 activo de electrodo positivo que puede fluir. El colector 120 de corriente de electrodo negativo y el separador 130 permeable a los iones definen un área, 125, en el presente documento también denominada "zona electroactiva negativa" que alberga el material 150 activo de electrodo negativo que puede fluir. Los materiales activos de electrodo pueden ser composiciones redox que pueden fluir y pueden transportarse hasta y desde la zona electroactiva en la que se produce la reacción electroquímica. La composición redox que puede fluir puede incluir un material electroactivo de almacenamiento de iones líquido semisólido o condensado, opcionalmente un fluido para soportar o suspender el electrolito líquido de almacenamiento de iones sólido o condensado. Tal como se usa en el presente documento, semisólido se refiere a una mezcla de fases líquidas y sólidas, tal como una suspensión espesa, suspensión de partículas, suspensión coloidal, emulsión o micela. Tal como se usa en el presente documento, líquido de almacenamiento de iones condensado o líquido condensado se refiere a un líquido que no es meramente un disolvente como en el caso de un catolito o anolito de célula de flujo acuosa, sino más bien que el líquido es por sí mismo activo redox. La forma líquida también puede diluirse o mezclarse con otro líquido no activo redox que es un diluyente o disolvente, incluyendo mezclado con diluyentes de este tipo para formar una fase líquida de fusión inferior, emulsión o micelas que incluyen el líquido de almacenamiento de iones.

El material 140 que puede fluir de electrodo positivo puede entrar en la zona 115 electroactiva positiva en la dirección indicada por la flecha 160. El material 140 de electrodo positivo puede fluir a través de la zona electroactiva y sale en la ubicación superior de la zona electroactiva en la dirección indicada por la flecha 165. De manera similar, el material 150 que puede fluir de electrodo negativo puede entrar en la zona 125 electroactiva negativa en la dirección indicada por la flecha 170. El material 150 de electrodo negativo puede fluir a través de la zona electroactiva y sale en ubicación superior de la zona electroactiva en la dirección indicada por la flecha 175. La dirección de la flecha puede invertirse, por ejemplo, cuando se alterna entre operaciones de carga y descarga. Se indica que la ilustración de la dirección de flujo es arbitraria en la figura. El flujo puede ser continuo o intermitente. En algunas realizaciones, los materiales de flujo redox positivos o negativos se almacenan en un tanque o zona de almacenamiento (no mostrado) antes de su uso. En algunas realizaciones, los materiales de electrodo redox que pueden fluir pueden reemplazarse y renovarse continuamente de las zonas de almacenamiento, generando así un sistema de almacenamiento de energía con una capacidad de energía muy alta. En algunas realizaciones, se usa un dispositivo de transporte para introducir materiales electroactivos de almacenamiento de iones positivos y negativos en las zonas electroactivas positiva y negativa, respectivamente. En algunas realizaciones, se usa un dispositivo de

transporte para transportar materiales electroactivos de almacenamiento de iones positivos y negativos agotados fuera de las zonas electroactivas positiva y negativa, respectivamente, y al interior de tanques de almacenamiento para materiales electroactivos agotados para la recarga. En algunas realizaciones, el dispositivo de transporte puede ser una bomba o cualquier otro dispositivo convencional para el transporte de fluido. En algunas realizaciones específicas, el dispositivo de transporte es una bomba peristáltica.

Durante el funcionamiento, los materiales electroactivos positivo y negativo pueden experimentar reducción y oxidación. Los iones pueden moverse a través de la membrana permeable y los electrones pueden fluir a través de un circuito externo para generar corriente. En una batería de flujo típica, los iones o complejos de iones activos redox experimentan oxidación o reducción cuando están en proximidad estrecha a o en contacto con un colector de corriente que normalmente no experimenta por sí mismo actividad redox. Un colector de corriente de este tipo puede estar hecho por ejemplo, de carbono o metal no reactivo. Por tanto, la velocidad de reacción de las especies activas redox puede determinarse mediante la velocidad con la que las especies se aproximan suficientemente al colector de corriente como para estar en comunicación eléctrica, así como la velocidad de la reacción redox una vez que está en comunicación eléctrica con el colector de corriente. En algunos casos, el transporte de iones a través de la membrana iónicamente conductora puede limitar la velocidad de la reacción de la célula. Por tanto la velocidad de carga o descarga de la batería de flujo, o la razón de potencia con respecto a la energía, puede ser relativamente baja. El número de células de batería o área total de los separadores o zonas electroactivas y la composición y velocidades de flujo de las composiciones redox que pueden fluir pueden variarse para proporcionar una potencia suficiente para cualquier aplicación dada.

En algunas realizaciones, al menos una de la composición redox que puede fluir positiva o negativa incluye un material electroactivo líquido de almacenamiento de iones semisólido o condensado.

Durante la operación de descarga, la diferencia en potenciales electroquímicos del electrodo positivo y negativo del dispositivo de flujo redox puede producir una diferencia de voltaje entre los electrodos positivo y negativo; esta diferencia de voltaje produciría una corriente eléctrica si los electrodos estuviesen conectados en un circuito conductor. En algunas realizaciones, durante la descarga, se transporta un nuevo volumen de composición de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir cargada desde un tanque de almacenamiento de composición cargada al interior de la zona electroactiva. En algunas realizaciones, durante la descarga, la composición de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir descargada o agotada puede transportarse fuera de la zona electroactiva y almacenarse en un receptáculo de almacenamiento de composición descargada hasta el final de la descarga.

Durante la operación de carga, el electrodo que contiene composición redox que puede fluir puede hacerse funcionar a la inversa, o bien electroquímica o mecánicamente. En algunas realizaciones, la composición de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir agotada puede reponerse mediante el transporte de la composición redox agotada fuera de la zona electroactiva e introduciendo la composición de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir completamente cargada en la zona electroactiva. Esto podría lograrse usando un dispositivo de transporte de fluido tal como una bomba. En algunas otras realizaciones, puede aplicarse una diferencia de voltaje opuesta al dispositivo de almacenamiento de energía redox que puede fluir para impulsar la corriente electrónica y corriente iónica en una dirección opuesta a la de la descarga, para revertir la reacción electroquímica de descarga, cargando por tanto la composición redox que puede fluir de los electrodos positivo y negativo. En algunas realizaciones específicas, durante la carga, la composición de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir descargada o agotada se transporta mecánicamente al interior de la zona electroactiva para cargarse bajo la diferencia de voltaje opuesta aplicada a los electrodos. En algunas realizaciones específicas, la composición de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir cargada se transporta fuera de la zona electroactiva y se almacena en un receptáculo de almacenamiento de composición cargada hasta el final de la carga. El transporte puede lograrse usando un dispositivo de transporte de fluido tal como una bomba.

Una distinción entre una batería de flujo anolito y catolito convencional y las fases líquidas o sólidas de almacenamiento de iones tal como se ejemplifican en el presente documento es la concentración molar o molaridad de especies redox en el compuesto de almacenamiento. Por ejemplo, anolitos o catolitos convencionales que tienen especies redox disueltas en disolución acuosa pueden estar limitadas en su molaridad a una concentración normalmente de 2 M a 8 M. Pueden ser necesarias disoluciones altamente ácidas para alcanzar el extremo superior de este intervalo de concentración. En cambio, cualquier composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir tal como se describe en el presente documento puede tener, cuando se toma en moles por litro o molaridad, una concentración de al menos 10 M de especies redox, preferiblemente al menos 12 M, todavía preferiblemente al menos 15 M, y todavía preferiblemente al menos 20 M. El material electroquímicamente activo puede ser un material de almacenamiento de iones o cualquier otro compuesto o complejo de iones que pueda experimentar reacción faradaica con el fin de almacenar energía. El material electroactivo también puede ser un material de múltiples fases incluyendo la fase líquida o sólida activa redox descrita anteriormente mezclada con una fase no activa redox, incluyendo suspensiones sólido-líquidas, o mezclas de múltiples fases líquido-líquido, incluyendo micelas o emulsiones que tienen un material de almacenamiento de iones líquido mezclado íntimamente con una fase líquida de soporte. En el caso de compuestos de almacenamiento



líquidos tanto semisólidos como condensados para las composiciones redox de almacenamiento de iones que pueden fluir, se contemplan sistemas que utilizan diversos iones de trabajo, incluyendo sistemas acuosos en los que  $H^+$  u  $OH^-$  son los iones de trabajo, sistemas no acuosos en los que  $Li^+$ ,  $Na^+$  u otros iones alcalinos son los iones de trabajo, incluso iones de trabajo alcalinotérreos tales como  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  o  $Al^{3+}$ . En cada uno de estos casos, puede requerirse un material de almacenamiento de electrodo negativo y un material de almacenamiento de electrodo positivo, almacenando el electrodo negativo el ion de trabajo de interés a un potencial electroquímico absoluto menor que el electrodo positivo. El voltaje de la célula puede determinarse aproximadamente mediante la diferencia en los potenciales de almacenamiento de iones de los dos materiales de electrodo de almacenamiento de iones.

Los sistemas que emplean materiales de almacenamiento de iones tanto negativos como positivos son particularmente ventajosos porque no hay subproductos electroquímicos adicionales en la célula. Los materiales de electrodos tanto positivo como negativo son insolubles en el electrolito de flujo y el electrolito no se contamina con productos de la composición electroquímica que deben retirarse y regenerarse. Además, sistemas que emplean materiales de almacenamiento de iones de litio tanto negativos como positivos son particularmente ventajosos cuando se usan composiciones electroquímicas no acuosas.

En algunas realizaciones, la composiciones redox de almacenamiento de iones líquidas semisólidas o condensadas que pueden fluir incluyen materiales que se demuestra que funcionan en baterías de iones de litio convencionales, sólidas. En algunas realizaciones, los materiales electroactivos que pueden fluir positivos contienen materiales electroactivos positivos de litio y los cationes de litio se transportan entre el electrodo negativo y electrodo positivo, intercalándose en partículas sólidas, huéspedes suspendidas en un electrolito líquido.

En algunas realizaciones al menos uno de los electrodos de almacenamiento de energía incluye un líquido de almacenamiento de iones condensado de un compuesto activo redox, que puede ser orgánico o inorgánico, e incluye pero no se limita a metal litio, metal sodio, aleaciones de metal litio, aleaciones de galio e indio con o sin litio disuelto, cloruros de metales de transición fundidos, cloruro de tionilo, y similares, o polímeros redox y compuestos orgánicos que son líquidos en las condiciones de funcionamiento de la batería. Una forma líquida de este tipo también puede diluirse o mezclarse con otro líquido no activo redox que es un diluyente o disolvente, incluyendo mezclado con diluyente de este tipo para formar una fase líquida de fusión inferior. Sin embargo, a diferencia del catolito o anolito de células de flujo convencionales, el componente activo redox comprenderá en masa al menos el 10% de la masa total del electrolito que puede fluir, y preferiblemente al menos el 25%.

En algunas realizaciones, el material de electrodo activo redox, ya se use como un formato líquido semisólido o condensado tal como se definió anteriormente, comprende un compuesto redox orgánico que almacena el ion de trabajo de interés a un potencial útil para el electrodo o bien positivo o bien negativo de una batería. Tales materiales de almacenamiento activos redox orgánicos incluyen polímeros conductores dopados con "p" tales como materiales a base de polianilina o poliacetileno, electrodos de radicales orgánicos o polinitróxido (tales como los descritos en: H. Nishide *et al.*, *Electrochim. Acta*, 50, 827-831, (2004), y K. Nakahara, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 359, 351-354 (2002)), compuestos orgánicos a base de carbonilo, y oxocarbonos y carboxilato, incluyendo compuestos tales como  $Li_2C_6O_6$ ,  $Li_2C_8H_4O_4$  y  $Li_2C_6H_4O_4$  (véase por ejemplo M. Armand *et al.*, *Nature Materials*, DOI: 10.1038/nmat2372).

En algunas realizaciones, el material de electrodo activo redox comprende un sol o gel, incluyendo por ejemplo soles o geles de óxidos de metal producidos mediante la hidrólisis de alcóxidos de metal, entre otros procedimientos generalmente conocidos como "procesamiento de sol-gel". Geles de óxido de vanadio de composición  $V_xO_y$  están entre tales materiales de sol-gel activos redox.

Otros materiales activos positivos adecuados incluyen compuestos sólidos conocidos por los expertos en la técnica como los usados en baterías de NiMH (níquel-hidruro de metal) y níquel-cadmio (NiCd). Todavía otros compuestos de electrodo positivo para el almacenamiento de Li incluyen los usados en baterías de monofluoruro de carbono, generalmente denominados  $CF_x$ , o compuestos de fluoruro de metal que tienen una estequiometría aproximada  $MF_2$  o  $MF_3$  en donde  $M$  comprende Fe, Bi, Ni, Co, Ti, V. Los ejemplos incluyen los descritos en Hong Li, Palani Balaya, y Joachim Maier, Li-Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 [11] A1878-A1885 (2004), M. Bervas, A.N. Mansour, W.-S. Woon, J.F. Al-Sharab, F. Badway, F. Cosandey, L.C. Klein, y G.G. Amatucci, "Investigation of the Lithiation and Delithiation Conversion Mechanisms in a Bismuth Fluoride Nanocomposites", *J. Electrochem. Soc.*, 153, A799 (2006), y I. Plitz, F. Badway, J. Al-Sharab, A. DuPasquier, F. Cosandey y G.G. Amatucci, "Structure and Electrochemistry of Carbono-Metal Fluoride Nanocomposites Fabricated by a Solid State Redox Conversion Reaction", *J. Electrochem. Soc.*, 152, A307 (2005).

Como otro ejemplo, pueden usarse nanotubos de carbono de una única pared (SWNT), nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWNT) que incluyen carbono fullerénico, o nanohilos de metal o metaloide como materiales de almacenamiento de iones. Un ejemplo son los nanohilos de silicio usados como material de almacenamiento de alta densidad de energía en un informe de C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R.A. Huggins, y Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicion nanowires, *Nature Nanotechnology*, publicado en línea el 16 de diciembre de 2007; doi:10.1038/nnano.2007.411.

Los materiales electroactivos a modo de ejemplo para el electrodo positivo en un sistema de litio incluyen la familia general de compuestos de sal de roca ordenados  $\text{LiMO}_2$  incluyendo los que tienen la estructura de tipo  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (denominados "compuestos estratificados") u ortorrómbico- $\text{LiMnO}_2$  o sus derivados de diferente simetría de cristal, ordenación atómica o sustitución parcial de los metales o oxígeno.  $M$  comprende al menos uno metal de transición de la primera fila pero puede incluir metales no de transición incluyendo pero sin limitarse a Al, Ca, Mg o Zr. Los ejemplos de tales compuestos incluyen  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  dopado con Mg,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$  (conocido como "NCA") y  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  (conocido como "NMC"). Otras familias de materiales electroactivos a modo de ejemplo incluye los de estructura de espinela, tales como  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y sus derivados, denominados "nanocompuestos de espinela-estratificados" en los que la estructura incluye regiones nanoscópicas que tienen sal de roca ordenada y ordenación de espinelas,  $\text{LiMPO}_4$  de olivinos y sus derivados, en el que  $M$  comprende uno o más de Mn, Fe, Co o Ni, compuestos parcialmente fluorados tales como  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ , otros compuestos de "polianión" tal como se describieron anteriormente, y óxidos de vanadio  $\text{V}_x\text{O}_y$  incluyendo  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{V}_6\text{O}_{11}$ .

En una o más realizaciones el material activo comprende un compuesto de polianión de metal de transición, por ejemplo tal como se describe en la patente estadounidense n.º 7.338.734. En una o más realizaciones, el material activo comprende un fosfato u óxido de metal de transición de metal alcalino, y por ejemplo, el compuesto tiene una composición  $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{XD}_4)_z$ ,  $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{DXD}_4)_z$  o  $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{X}_2\text{D}_7)_z$ , y tiene valores tales que  $x$ , más  $y(1-a)$  veces una valencia o valencias formales de  $\text{M}'$ , más  $ya$  veces una valencia o valencias formales de  $\text{M}''$ , es igual a  $z$  veces una valencia formal del grupo  $\text{XD}_4$ ,  $\text{X}_2\text{D}_7$  o  $\text{DXD}_4$ ; o un compuesto que comprende una composición  $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{XD}_4)_z$ ,  $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{DXD}_4)_z$  o  $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{X}_2\text{D}_7)_z$  y tiene valores tales que  $(1-a)x$  más la cantidad  $ax$  veces la valencia o valencias formales de  $\text{M}''$  más  $ya$  veces la valencia o valencias formales de  $\text{M}'$  es igual a  $z$  veces la valencia formal del grupo  $\text{XD}_4$ ,  $\text{X}_2\text{D}_7$  o  $\text{DXD}_4$ . En el compuesto,  $A$  es al menos uno de un metal alcalino e hidrógeno,  $\text{M}'$  es un metal de transición de la primera fila,  $X$  es al menos uno de fósforo, azufre, arsénico, molibdeno y tungsteno,  $\text{M}''$  cualquiera de un metal del grupo IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB y VIB,  $D$  es al menos uno de oxígeno, nitrógeno, carbono o un halógeno. El material electroactivo positivo puede ser un material de estructura de olivino  $\text{LiMPO}_4$ , en el que  $M$  es uno o más de V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni, en el que el compuesto está dopado opcionalmente en los sitios de Li, M y O. Las deficiencias en el sitio de Li se compensan mediante la adición de un metal o metaloide, y las deficiencias en el sitio de O se compensan mediante la adición de un halógeno. En algunas realizaciones, el material activo positivo comprende un fosfato de metal de transición y litio dopado con metal de transición, térmicamente estable que tiene la estructura de olivino y que tiene la fórmula  $(\text{Li}_{1-x}\text{Z}_x)\text{MPO}_4$ , en donde  $M$  es uno o más de V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni, y  $Z$  es un dopante de metal no alcalino tal como uno o más de Ti, Zr, Nb, Al o Mg, y  $x$  oscila entre 0,005 y 0,05.

En otras realizaciones, el material de fosfato de metal de transición y litio tiene una composición global de  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1+z}\text{PO}_4$ , en donde  $M$  comprende al menos un metal de transición de la primera fila seleccionado del grupo que consiste en Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni, en donde  $x$  es de desde 0 hasta 1 y  $z$  puede ser positivo o negativo.  $M$  incluye Fe,  $z$  es entre aproximadamente 0,15 y -0,15. El material puede presentar una disolución sólida a lo largo de un intervalo de composición de  $0 < x < 0,15$ , o el material puede presentar una disolución sólida estable a lo largo de un intervalo de composición de  $x$  de entre 0 y al menos aproximadamente 0,05, o el material puede presentar una disolución sólida estable a lo largo de un intervalo de composición de  $x$  de entre 0 y al menos aproximadamente 0,07 a temperatura ambiente (22-25°C). El material también puede presentar una disolución sólida en el régimen pobre en litio, por ejemplo, cuando  $x \geq 0,8$ , o  $x \geq 0,9$ , o  $x \geq 0,95$ .

En algunas realizaciones el material de electrodo activo redox comprende una sal de metal que almacena un ion alcalino experimentando una reacción de desplazamiento o conversión. Ejemplos de tales compuestos incluyen óxidos de metal tales como  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ , normalmente usados como electrodo negativo en una batería de litio, que tras la reacción con Li experimentan una reacción de desplazamiento o conversión para formar una mezcla de  $\text{Li}_2\text{O}$  y el constituyente de metal en forma de un óxido más reducido o la forma metálica. Otros ejemplos incluyen fluoruros de metal tales como  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{CoF}_2$  y  $\text{NiF}_2$ , que experimentan una reacción de desplazamiento o conversión para formar  $\text{LiF}$  y el constituyente de metal reducido. Tales fluoruros pueden usarse como electrodo positivo en una batería de litio. En otras realizaciones el material de electrodo activo redox comprende monofluoruro de carbono o sus derivados. En algunas realizaciones el material que experimenta la reacción de desplazamiento o conversión está en forma de materiales particulados que tienen en promedio dimensiones de 100 nanómetros o menos. En algunas realizaciones el material que experimenta reacción de desplazamiento o conversión comprende un nanocompuesto del material activo mezclado con un huésped inactivo, incluyendo pero sin limitarse a compuestos conductores y relativamente dúctiles tales como carbono, o un metal, o un sulfuro de metal.

En algunas realizaciones la batería de flujo semisólida es una batería de litio, y el compuesto activo de electrodo negativo comprende grafito, aleaciones de carbono-boro grafitico, carbono duro o desordenado, espinela de titanato de litio, o un metal sólido o aleación de metal o metaloide o aleación de metaloide que reacciona con litio para formar compuestos intermetálicos, incluyendo los metales Sn, Bi, Zn, Ag y Al, y los metaloides Si y Ge.

Materiales electroactivos a modo de ejemplo para el electrodo negativo en el caso de un ion de trabajo de litio incluyen carbono grafitico o no grafitico, carbono amorfo o micropérlas de mesocarbono; un metal no litiado o aleación de metal, tal como metales incluyendo uno o más de Ag, Al, Au, B, Ga, Ge, En, Sb, Sn, Si o Zn, o un metal

litiado o aleación de metal incluyendo compuestos tales como Lila,  $Le_aI$ ,  $Le_aI$ , Liz, Lag,  $Li_{10}Ag_3$ ,  $Li_5B_4$ ,  $Li_7B_6$ ,  $Li_{12}Si_7$ ,  $Li_{21}Si_8$ ,  $Li_{13}Si_4$ ,  $Li_{21}Si_5$ ,  $Li_5Sn_2$ ,  $Li_{13}Sn_5$ ,  $Li_7Sn_2$ ,  $Li_{22}Sn_5$ ,  $Li_2Sb$ ,  $Li_3Sb$ , LiBi o  $Li_3Bi$ , o aleaciones de metal amorfas de composiciones litiadas o no litiadas.

5 El colector de corriente puede ser electrónicamente conductor y debe ser electroquímicamente inactivo en las condiciones de funcionamiento de la célula. Los colectores de corriente típicos para células de litio incluyen cobre, aluminio o titanio para el colector de corriente negativo y aluminio para el colector de corriente positivo, en forma de láminas o malla, o cualquier configuración para la que el colector de corriente puede distribuirse en el electrolito y permitir el flujo de fluido. La selección de materiales colectores de corriente la conocen bien los expertos en la técnica. En algunas realizaciones, se usa aluminio como colector de corriente para el electrodo positivo. En algunas realizaciones, se usa cobre como colector de corriente para el electrodo negativo. En otras realizaciones, se usa aluminio como colector de corriente para el electrodo negativo.

15 En algunas realizaciones, el electrodo negativo puede ser un electrodo estacionario convencional, mientras que el electrodo positivo incluye una composición redox que puede fluir. En otras realizaciones, el electrodo positivo puede ser un electrodo estacionario convencional, mientras que el electrodo negativo incluye una composición redox que puede fluir.

20 En algunas realizaciones el compuesto activo redox está presente como una forma a nanoescala, de nanopartícula o nanoestructurada. Esto puede facilitar la formación de suspensiones líquidas estables del compuesto de almacenamiento, y mejora la velocidad de reacción cuando tales partículas están en las proximidades del colector de corriente. Los materiales nanoparticulados pueden tener conformaciones equiaxiales o tener razones de aspecto mayores de aproximadamente 3, incluyendo nanotubos, nanovarillas, nanohilos y nanoplaquetas. También se contemplan nanoestructuras ramificadas tales como nanotetrápodos. Pueden prepararse compuestos de almacenamiento de iones nanoestructurados mediante una variedad de procedimientos incluyendo trituración mecánica, precipitación química, reacción en fase de vapor, reacciones asistidas por láser y bioensamblaje. Los procedimientos de bioensamblaje incluyen, por ejemplo, el uso de virus que tienen ADN programado para formar un patrón de compuesto inorgánico de almacenamiento de iones de interés, tal como se describe en K. T. Nam, D.W. Kim, P.J. Yoo, C.-Y. Chiang, N. Meetong, P.T. Hammond, Y.-M. Chiang, A.M. Belcher, "Virus enabled synthesis and assembly of nanowires for lithium ion battery electrodes", Science, 312, 885 - 888 (2006).

35 En células redox con una composición redox que puede fluir semisólida, una fase sólida demasiado fina puede inhibir la potencia y energía del sistema "obstruyendo" los colectores de corriente. En una o más realizaciones, la composición que puede fluir semisólida contiene tamaños de partículas primarias muy finos para una alta velocidad redox, pero se agregan en aglomerados más grandes. Por tanto en algunas realizaciones, las partículas de compuesto activo redox sólido en las composiciones redox que pueden fluir positivas o negativas están presentes en un agregado poroso de diámetro promedio de 1 micrómetro a 500 micrómetros.

40 La membrana puede ser cualquier membrana convencional que pueda transportar iones. En una o más realizaciones, la membrana es una membrana impermeable a los líquidos que permite el transporte de iones a su través, concretamente un conductor iónico sólido o de gel. En otras realizaciones la membrana es una membrana de polímero porosa infundida con un electrolito líquido que permite el transporte de iones entre los materiales electroactivos de ánodo y cátodo, al tiempo que impide la transferencia de electrones. En algunas realizaciones, la membrana es una membrana microporosa que impide que las partículas que forman las composiciones que pueden fluir de electrodo positivo y negativo crucen la membrana. Los materiales de membrana a modo de ejemplo incluyen polímero de poli(óxido de etileno) (PEO) en el que se compleja una sal de litio para proporcionar conductividad de litio, o membranas de Nafion™ que son conductoras de protones. Por ejemplo, pueden usarse electrolitos a base de PEO como membrana, que es un conductor iónico sólido y libre de perforaciones, opcionalmente estabilizada con otras membranas tales como separadores de fibra de vidrio como capas de soporte. También puede usarse PEO como estabilizador, dispersante, etc. de suspensión espesa en las composiciones redox que pueden fluir positiva o negativa. PEO es estable en contacto con electrolitos a base de carbonato de alquilo típicos. Esto puede ser especialmente útil en químicas de células a base de fosfato con un potencial de célula en el electrodo positivo que es menor de aproximadamente 3,6 V con respecto al metal Li. La temperatura de funcionamiento de la célula redox puede elevarse según sea necesario para mejorar la conductividad iónica de la membrana.

55 En algunas realizaciones, puede usarse un líquido portador para suspender y transportar la fase sólida o líquido condensado de la composición redox que puede fluir. El líquido portador puede ser cualquier líquido que pueda suspender y transportar el líquido de almacenamiento de iones condensado o de fase sólida de la composición redox que puede fluir. A modo de ejemplo, el líquido portador puede ser agua, un disolvente polar tal como alcoholes o disolventes orgánicos apróticos. Se han propuesto numerosos disolventes orgánicos como componentes de electrolitos de baterías de iones de Li, particularmente una familia de ésteres de carbonato cíclicos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, y sus derivados clorados o fluorados, y una familia de ésteres de carbonato de dialquilo acíclicos, tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dipropilo, carbonato de metilpropilo, carbonato de etilpropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de butilmetilo, carbonato de butiletilo y carbonato de butilpropilo. Otros disolventes propuestos como componentes de disoluciones de electrolitos de baterías de iones de Li incluyen  $\gamma$ -BL, dimetoxietano,

tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxolano, dietil éter, sulfolano, metilsulfolano, acetonitrilo, propionitrilo, acetato de etilo, propionato de metilo, propionato de etilo y similares. Estos disolventes no acuosos se usan normalmente como mezclas de múltiples componentes, en las que se disuelve una sal para proporcionar conductividad iónica. Las sales a modo de ejemplo para proporcionar conductividad de litio incluyen LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, y similares.

En algunas realizaciones, la viscosidad de las composiciones redox que experimentan flujo puede estar dentro de un intervalo muy amplio, desde aproximadamente 1 centipoise (cP) hasta aproximadamente 10<sup>6</sup> cP a la temperatura de funcionamiento de la batería, que puede ser de entre aproximadamente -50°C y +500°C. En algunas realizaciones, la viscosidad del electrodo que experimenta flujo es menor de aproximadamente 10<sup>5</sup> cP. En otras realizaciones, la viscosidad es entre aproximadamente 100 cP y 10<sup>5</sup> cP. En las realizaciones en las que se usa un semisólido, el porcentaje en volumen de fases sólidas de almacenamiento de iones puede ser de entre el 5% y el 70%, y el porcentaje de sólidos totales incluyendo otras fases sólidas tales como aditivos conductores puede ser de entre el 10% y el 75%. En algunas realizaciones, la "pila" de células en donde se produce la reacción electroquímica funciona a una temperatura superior para disminuir la viscosidad o aumentar la velocidad de reacción, mientras que los tanques de almacenamiento para el semisólido pueden estar a una temperatura inferior.

En algunas realizaciones, se usan bombas peristálticas para introducir un material electroactivo que contiene sólido en una zona electroactiva, o múltiples zonas electroactivas en paralelo. El volumen completo (ocupado por los tubos, un reservorio de suspensión espesa y las células activas) de la suspensión espesa puede descargarse y recargarse mediante ciclos de suspensión espesa. Las suspensiones espesas de electrodo positivo y electrodo negativo activas pueden someterse a ciclos independientemente a través de la célula por medio de bombas peristálticas. La bomba puede proporcionar un control independiente de las velocidades de flujo de la suspensión espesa de electrodo positivo y la suspensión espesa de electrodo negativo. El control independiente permite que se ajuste el equilibrio de energía a la conductividad de la suspensión espesa y las propiedades de capacidad.

En algunas realizaciones, la bomba peristáltica funciona moviendo un rodillo a lo largo de un tubo flexible. De este modo el fluido dentro del tubo nunca entra en contacto con nada fuera del tubo. En una bomba, un mecanismo de impulsión hace girar un árbol que está acoplado con un cabezal de bomba. El cabezal de bomba sujeta el tubo en su sitio y también usa la rotación del árbol para mover un cabezal rodante a través del tubo para crear un flujo dentro del tubo. Tales bombas se usan a menudo en situaciones en las que el fluido que está transfiriéndose necesita estar aislado (como en transfusiones de sangre y otras aplicaciones médicas). En este caso la bomba peristáltica también puede usarse para transferir fluidos viscosos y suspensiones de partículas. En algunas realizaciones, se usa un circuito cerrado de tubos para hacer que la suspensión espesa discorra en un ciclo, con potencia proporcionada por la bomba peristáltica. En algunas realizaciones, los sistemas de anolito y catolito cerrados pueden estar conectados a reservorios retirables para recoger o suministrar anolito y catolito; permitiendo por tanto que el material activo se recicle externamente. La bomba requerirá una fuente de potencia que puede incluir la obtenida a partir de la célula. En algunas realizaciones, el tubo puede no ser un ciclo cerrado, en cuyo caso serían necesarios reservorios retirables para anolitos y catolitos cargados y descargados; permitiendo por tanto que el material activo se recicle externamente. En algunas realizaciones, se bombean una o más suspensiones espesas a través de la célula redox a una velocidad que permite la carga o descarga completa durante el tiempo de residencia de la suspensión espesa en la célula, mientras que en otras realizaciones se hacen circular una más suspensiones espesas repetidamente a través de la célula redox a una velocidad superior, y sólo se cargan o descargan parcialmente durante el tiempo de residencia en la célula. En algunas realizaciones la dirección de bombeo de una o más suspensiones espesas se invierte intermitentemente para mejorar el mezclado de las suspensiones espesas o para reducir la obstrucción de los conductos en el sistema de flujo.

Las composiciones redox que pueden fluir pueden incluir diversos aditivos para mejorar el rendimiento de la célula redox que puede fluir. La fase líquida de la suspensión espesa semisólida en tales casos comprendería un disolvente, en el que se disuelve una sal de electrolito, y aglutinantes, espesantes u otros aditivos añadidos para mejorar la estabilidad, reducir la formación de gas, mejorar la formación de SEI en las partículas de electrodo negativo, y similares. Los ejemplos de tales aditivos incluyen carbonato de vinileno (VC), carbonato de vinilileno (VEC), carbonato de fluoroetileno (FEC) o cinamatos de alquilo, para proporcionar una capa de pasivación estable sobre el ánodo o una capa de pasivación fina sobre el cátodo de óxido; propanosultona (PS), propenosultona (PrS) o tiocarbonato de etileno como agentes antigasificantes; bifenilo (BP), ciclohexilbenceno o terfenilos parcialmente hidrogenados, como agentes gasificantes/de seguridad/de polimerización de cátodo; o bis(oxalato)borato de litio como agente de pasivación de ánodo. La fase líquida también puede incluir un tipo líquido iónico de electrolito.

En algunas realizaciones, se impide que las composiciones redox que pueden fluir de electrodo positivo y negativo no acuosas absorban agua de impureza y generen ácido (tal como HF en el caso de sal de LiPF<sub>6</sub>) incorporando compuestos que captan agua en la suspensión de material activo o dentro de los tanques de almacenamiento u otras tuberías del sistema. Opcionalmente, los aditivos son óxidos básicos que neutralizan el ácido. Tales compuestos incluyen pero no se limitan a gel de sílice, sulfato de calcio (por ejemplo, el producto conocido como Drierite), óxido de aluminio e hidróxido de aluminio.

En algunas realizaciones, la reología y química de coloides del electrodo de flujo semisólido se ajusta para producir

una suspensión estable a partir de la cual las partículas sólidas se asientan sólo lentamente o nada en absoluto, con el fin de mejorar la fluidez del semisólido y minimizar cualquier remoción o agitación necesaria para evitar el asentamiento de las partículas de material activo. La estabilidad de la suspensión de partículas de material electroactivo puede evaluarse monitorizando una suspensión espesa estática para determinar evidencias de separación sólido-líquido debido a asentamiento de partículas. Tal como se usa en el presente documento, una suspensión de partículas de material electroactivo se considera “estable” cuando no hay asentamiento de partículas observable en la suspensión. En algunas realizaciones, la suspensión de partículas de material electroactivo es estable durante al menos 5 días. Habitualmente, la estabilidad de la suspensión de partículas de material electroactivo aumenta con la disminución del tamaño de partículas suspendidas. En algunas realizaciones, el tamaño de partícula de la suspensión de partículas de material electroactivo es aproximadamente inferior a 10 micrómetros. En algunas realizaciones, el tamaño de partícula de la suspensión de partículas de material electroactivo es aproximadamente inferior a 5 micrómetros. En algunas realizaciones, el tamaño de partícula de la suspensión de partículas de material electroactivo es de aproximadamente 2,5 micrómetros. En algunas realizaciones, se añaden aditivos conductores a la suspensión de partículas de material electroactivo para aumentar la conductividad de la suspensión. Generalmente, fracciones de volumen superior de aditivos conductores tales como partículas de carbono de Ketjen aumentan la conductividad electrónica y estabilidad de la suspensión, pero una cantidad excesiva de aditivos conductores también puede aumentar la viscosidad de la suspensión. En algunas realizaciones, la composición de electrodo redox que puede fluir incluye espesantes o aglutinantes para reducir el asentamiento y mejorar la estabilidad de la suspensión. En algunas realizaciones, el flujo de cizalladura producido por las bombas proporciona una estabilización adicional de la suspensión. En algunas realizaciones, la velocidad de flujo se ajusta para eliminar la formación de dendritas en los electrodos.

En algunas realizaciones, se permite que las partículas de material activo en el semisólido se asienten y se recojan y almacenen por separado, luego vuelven a mezclarse con el líquido para formar el electrodo de flujo según sea necesario.

En algunas realizaciones, la velocidad de carga o descarga de la batería de flujo redox aumenta aumentando la cantidad instantánea de uno o ambos electrodos de flujo en comunicación electrónica con el colector de corriente.

En algunas realizaciones, esto se consigue haciendo que la suspensión semisólida sea más electrónicamente conductora, de modo que la zona de reacción aumente y se extienda dentro del electrodo de flujo. En algunas realizaciones, la conductividad de la suspensión semisólida aumenta mediante la adición de un material conductor, incluyendo pero sin limitarse a metales, carburos de metal, nitruros de metal y formas de carbono incluyendo negro de carbono, polvo de carbono gráfico, fibras de carbono, microfibras de carbono, fibras de carbono que crecen con vapor (VGCF), y fullerenos incluyendo “esferas de fullereno, *buckyballs*”, nanotubos de carbono (CNT), nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWNT), nanotubos de carbono de una única pared (SWNT), láminas de grafeno o agregados de láminas de grafeno, y materiales que comprenden fragmentos fullerénicos que no son predominantemente un tubo o vaina cerrada de la lámina de grafeno. En algunas realizaciones, pueden incluirse materiales particulados de nanovarillas o nanohilos o altamente esperados de materiales activos o aditivos conductores en las suspensiones de electrodo para mejorar la capacidad de almacenamiento de iones o potencia o ambos. Como ejemplo, pueden usarse nanofiltros de carbono tales como VGCF (fibras de carbono que crecen con vapor), nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWNT) o nanotubos de carbono de una única pared (SWNT), en la suspensión para mejorar la conductividad electrónica, u opcionalmente para almacenar el ion de trabajo.

En algunas realizaciones, la conductividad del material de almacenamiento de iones semisólido aumenta recubriendo el sólido del material de almacenamiento de iones semisólido con un material de recubrimiento conductor que tiene una conductividad de electrones mayor que el sólido. Ejemplos no limitativos de material de recubrimiento conductor incluyen carbono, un metal, carburo de metal, nitruro de metal o polímero conductor. En algunas realizaciones, el sólido del material de almacenamiento de iones semisólido se recubre con metal que es inerte redox en las condiciones de funcionamiento del dispositivo de almacenamiento de energía redox. En algunas realizaciones, el sólido del material de almacenamiento de iones semisólido se recubre con cobre para aumentar la conductividad de la partícula de material de almacenamiento. En algunas realizaciones, la partícula de material de almacenamiento se recubre con, aproximadamente, el 1,5% en peso de cobre metálico. En algunas realizaciones, la partícula de material de almacenamiento se recubre con, aproximadamente, el 3,0% en peso de cobre metálico. En algunas realizaciones, la partícula de material de almacenamiento se recubre con, aproximadamente, el 8,5% en peso de cobre metálico. En algunas realizaciones, la partícula de material de almacenamiento se recubre con, aproximadamente, el 10,0% en peso de cobre metálico. En algunas realizaciones, la partícula de material de almacenamiento se recubre con, aproximadamente, el 15,0% en peso de cobre metálico. En algunas realizaciones, la partícula de material de almacenamiento se recubre con, aproximadamente, el 20,0% en peso de cobre metálico. En general, el rendimiento de ciclos del electrodo redox que puede fluir aumenta con los aumentos de los porcentajes en peso del material de recubrimiento conductor. En general, la capacidad del electrodo redox que puede fluir también aumenta con los aumentos de los porcentajes en peso del material de recubrimiento conductor.

En algunas realizaciones, la velocidad de carga o descarga de la batería de flujo redox aumenta ajustando las interacciones entre partículas o la química de coloides del semisólido para aumentar el contacto de las partículas y la formación de redes de percolación de las partículas de material de almacenamiento de iones. En algunas

realizaciones, las redes de percolación se forman en las proximidades de los colectores de corriente. En algunas realizaciones, el semisólido tiene un comportamiento pseudoplástico de modo que fluye más fácilmente cuando se desea. En algunas realizaciones, el semisólido tiene un comportamiento pseudoplástico, por ejemplo de modo que forma redes de percolación a altas velocidades de cizalladura tales como las encontradas en las proximidades del colector de corriente.

La densidad de energía de baterías no acuosas que usan los materiales activos de electrodo que pueden fluir según una o más realizaciones se compara de manera favorable con baterías de anolito y catolito redox convencionales. Los anolitos y catolitos redox, por ejemplo los basados en iones de vanadio en disolución, tienen normalmente una concentración molar de los iones de vanadio de entre 1 y 8 molar, produciéndose las concentraciones superiores cuando se usan concentraciones de ácido altas. Puede compararse la densidad de energía de una suspensión espesa semisólida basada en compuestos de electrodo positivo y negativo de baterías de iones de litio conocidos con estos valores. La fase líquida de la suspensión espesa semisólida en tales casos comprendería un disolvente, incluyendo pero sin limitarse a un carbonato de alquilo o mezcla de carbonatos de alquilo, en el que se disuelve una sal de litio, incluyendo pero sin limitarse a  $\text{LiPF}_6$ , y aglutinantes, espesantes u otros aditivos añadidos para mejorar la estabilidad, reducir la formación de gas, mejorar la formación de SEI en las partículas de electrodo negativo, y similares.

En una célula de flujo redox semisólida no acuosa, una composición redox que puede fluir de electrodo positivo útil es una suspensión de partículas de olivino de metal de transición de litio en el líquido comentado anteriormente. Tales olivinos incluyen  $\text{LiMPO}_4$  en donde  $M$  comprende metales de transición de la primera fila, o disoluciones sólidas, composiciones dopadas o modificadas, o formas no estequiométricas o desordenadas de tales olivinos. Tomando el compuesto  $\text{LiFePO}_4$  como ejemplo ilustrativo, la densidad de olivino  $\text{LiFePO}_4$  es de  $3,6 \text{ g/cm}^3$  y su peso de fórmula es de  $157,77 \text{ g/mol}$ . La concentración de Fe por litro de la olivino sólida es por tanto:  $(3,6/157,77) \times 1000 \text{ cm}^3/\text{litro} = 22,82$  molar. Incluso si está presente en una suspensión diluida sustancialmente mediante líquido, la concentración molar excede con mucho de la de electrolitos redox típicos. Por ejemplo, una suspensión espesa con el 50% de sólidos tiene una concentración de  $11,41 \text{ M}$ , superando incluso electrolitos de baterías de flujo de vanadio altamente concentradas, y esto se logra sin ninguna adición de ácido.

En algunas realizaciones, una composición redox que puede fluir de electrodo positivo en la que el compuesto sólido electroquímicamente activo que forma las partículas es  $\text{LiCoO}_2$ , la densidad es de  $5,01 \text{ g/cm}^3$  y el peso de fórmula es de  $97,874 \text{ g/mol}$ . La concentración de Co por litro es:  $(5,01/97,874) \times 1000 \text{ cm}^3/\text{litro} = 51,19$  molar. La densidad de energía de tales suspensiones espesas semisólidas es claramente un factor varias veces superior al posible con disoluciones de catolito o anolito líquidas convencionales.

En algunas realizaciones, se usa una suspensión de grafito en el líquido, que puede servir como composición redox que puede fluir de electrodo negativo. En funcionamiento, el grafito (u otros carbonos duros y blandos) puede intercalarse con el litio. En el grafito la concentración máxima es de aproximadamente  $\text{LiC}_6$ . Puesto que el grafito tiene una densidad de aproximadamente  $2,2 \text{ g/cm}^3$ , y el peso de fórmula de  $\text{LiC}_6$  es de  $102,94 \text{ g/mol}$ , la concentración de Li por litro de  $\text{LiC}_6$  es:  $(2,2/102,94) \times 1000 = 21,37$  molar. Esto es de nuevo mucho más alto que los anolitos de batería de flujo redox convencional.

Además, las baterías no acuosas tienen voltajes de trabajo de célula que son más de dos veces tan altos que baterías acuosas, en donde el voltaje es normalmente de  $1,2\text{-}1,5 \text{ V}$  debido a la limitación de hidrólisis del agua a mayor voltaje. En cambio, el uso de  $\text{LiFePO}_4$  con grafito en una célula de flujo redox semisólida proporciona un voltaje promedio de  $3,3 \text{ V}$ , y  $\text{LiCoO}_2$  con grafito proporciona un voltaje promedio de  $3,7 \text{ V}$ . Puesto que la energía de cualquier batería es proporcional al voltaje, las baterías que usan composiciones de flujo redox líquidas de soporte de iones condensadas o de suspensión sólida tienen una mejora adicional en la energía con respecto a células de flujo redox basadas en disolución convencionales.

Por tanto una célula de flujo redox semisólida no acuosa puede proporcionar los beneficios de tanto baterías de flujo redox como de baterías de iones de litio convencionales proporcionando un voltaje de célula superior y electrodos de batería de flujo que son mucho más densos en cuanto a la energía que baterías de flujo redox al no estar limitados por metales solubles, sino más bien, que comprenden una suspensión de materiales activos de electrodo sólidos o líquidos, o en el caso de reactantes líquidos densos tales como metales líquidos u otros compuestos líquidos, el electrolito de batería de flujo puede comprender una fracción significativa o incluso una mayoría del propio reactante líquido. A diferencia de la batería primaria o secundaria convencional, la energía almacenada o capacidad total puede aumentarse simplemente aumentando el tamaño de los reservorios que contienen los reactantes, sin aumentar la cantidad de otros componentes tales como el separador, láminas de colector de corriente, envases, y similares. A diferencia de una célula de combustible, una batería de flujo redox semisólida de este tipo es recargable.

Entre muchas aplicaciones, las baterías de flujo redox líquidas de soporte de iones condensadas y semisólidas pueden usarse para alimentar un vehículo híbrido enchufable (PHEV) o un vehículo completamente eléctrico (EV). Actualmente, para mercados en los que la distancia de conducción diaria es larga, tal como los EE.UU. en donde la distancia de conducción diaria mediana es de 33 millas, los PHEV son una solución atractiva porque con una carga

diaria, una batería que suministra 40 millas de autonomía eléctrica (PHEV40) es práctica. Para un coche que pesa aproximadamente 3000 lb esto requiere una batería de aproximadamente 15 kWh de energía y aproximadamente 100 kW de potencia, que es una batería de coste, peso y tamaño manejables.

5 Sin embargo, un EV del mismo tamaño para el mismo patrón de conducción requerirá generalmente una autonomía más larga, tal como una distancia de conducción de 200 millas entre recargas, o 75 kWh, con el fin de proporcionar una reserva de energía y seguridad adecuadas al usuario. Se necesitan baterías de energía específica superior para cumplir las métricas de tamaño, peso y coste que permitirán el uso extendido de EV. Las baterías de flujo redox líquidas de soporte de iones condensadas y semisólidas pueden permitir soluciones de baterías de bajo coste  
10 prácticas para tales aplicaciones. La densidad de energía teórica de la pareja  $\text{LiCoO}_2/\text{carbono}$  es de 380,4 Wh/kg. Sin embargo, baterías de iones de litio de alta potencia y alta energía basadas en tal química proporcionan sólo aproximadamente 100-175 Wh/kg al nivel de la célula, debido a los efectos de dilución de materiales inactivos. Proporcionar una autonomía de 200 millas, que es equivalente a proporcionar 75 kWh de energía, requiere 750-430 kg de células de iones de litio avanzadas actuales. También se requiere masa adicional para otros componentes del sistema de batería tal como envases, sistemas de enfriamiento, el sistema de gestión de la batería, y similares.  
15

Considerando el uso de baterías de iones de litio convencionales en EV, se sabe que la energía específica es más limitante que la potencia. Es decir, una batería con suficiente energía para la autonomía de conducción deseada tendrá normalmente una potencia más que suficiente. Por tanto, el sistema de batería incluye masa y volumen desaprovechados que proporcionan potencia innecesaria. La batería de flujo redox líquida de soporte de iones condensada o semisólida puede tener una porción de generación de potencia más pequeña (o pila) que está dimensionada para proporcionar la potencia necesaria, mientras que la fracción de la masa total restante, más grande puede estar dedicada a las composiciones de flujo redox de electrodo positivo y negativo de alta densidad de energía y su sistema de almacenamiento. La masa de la pila de generación de energía se determina considerando  
20 cuánta pila se necesita para proporcionar los aproximadamente 100 kW necesarios para hacer funcionar el coche. Actualmente están disponibles baterías de iones de litio que tienen una potencia específica de aproximadamente 1000-4000 W/kg. La potencia generada por área unitaria de separador en una batería de este tipo y en las pilas de la célula redox que puede fluir es similar. Por tanto, para proporcionar 100 kW de potencia, se necesitan aproximadamente 25-100 kg de pila.  
25

El resto de la masa de la batería puede proceder predominantemente de las composiciones redox que pueden fluir de electrodo positivo y negativo. Puesto que la densidad de energía teórica para la pareja de  $\text{LiCoO}_2/\text{carbono}$  es de 380,4 Wh/kg, la cantidad total de material activo requerida para proporcionar 75 kWh de energía es de solo 197 kg. En baterías de flujo el material activo es de lejos la fracción de masa más grande de las composiciones redox que  
30 pueden fluir de electrodo positivo y negativo, procediendo el resto de los aditivos y la fase de electrolito líquida, que tiene una densidad menor que los compuestos de almacenamiento de iones. La masa de las composiciones redox que pueden fluir de electrodo positivo y negativo necesaria para suministrar los 75 kWh de energía es de sólo aproximadamente 200 kg.  
35

Por tanto, incluyendo tanto la masa de la pila (25-100 kg) como la masa de la composición redox que puede fluir de electrodo positivo y negativo (200 kg), una batería de flujo semisólida para suministrar una autonomía de 200 millas puede pesar de 225 a 300 kg de masa, mucho menos que la masa (y el volumen) de baterías de iones de litio avanzadas que proporcionan la misma autonomía. La energía específica de un sistema de este tipo es de 75 kWh dividida entre la masa de la batería, o de 333 a 250 Wh/kg, aproximadamente dos veces la de células de litio  
40 actuales. A medida que la energía total del sistema aumenta, la energía específica se aproxima al valor teórico de 380,4 Wh/kg puesto que la masa de la pila es una fracción en disminución del total. En este sentido la batería de flujo de litio recargable tiene un comportamiento de aumento de escala diferente que las células de iones de litio convencionales, en las que la densidad de energía es menos del 50% del valor teórico independientemente del tamaño del sistema, debido a la necesidad de un gran porcentaje de materiales inactivos con el fin de tener una  
45 batería que funciona.  
50

Por tanto, en un conjunto de realizaciones, se proporciona una batería de flujo de iones de litio recargable. En algunas realizaciones, una batería de este tipo tiene una energía específica relativamente alta a una energía total relativamente pequeña para el sistema, por ejemplo una energía específica de más de aproximadamente 150 Wh/kg a una energía total de menos de aproximadamente 50 kWh, o más de aproximadamente 200 Wh/kg a una energía total menor de aproximadamente 100 kWh, o más de aproximadamente 250 Wh/kg a una energía total menor de  
55 aproximadamente 300 kWh.

En otro conjunto de realizaciones, un dispositivo de flujo redox usa uno o más electrodos de referencia durante el funcionamiento para determinar el potencial absoluto en los colectores de corriente positivo y negativo, usándose los potenciales en un bucle de retroalimentación para determinar la velocidad de suministro apropiada de composiciones redox que pueden fluir de electrodo positivo y negativo. Por ejemplo, si la reacción catódica se completa más rápido que la reacción anódica, la célula se verá "subalimentada en el cátodo" y se producirá una mayor polarización en el electrodo positivo. En este caso, la detección del potencial de cátodo indicará un estado  
60 estado latente, y la velocidad de suministro de la composición redox que puede fluir de electrodo positivo puede aumentarse. Si la célula de flujo está usándose a alta potencia, y las reacciones de tanto el cátodo como el ánodo  
65

están completándose y dando como resultado un estado completamente descargado o cargado a las velocidades de flujo instantáneas, esto también puede detectarse usando los potenciales de colector de corriente, y las velocidades las composiciones redox que pueden fluir de tanto electrodo positivo como negativo aumentan para que “coincidan” con la velocidad de corriente deseada de la célula.

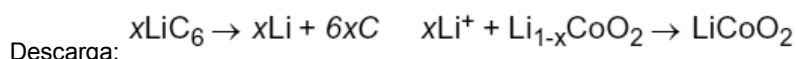
5 Puede usarse más de un electrodo de referencia con el fin de determinar la variación de posición en la utilización y finalización de la reacción electroquímica dentro de la batería de flujo. Considérese por ejemplo una pila plana en la que las composiciones redox que pueden fluir de electrodo positivo y negativo fluyen paralelas al separador y los electrodos, entrando en la pila por un extremo y saliendo por el otro. Puesto que los materiales activo de cátodo y activo de ánodo pueden comenzar a cargarse o descargarse tan pronto como están en comunicación eléctrica, el grado de reacción puede diferir en la entrada y la salida de la pila. Colocando electrodos de referencia en más de una posición dentro de la pila y dentro de la célula, puede determinarse el estado casi instantáneo de la célula con respecto al estado de carga o descarga y la polarización local. La eficacia de funcionamiento, potencia y utilización de la célula pueden optimizarse teniendo en cuenta las entradas de voltaje desde los electrodos de referencia y alterando parámetros de funcionamiento tales como velocidad de flujo total o relativa de catolito y anolito.

Los electrodos de referencia pueden colocarse en cualquier parte dentro del sistema de dispositivo de flujo. Por ejemplo, teniendo electrodos de referencia en los tanques de almacenamiento de composición redox que puede fluir de electrodo positivo y negativo, o teniendo una célula electroquímica separada dentro de los tanques de almacenamiento, puede monitorizarse el estado de carga y descarga de las composiciones redox que pueden fluir de electrodo positivo y negativo en el tanque. Esto también puede usarse para determinar la velocidad de flujo de las suspensiones semisólidas cuando se hace funcionar la batería con el fin de proporcionar la potencia y energía necesarias. La posición del electrodo de referencia permite la determinación del voltaje local en o bien el anolito, el catolito o bien el separador. Múltiples electrodos de referencia permiten que se determine la distribución espacial del voltaje. Las condiciones de funcionamiento de las células, que pueden incluir velocidades de flujo, pueden ajustarse para optimizar la densidad de potencia por medio de cambios en la distribución de voltaje.

En algunas realizaciones, la célula de flujo redox semisólida es una célula recargable de litio no acuosa y usa como electrodo de referencia un compuesto de almacenamiento de litio que está litiado para producir un potencial constante (potencial químico de litio constante) a lo largo de un intervalo de concentraciones de litio. En algunas realizaciones el material activo de litio en el electrodo de referencia es espinela de titanato de litio u óxido de vanadio y litio o un fosfato de metal de transición y litio incluyendo pero sin limitarse a una olivino de metal de transición y litio de fórmula general  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  en donde M comprende un metal de transición de la primera fila. En algunas realizaciones el compuesto es olivino de  $\text{LiFePO}_4$  u olivino de  $\text{LiMnPO}_4$  o mezclas de disoluciones sólidas de las dos.

Ejemplo 1: Batería de flujo redox de litio semisólida.

En la figura 2 se muestra una célula 200 de flujo redox a modo de ejemplo para un sistema de litio. En este ejemplo, la membrana 210 es una membrana microporosa tal como una película de separador de polímero (por ejemplo, Celgard™ 2400) que impide que las partículas 220 de cátodo y las partículas 230 de ánodo crucen la membrana, o es una película no porosa sólida de un conductor de iones de litio. Los colectores 240, 250 de corriente de electrodo negativo y positivo están hechos de cobre y aluminio, respectivamente. La composición del electrodo negativo incluye una suspensión de carbono duro o grafito. La composición de electrodo positivo incluye  $\text{LiCoO}_2$  o  $\text{LiFePO}_4$  como componente activo redox. Se añaden opcionalmente materiales particulados de carbono a las suspensiones de cátodo o ánodo para mejorar la conductividad electrónica de las suspensiones. El disolvente en el que se suspenden las partículas de material activo positivo y negativo es una mezcla de carbonato de alquilo e incluye una sal de litio disuelta tal como  $\text{LiPF}_6$ . La composición de electrodo positivo se almacena en el tanque 260 de almacenamiento de electrodo positivo, y se bombea al interior de la zona electroactiva usando la bomba 265. La composición de electrodo negativo se almacena en el tanque 270 de almacenamiento de electrodo negativo, y se bombea al interior de la zona electroactiva usando la bomba 275. Para el carbono y el  $\text{LiCoO}_2$ , las reacciones electroquímicas que se producen en la célula son las siguientes:

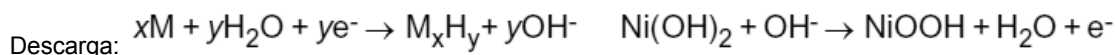


Ejemplo 2: Batería de flujo redox de hidruro de metal de níquel semisólida.

En la figura 3 se muestra una célula de flujo redox a modo de ejemplo para un sistema de níquel. En este ejemplo, la membrana 310 es una membrana microporosa permeable al electrolito que impide que las partículas 320 de cátodo y las partículas 330 de ánodo crucen la membrana, o es una película no porosa sólida de un conductor de iones protones, tal como Nafion. Los colectores 340, 350 de corriente de electrodo negativo y positivo están hechos de carbono. La composición de electrodo negativo incluye una suspensión de un metal que absorbe hidrógeno, M. La



composición de electrodo positivo incluye NiOOH como componente activo redox. Se añaden opcionalmente materiales particulados de carbono a las suspensiones de cátodo o ánodo para mejorar la conductividad electrónica de las suspensiones. El disolvente en el que se suspenden las partículas de material activo positivo y negativo es una disolución acuosa que contiene una sal que genera hidroxilo tal como KOH. La composición de electrodo positivo se almacena en el tanque 360 de almacenamiento de electrodo positivo, y se bombea al interior de la zona electroactiva usando la bomba 365. La composición de electrodo negativo se almacena en el tanque 370 de almacenamiento de electrodo negativo, y se bombea al interior de la zona electroactiva usando la bomba 375. Las reacciones electroquímicas que se producen en la célula tras la descarga son las siguientes (siendo las reacciones tras la carga las inversas a estas):



Ejemplo 3: Batería de flujo redox monitorizada con electrodo de referencia.

En la figura 4 se muestra una batería de flujo redox a modo de ejemplo que usa un electrodo de referencia para optimizar el rendimiento de la célula. La célula incluye dos membranas 410, 415. Los electrodos 420, 425, 430 de referencia está situados entre las dos membranas 410, 415 en una cara opuesta a la de las zonas 440, 445 electroactivas en donde la composición 442 de flujo redox de electrodo positivo y la composición 447 de flujo redox de electrodo negativo fluyen, respectivamente. La célula también incluye colectores 450, 460 negativo y positivo, respectivamente.

El potencial en cada electrodo de referencia 420, 425 y 430 puede determinarse y asignársele un valor de  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  y  $\phi_3$ , respectivamente. Los potenciales en los electrodos 450, 460 de trabajo (colectores de corriente) también puede determinarse y asignársele un valor de  $W_1$  y  $W_2$ , respectivamente. Las diferencias de potencial de los componentes de la célula pueden medirse tal como sigue:

$$(W_1 - W_2) = \text{voltaje de la célula}$$

$$(W_2 - \phi_3) = \text{potencial en el cátodo}$$

$$(W_1 - \phi_3) = \text{potencial en el ánodo}$$

$$(\phi_3 - \phi_3) \text{ o } (\phi_2 - \phi_1) = \text{grado de reacción a medida que las composiciones redox fluyen a lo largo de la pila}$$

En este ejemplo, se usan tres electrodos de referencia dentro de la pila de generación de potencia (zona electroactiva) con el fin de determinar si las velocidades de flujo de las composiciones de flujo redox de electrodo positivo y negativo están a una velocidad adecuada para obtener una potencia deseada. Por ejemplo, si la velocidad de flujo es demasiado lenta durante la descarga, las composiciones de flujo redox de electrodo positivo y negativo se descargan completamente a medida que entran en la pila y a lo largo de la mayor parte de su tiempo de residencia en la pila no hay una alta diferencia de potencial químico para el litio. Una velocidad de flujo superior permite obtener mayor potencia. Sin embargo, si la velocidad de flujo es demasiado alta, los materiales activos pueden no ser capaces de cargarse o descargarse completamente durante su tiempo de residencia en la pila. En este caso la velocidad de flujo de las suspensiones espesas puede ralentizarse para obtener una mayor energía de descarga, o pueden recircularse una o más suspensiones espesas para obtener una descarga más completa. En el caso de la carga, una velocidad de flujo demasiado alta impide que los materiales se carguen completamente durante un único pase, y la energía almacenada es menor que la capacidad del sistema, en cuyo caso la velocidad de flujo de la suspensión espesa puede disminuirse, o usarse recirculación, para obtener una carga más completa de los materiales activos disponibles.

Ejemplo 4: Preparación de óxido de cobalto molido con chorro, parcialmente deslitiado.

Se molió con chorro óxido de cobalto y litio a 15.000 rpm para producir partículas con un diámetro promedio de 2,5 micrómetros. Se deslitió químicamente una muestra de 20 g de óxido de cobalto y litio molido con chorro haciendo reaccionar con 2,5 g de tetrafluoroborato de nitronio en acetonitrilo a lo largo de 24 horas. El  $Li_{1-x}CoO_2$  deslitiado, que tiene también una conductividad electrónica superior en virtud de estar parcialmente deslitiado, se usa como material activo en una suspensión semisólida de cátodo.

Ejemplo 5: Preparación de un polvo de grafito recubierto electrolíticamente con cobre.

Se recubrió parcialmente polvo de ánodo gráfitico de microperlas de mesocarbono de calidad comercial (MCMB 6-28) con el 3,1% en peso de cobre metálico por medio de una reacción de chapado no electrolítica. Se agitó sucesivamente MCMB (87,5 g) en las cuatro disoluciones acuosas enumeradas en la tabla 1. Entre cada etapa, se recogió el polvo mediante filtrado y se lavó con agua de calidad para reactivo. En la disolución final, se añadió una disolución concentrada de hidróxido de sodio para mantener un pH de 12. Aumentar las concentraciones de las

especies en la disolución 4 produciría polvos más ricos en cobre. Se caracterizaron polvos con fracciones en peso del 1,6%, el 3,1%, el 8,6%, el 9,7%, el 15% y el 21,4% de cobre preparando suspensiones espesas tal como se describe en el ejemplo 7, y sometiendo a prueba las suspensiones tal como se describe en el ejemplo 8. El rendimiento de ciclos aumentó y la capacidad aumentó con los porcentajes en peso de chapado con cobre ilustrados en la figura 5.

Tabla 1. Cuatro disoluciones acuosas usadas para tratar MCMB.

Disolución	Compuesto químico	Concentración (M)
1 (1 h)	Ácido nítrico	4,0
2 (2 h)	Cloruro estanoso	0,10
	Ácido clorhídrico	0,10
3 (2 h)	Cloruro de paladio	0,0058
	Ácido clorhídrico	0,10
4 (0,5 h)	Sulfato de cobre	0,020
	EDTA	0,050
	Formaldehído	0,10
	Sulfato de sodio	0,075
	Formiato de sodio	0,15
	Polietilenglicol	0,03
	Hidróxido de sodio	Mantener a pH 12

#### 10 Ejemplo 6: Preparación de una suspensión espesa de cátodo.

Se sintetizó una suspensión que contenía una fracción en volumen del 25% de óxido de cobalto y litio molido con chorro, deslitiado, una fracción en volumen del 0,8% de Ketjen Black y una fracción en volumen del 74,2% de un electrolito de batería de iones de litio convencional. Se preparó una suspensión de cátodo estable mezclando 8,9 g de óxido de cobalto y litio molido con chorro, deslitiado con 0,116 g de filtro de carbono Ketjen Black. Se suspendió el polvo mezclado en 5 ml de electrolito y se sometió la suspensión a ultrasonidos durante 20 minutos. Una suspensión de este tipo era estable (es decir, no había asentamiento de partículas observable) durante al menos 5 días. Se midió que la conductividad de una suspensión de este tipo era de 0,022 S/cm en una medición de espectroscopía de impedancia CA. Se sometieron a prueba tales suspensiones espesas en células estáticas y de flujo tal como se describe en los ejemplos posteriores. La experimentación con las proporciones relativas de los constituyentes de las suspensiones espesas mostró que pueden prepararse fracciones de volumen superior de óxido de cobalto y litio, lo que aumenta la capacidad de almacenamiento de la suspensión. El aumento de la fracción en volumen de sólidos en la suspensión también aumentó la viscosidad de las suspensiones semisólidas. Fracciones en volumen superiores de partículas de carbono de Ketjen aumentaron la estabilidad y conductividad electrónica de la suspensión, pero también la viscosidad de la suspensión. Se usó una experimentación sencilla para determinar las fracciones en volumen de óxido de cobalto y litio y carbono de Ketjen que producen suspensiones espesas de viscosidad adecuada para el funcionamiento del dispositivo.

#### 30 Ejemplo 7: Preparación de una suspensión espesa de ánodo.

Se sintetizó una suspensión que contenía una fracción en volumen del 40% de grafito en una fracción en volumen del 60% de un electrolito de batería de iones de litio convencional mezclando 2,88 g de grafito chapado con cobre (el 3,1% en peso cobre) con 2,0 ml de electrolito. Se sometió la mezcla a ultrasonidos durante 20 minutos. La conductividad de la suspensión espesa era de 0,025 S/cm. Se observó que cargas de cobre superiores aumentaban la viscosidad de las suspensiones espesas.

#### Ejemplo 8: Pruebas de semicélulas estáticas en suspensiones espesas de cátodo y ánodo.

Se cargaron muestras de suspensión semisólida, tal como se describe en los ejemplos 6 y 7, y se descargaron electroquímicamente frente a un electrodo de metal litio en una célula electroquímica en donde la suspensión era estática. Se colocó la suspensión espesa de cátodo o ánodo en un pocillo metálico que también actuaba como colector de corriente. Se mecanizaron el pocillo y los colectores de corriente a partir de aluminio y cobre para el cátodo y ánodo, respectivamente. Los pocillos que contienen las suspensiones espesas tenían una conformación cilíndrica de 6,3 mm de diámetro y profundidades que oscilaban entre 250 - 800  $\mu\text{m}$ . Una película de separador Celgard 2500 separaba la suspensión espesa de un contraelectrodo de metal litio, y se añadió un exceso de electrolito a los huecos en la célula para garantizar que los materiales sometidos a prueba electroquímicamente permanecieran humedecidos con electrolito. Se realizaron las pruebas en una caja de guantes llena de argón. En la figura 6 se muestra un gráfico representativo del voltaje como función de la capacidad de carga para la semicélula de suspensión espesa de cátodo. En la figura 9 se muestra un gráfico representativo de la capacidad de descarga del cátodo frente al número de ciclos. En la figura 7 se muestra un gráfico representativo del voltaje como función de la capacidad de carga para la semicélula de suspensión espesa de ánodo. Tanto el ánodo como el cátodo se comportaban electroquímicamente de una manera similar a sus homólogos sólidos (no suspendidos). En la tabla 2

se muestran mediciones de capacidad de ejemplo.

Tabla 2. Mediciones de capacidad de ejemplo

Material de suspensión espesa	Capacidad específica en mAh por gramo de MCMB o LiCoO <sub>2</sub>	Capacidad específica en mAh por gramo de suspensión espesa	Capacidad volumétrica en mAh por ml de suspensión espesa
MCMB con el 0% en peso de Cu depositado, <sup>1</sup> el 40% en vol. de polvo de ánodo en el electrolito	96	51	85
MCMB con el 3,1% en peso de Cu, <sup>2</sup> el 40% en vol. de polvo de ánodo en el electrolito	344	179	300
MCMB en el 15% en peso de Cu, <sup>1</sup> el 40% en vol. de polvo de ánodo en el electrolito	252	123	219
MCMB con el 21,4% en peso de Cu, <sup>3</sup> el 40% en vol. de polvo de ánodo en el electrolito	420	190	354
el 26% en vol. de LiCoO <sub>2</sub> , el 0,8% en vol. de negro de carbono Ketjen en el electrolito <sup>4</sup>	97	56	127

- 5 <sup>1</sup>Capacidad calculada a partir del 2º ciclo de descarga en un experimento de ciclos galvanostáticos C/20 entre 0,01 V y 0,6V frente a metal Li; <sup>2</sup>Capacidad calculada a partir del 2º ciclo de descarga en un experimento de ciclos de carga CCCV C/20, descarga galvanostática C/20 entre 0,01 V y 1,6 V frente a metal Li; <sup>3</sup>Capacidad calculada a partir del 2º ciclo de descarga en un experimento de ciclos galvanostáticos C/20 entre 0,01 V y 1,6 V frente a metal Li;
- 10 <sup>4</sup>capacidad calculada a partir de la 2ª descarga en un experimento de ciclos galvanostáticos C/3 entre 4,4 V y 2 V.

Ejemplo 9: Pruebas de células estáticas de célula de iones de litio completa que usa suspensiones semisólidas de cátodo y ánodo.

- 15 Se cargaron y descargaron electroquímicamente las suspensiones espesas de cátodo y ánodo, tal como se describe en los ejemplos 6 y 7, una frente a otra en una célula electroquímica estática. Se colocó cada una de las suspensiones espesas de cátodo y ánodo en pocillos metálicos/colectores de corriente de las dimensiones descritas en el ejemplo 8. Los pocillos/colectores de corriente estaban hechos de aluminio y cobre para el cátodo y ánodo, respectivamente. Una película Celgard 2500 separada las dos suspensiones espesas en la célula. Se cargaron y
- 20 descargaron las suspensiones de cátodo y ánodo una en relación con la otra repetidamente en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas, realizándose las pruebas galvanostáticas a velocidades de C que oscilan entre C/20 y C/10. En el panel inferior de la figura 8 se muestra un gráfico representativo del voltaje como función del tiempo. La capacidad de carga o descarga correspondiente se muestra en el panel superior de la figura 8. En esta prueba, se cargó la célula en condiciones potencioestáticas, manteniendo el voltaje de la célula a 4,4 V, mientras que se monitorizaba la capacidad de carga. La velocidad de carga es inicialmente alta, luego disminuye. Entonces se
- 25 descargó galvanostáticamente la célula a una velocidad C/20. La capacidad obtenida en la primera descarga es ~3,4 mAh, que es el 88% de la capacidad teórica del ánodo en la célula. Hay un exceso de cátodo en esta célula que por tanto no se utiliza completamente.

- 30 Ejemplo 10: Suspensión de ánodo de espinela de titanato de litio.

La espinela de titanato de litio, que puede tener un intervalo de razones de Li:Ti:O y también puede doparse con diversos metales o no metales, y de la cual una composición no limitativa es Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, se intercala con litio fácilmente a un voltaje termodinámico próximo a 1,5 V con respecto a Li/Li<sup>+</sup>, y aumenta su conductividad electrónica a medida que se inserta Li debido a la reducción de Ti<sup>4+</sup> a Ti<sup>3+</sup>. Se mezcla una muestra de 5 g de polvo de espinela de titanato de litio con 100 mg de Ketjen Black y se suspende en 10 ml de un electrolito de batería de iones de litio convencional, y se somete la suspensión a ultrasonidos durante 20 minutos. Una suspensión de este tipo no se separa en sus componentes durante al menos 48 horas. Se cargó y descargó esta suspensión en una semicélula de litio tal como se describió en el ejemplo 8. La figura 10 muestra las curvas de inserción y extracción de litio galvanostáticas para la suspensión a una velocidad C/1,4 relativamente alta. Durante la etapa de inserción de litio, el voltaje promedio es muy próximo al voltaje termodinámico de 1,55 V, mientras que tras la extracción el voltaje promedio es algo superior.

- 45 Ejemplo 11: Pruebas de semicélula de flujo en suspensiones espesas de cátodo y ánodo

Se cargaron y descargaron electroquímicamente muestras, tal como se describe en los ejemplos 6 y 7, frente a un

electrodo de metal litio en una célula electroquímica de flujo. Se bombeó la suspensión espesa de cátodo o ánodo dentro de un canal metálico de geometría definida, que actuaba como colector de corriente. Los colectores de corriente eran de aluminio y cobre para el cátodo y ánodo, respectivamente. Los canales tenían un diámetro de 5 mm, una longitud de 50 mm y tenían una profundidad de 500  $\mu\text{m}$ . Una lámina de PVDF porosa (tamaño de poro: 250  $\mu\text{m}$ ), intercalada entre 2 películas de separador Celgard 2500, añadió resistencia mecánica. Entre las dos películas de separador, separada de las suspensiones espesas, estaba un electrodo de referencia de metal litio unido a un hilo de cobre y aislado eléctricamente de ambos colectores de corriente. Se añadió un exceso de electrolito líquido a los huecos en el dispositivo para garantizar que los componentes electroquímicamente activos permanecieran sumergidos en el electrolito líquido. Se realizaron las pruebas en una caja de guantes llena de argón. Se cargó y descargó la suspensión espesa en el canal a velocidades que oscilaban entre  $C/20$  y  $C/5$ . Durante la carga, se bombeó mecánicamente suspensión espesa no cargada al interior de la célula de prueba para reemplazar la que se había cargado completamente en el canal. Se bombeó la suspensión espesa cargada fuera de la célula y se almacenó hasta el final de la carga. Para la descarga, se hizo funcionar la célula a la inversa, tanto electroquímica como mecánicamente. Se bombeó un nuevo volumen de suspensión espesa dentro de la célula de prueba a medida que el volumen en la célula se descargaba completamente. Se bombeó el volumen de suspensión descargada fuera de la célula y se almacenó hasta el final de la descarga.

Ejemplo 12: Pruebas de células de flujo completas en suspensiones espesas de cátodo y ánodo.

Se cargaron y descargaron electroquímicamente suspensiones espesas de cátodo y ánodo, tal como se describe en los ejemplos 3 y 4, en concierto con una célula electroquímica de flujo. Se bombeó la suspensión espesa de cátodo o ánodo dentro de un channel metálico, actuando también el material de canal como colector de corriente. Los colectores de corriente eran de aluminio y cobre para el cátodo y ánodo, respectivamente. Los canales tenían un diámetro de 5 mm, una longitud de 50 mm y tenían una profundidad de 500  $\mu\text{m}$ . Una lámina de PVDF de 250  $\mu\text{m}$  perforada, intercalada entre 2 películas de Celgard 2500, añadió resistencia mecánica y separó un canal de suspensión espesa del otro. También se intercaló un trozo de lámina de litio unida a hilo de cobre entre las películas de separador y actuó como electrodo de referencia. Se cargaron y descargaron las suspensiones espesas en el canal a velocidades que oscilaban entre  $C/20$  y  $C/5$ . Usando bombas peristálticas, a las que se unieron tubos de elastómero llenos con suspensiones espesas de cátodo y ánodo que alimentaban a los respectivos canales en las células electroquímicas, se bombearon las suspensiones espesas a través de los canales. Durante la carga, se bombeó mecánicamente suspensión espesa no cargada al interior de la célula de prueba para reemplazar la que se cargó completamente. Para la descarga, se hizo funcionar la célula a la inversa, tanto electroquímica como mecánicamente. Las dos suspensiones espesas fluyeron independientemente entre sí y se monitorizó el estado de carga de las suspensiones espesas tanto de ánodo como de cátodo en tiempo real usando el electrodo de referencia de metal litio. Se usaron varios modos diferentes de funcionamiento. En un caso, se bombearon una o ambas suspensiones espesas intermitentemente dentro de los canales, se detuvo el bombeo y se cargaron o descargaron las suspensiones espesas en el canal, tras lo cual se desplazó la suspensión espesa en el canal por suspensión espesa nueva y se repitió el proceso. En otro modo de funcionamiento, se bombearon de manera continua las suspensiones espesas, siendo el tiempo de residencia de cada suspensión espesa en su respectivo canal suficiente para completar la carga o descarga antes de salir del canal. En aún otro modo de funcionamiento, se bombearon una o ambas suspensiones espesas a través de sus respectivos canales a una velocidad demasiado alta para completar la carga o descarga durante el tiempo de residencia, pero se hizo circular la suspensión espesa de manera continua de modo que, a lo largo del tiempo, toda la suspensión espesa en el sistema o bien se cargó o bien se descargó. En aún otro modo de funcionamiento, se invirtió la dirección de bombeo de una o ambas suspensiones espesas durante una etapa de carga o descarga, provocando que se cargara o descargara más suspensión espesa de la que puede alojar el canal en un tiempo dado.

Realizaciones de la invención son tal como sigue:

1. Un dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox, que comprende:

un colector de corriente de electrodo positivo, un colector de corriente de electrodo negativo y una membrana permeable a los iones que separa dichos colectores de corriente positivo y negativo;

un electrodo positivo dispuesto entre dicho colector de corriente de electrodo positivo y dicha membrana permeable a los iones; definiendo dicho colector de corriente de electrodo positivo y dicha membrana permeable a los iones una zona electroactiva positiva que alberga dicho electrodo positivo;

un electrodo negativo dispuesto entre dicho colector de corriente de electrodo negativo y dicha membrana permeable a los iones; definiendo dicho colector de corriente de electrodo negativo y dicha membrana permeable a los iones una zona electroactiva negativa que alberga dicho electrodo negativo;

en el que al menos uno de dicho electrodo positivo y negativo comprende una composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir que puede captar o liberar dichos iones durante el funcionamiento de la célula.

2. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que ambos de dichos electrodos positivo y negativo comprenden dichas composiciones redox de almacenamiento de iones líquidas semisólidas o condensadas que pueden fluir.
- 5 3. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que uno de dichos electrodos positivo y negativo comprende dicha composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir y el electrodo restante es un electrodo estacionario convencional.
- 10 4. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicha composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir comprende un gel.
- 15 5. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que la viscosidad de cizalladura en estado estacionario de dicha composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir es entre aproximadamente 1 cP y 1.000.000 cP a la temperatura de funcionamiento de dicho dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox.
- 20 6. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que el ion se selecciona del grupo que consiste en  $\text{Li}^+$  o  $\text{Na}^+$  o  $\text{H}^+$ .
7. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que el ion se selecciona del grupo que consiste en  $\text{Li}^+$  o  $\text{Na}^+$ .
- 25 8. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicha composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir comprende un sólido que comprende un compuesto de almacenamiento de iones.
- 30 9. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 8, en el que dicho ion es un protón o ion hidroxilo y dicho compuesto de almacenamiento de iones comprende los usados en una batería de níquel-cadmio o níquel-hidruro de metal.
- 35 10. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 8, en el que dicho ion es litio y dicho compuesto de almacenamiento de iones se selecciona del grupo que consiste en fluoruros de metal tales como  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{CoF}_2$  y  $\text{NiF}_2$ .
- 40 11. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 8, en el que dicho ion es litio y dicho compuesto de almacenamiento de iones se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal tales como  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ .
- 45 12. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 8, en el que dicho ion es litio y dicho compuesto de almacenamiento de iones comprende un compuesto de intercalación seleccionado de compuestos con fórmula  $\text{Li}_{1-x-z}\text{M}_{1-z}\text{PO}_4$ , en la que M comprende al menos un metal de transición de la primera fila seleccionado del grupo que consiste en Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni, en la que x es de desde 0 hasta 1 y z puede ser positivo o negativo.
- 50 13. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 8, en el que dicho ion es litio y dicho compuesto de almacenamiento de iones comprende un compuesto de intercalación seleccionado de compuestos con fórmula  $(\text{Li}_{1-x-z})\text{MPO}_4$ , en la que M es uno o más de V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni, y Z es un dopante de metal no alcalino tal como uno o más de Ti, Zr, Nb, Al o Mg, y x oscila entre 0,005 y 0,05.
- 55 14. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 8, en el que dicho ion es litio y dicho compuesto de almacenamiento de iones comprende un compuesto de intercalación seleccionado de compuestos con fórmula  $\text{LiMPO}_4$ , en la que M es uno o más de V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni, en el que el compuesto está dopado opcionalmente en los sitios de Li, M u O.
- 60 15. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 8, en el que dicho ion es litio y dicho compuesto de almacenamiento de iones comprende un compuesto de intercalación seleccionado del grupo que consiste en  $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{XD}_4)_z$ ,  $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{DXD}_4)_z$  y  $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{X}_2\text{D}_7)_z$ , en los que x, más y(1-a) veces una valencia o valencias formales de  $\text{M}'$ , más ya veces una valencia o valencia formales de  $\text{M}''$ , es igual a z veces una valencia formal del grupo  $\text{XD}_4$ ,  $\text{X}_2\text{D}_7$  o  $\text{DXD}_4$ ; y A es al menos uno de un metal alcalino e hidrógeno,  $\text{M}'$  es un metal de transición de la primera fila, X es al menos uno de fósforo, azufre, arsénico, molibdeno y tungsteno,  $\text{M}''$  cualquiera de un metal del grupo IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB y VIB, D es al menos uno de oxígeno, nitrógeno, carbono o un halógeno.
- 65 16. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 8, en el que dicho ion es litio y dicho compuesto de almacenamiento de iones comprende un compuesto de intercalación seleccionado del grupo que consiste en  $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{XD}_4)_z$ ,  $(\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{DXD}_4)_z$  y  $\text{A}_{1-a}\text{M}''_a)_x\text{M}'_y(\text{X}_2\text{D}_7)_z$ , en los que (1-a)x más la cantidad ax veces la valencia o valencias formales de  $\text{M}''$  más y veces la valencia o valencias formales de  $\text{M}'$  es igual a z veces la valencia formal

del grupo  $XD_4$ ,  $X_2D_7$  o  $DXD_4$ , y A es al menos uno de un metal alcalino e hidrógeno,  $M'$  es un metal de transición de la primera fila, X es al menos uno de fósforo, azufre, arsénico, molibdeno y tungsteno,  $M''$  cualquiera de un metal del grupo IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB y VIB, D es al menos uno de oxígeno, nitrógeno, carbono o un halógeno.

- 5
17. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 8, en el que dicho ion es litio y dicho compuesto de almacenamiento de iones comprende un compuesto de intercalación seleccionado del grupo que consiste en compuestos de sal de roca ordenados  $LiMO_2$  incluyendo los que tienen el tipo de estructura  $\alpha$ - $NaFeO_2$  y ortorrómbico- $LiMnO_2$  o sus derivados de diferente simetría de cristal, ordenación atómica o sustitución parcial de los metales u oxígeno, en el que M comprende al menos uno metal de transición de la primera fila pero puede incluir metales no de transición incluyendo pero sin limitarse a Al, Ca, Mg o Zr.
- 10
18. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicha composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir comprende un sólido que comprende carbono amorfo, carbono desordenado, carbono grafitico o un carbono recubierto con metal o decorado con metal.
- 15
19. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicha composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir comprende un sólido que comprende un metal o aleación de metal o metaloide o aleación de metaloide o silicio.
- 20
20. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicha composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir comprende un sólido que comprende nanoestructuras incluyendo nanohilos, nanovarillas y nanotetrápodos.
- 25
21. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicha composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir comprende un sólido que comprende un compuesto redox orgánico.
- 30
22. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicho electrodo positivo comprende una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que comprende un sólido seleccionado del grupo que consiste en compuestos de sal de roca ordenados  $LiMO_2$  incluyendo los que tienen la estructura  $\alpha$ - $NaFeO_2$  y ortorrómbico- $LiMnO_2$  o sus derivados de diferente simetría de cristal, ordenación atómica o sustitución parcial de los metales y oxígeno, en el que M comprende al menos uno metal de transición de la primera fila pero puede incluir metales no de transición incluyendo pero sin limitarse a Al, Ca, Mg o Zr y el electrodo negativo comprende una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que comprende un sólido seleccionado del grupo que consiste en carbono amorfo, carbono desordenado, carbono grafitico o un carbono recubierto con metal o decorado con metal.
- 35
23. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicho electrodo positivo comprende una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que comprende un sólido seleccionado del grupo que consiste en  $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(XD_4)_z$ ,  $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(DXD_4)_z$  y  $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(X_2D_7)_z$ , y en el que x, más y(1-a) veces una valencia o valencia formales de  $M'$ , más ya veces una valencia valencias formales de  $M''$ , es igual a z veces una valencia formal del grupo  $XD_4$ ,  $X_2D_7$  o  $DXD_4$ , y A es al menos uno de un metal alcalino e hidrógeno,  $M'$  es un metal de transición de la primera fila, X es al menos uno de fósforo, azufre, arsénico, molibdeno y tungsteno,  $M''$  cualquiera de un metal del grupo IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB y VIB, D es al menos uno de oxígeno, nitrógeno, carbono o un halógeno y el electrodo negativo comprende una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que comprende un sólido seleccionado del grupo que consiste en carbono amorfo, carbono desordenado, carbono grafitico o un carbono recubierto con metal o decorado con metal.
- 40
- 45
- 50
24. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicho electrodo positivo comprende una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que comprende un compuesto con una estructura de espinela.
- 55
25. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicho electrodo positivo comprende una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $LiMn_2O_4$  y sus derivados; nanocompuestos de espinela-estratificados en los la estructura incluye regiones nanoscópicas que tienen sal de roca ordenada y ordenación de espinelas; olivinos  $LiMPO_4$  y sus derivados, en las que M comprende uno o más de Mn, Fe, Co o Ni, compuestos parcialmente fluorados tales como  $LiVPO_4F$ , otros compuestos de "polianión" tal como se describe a continuación y óxidos de vanadio  $V_xO_y$  incluyendo  $V_2O_5$  y  $V_6O_{11}$ .
- 60
- 65
26. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicho electrodo negativo comprende una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir que comprende grafito, aleaciones de carbono-boro grafitico, carbono duro o desordenado, espinela de titanato de litio o un metal sólido o aleación de metal o metaloide o aleación de metaloide que reacciona con litio para formar compuestos intermetálicos, incluyendo

los metales Sn, Bi, Zn, Ag y Al, y los metaloides Si y Ge.

- 5 27. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, que comprende además un tanque de almacenamiento para almacenar la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir, dicho tanque de almacenamiento en comunicación de fluido con el dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox.
- 10 28. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que el dispositivo comprende una entrada para la introducción de la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir en la zona electroactiva positiva/negativa y una salida para sacar la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir fuera de la zona electroactiva positiva/negativa.
- 15 29. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 27, en el que el dispositivo comprende además un dispositivo de transporte de fluido para permitir dicha comunicación de fluido.
- 20 30. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 29, en el que dicho dispositivo de transporte de fluido es una bomba.
- 25 31. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 30, en el que dicha bomba es una bomba peristáltica.
- 30 32. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicha composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir comprende además uno o más aditivos.
- 35 33. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 32, en el que dichos aditivos comprenden un aditivo conductor.
- 40 34. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 32, en el que dicho aditivo comprende un espesante.
- 45 35. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 32, en el que dicho aditivo comprende un compuesto que capta agua.
- 50 36. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicha composición redox de almacenamiento de iones semisólida que puede fluir comprende un sólido de almacenamiento de iones recubierto con un material de recubrimiento conductor.
- 55 37. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 36, en el que dicho material de recubrimiento conductor tiene una conductividad de electrones mayor que dicho sólido.
- 60 38. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 36, en el que dicho sólido es grafito y dicho material de recubrimiento conductor es un metal, carburo de metal, nitruro de metal o carbono.
- 65 39. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 38, en el que dicho metal es cobre.
40. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, que comprende además uno o más electrodos de referencia.
41. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicha composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir proporciona una energía específica de más de aproximadamente 150 Wh/kg a una energía total de menos de aproximadamente 50 kWh.
42. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicho material de almacenamiento de iones líquido semisólido o condensado proporciona una energía específica de más de aproximadamente 200 Wh/kg a una energía total menor de aproximadamente 100 kWh, o más de aproximadamente 250 Wh/kg a una energía total menor de aproximadamente 300 kWh.
43. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicho material de almacenamiento de iones condensado líquido material comprende una aleación de metal líquida.
44. El dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1, en el que dicha membrana permeable a los iones incluye láminas de polímero de poli(óxido de etileno) (PEO) o membranas de Nafion™.
45. Un procedimiento de funcionamiento de un dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox, que comprende:

proporcionar un dispositivo de almacenamiento de energía de flujo redox de 1; y

5 transportar dicha composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada que puede fluir al interior de dicha zona electroactiva durante el funcionamiento del dispositivo.

10 46. El procedimiento de 45, en el que al menos una porción de dicha composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada en dicha zona electroactiva se repone introduciendo nueva composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada en dicha zona electroactiva durante el funcionamiento.

47. El procedimiento de 45, que comprende además:

15 transportar el material de almacenamiento de iones líquido semisólido o condensado agotado a un receptáculo de almacenamiento de composición descargada para reciclaje o recarga.

48. El procedimiento de 45, que comprende además:

20 aplicar una diferencia de voltaje opuesta al dispositivo de almacenamiento de energía redox que puede fluir; y

transportar la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada cargada fuera de dicha zona electroactiva hasta un receptáculo de almacenamiento de composición cargada durante la carga.

25 49. El procedimiento de 45, que comprende además:

aplicar una diferencia de voltaje opuesta al dispositivo de almacenamiento de energía redox que puede fluir; y

30 transportar la composición redox de almacenamiento de iones líquida semisólida o condensada descargada al interior de dicha zona electroactiva para cargarse.



## REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende:
  - 5 al menos un electrodo que puede fluir que comprende una zona electroactiva definida por un colector de corriente y una membrana permeable a los iones, incluyendo la zona electroactiva una composición redox de almacenamiento de iones;
    - 10 en el que la composición redox de almacenamiento de iones es una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que comprende un material redox de almacenamiento de iones de fase sólida en un electrolito, el material redox de almacenamiento de iones de fase sólida puede captar o liberar iones sin disolverse en el electrolito, y el porcentaje en volumen del material redox de almacenamiento de iones de fase sólida en la composición es entre el 5% y el 70%; y/o
      - 15 en el que la composición redox de almacenamiento de iones es una composición redox de almacenamiento de iones líquida condensada que comprende un material redox de almacenamiento de iones líquido condensado, el material redox de almacenamiento de iones líquido condensado puede captar o liberar iones, y el porcentaje en peso del material redox de almacenamiento de iones líquido condensado en la composición es de al menos el 10%.
  - 20 2. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 1, en el que la composición redox de almacenamiento de iones es una composición redox de almacenamiento de iones semisólida y el porcentaje en volumen del material redox de almacenamiento de iones de fase sólida es entre el 5% y el 70%.
  - 25 3. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 1, en el que la composición redox de almacenamiento de iones es una composición redox de almacenamiento de iones semisólida y el porcentaje en volumen del material redox de almacenamiento de iones de fase sólida es mayor del 25%.
  - 30 4. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 1, en el que la composición redox de almacenamiento de iones es una composición redox de almacenamiento de iones semisólida y el porcentaje en volumen del material redox de almacenamiento de iones es del 40%.
  - 35 5. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 1, en el que el electrodo tiene un grosor de 250  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$ .
  6. El dispositivo de almacenamiento de energía según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la composición redox de almacenamiento de iones incluye un aditivo conductor.
  - 40 7. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 6, en el que la composición redox de almacenamiento de iones es una composición redox de almacenamiento de iones semisólida y el porcentaje en volumen total de los sólidos incluyendo el aditivo conductor está entre el 10% y el 75%.
  - 45 8. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 6, en el que la composición redox de almacenamiento de iones es una composición redox de almacenamiento de iones semisólida que forma una red de percolación en el colector de corriente.
  - 50 9. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 1, en el que la composición redox de almacenamiento de iones es una composición redox de almacenamiento de iones líquida condensada que comprende un material redox de almacenamiento de iones líquido condensado, el material redox de almacenamiento de iones líquido condensado puede captar o liberar iones, y el porcentaje en peso del material redox de almacenamiento de iones líquido condensado en la composición es de al menos el 10%.
  - 55 10. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 9, en el que la composición redox de almacenamiento de iones líquida condensada incluye además un líquido no activo redox.
  - 60 11. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 10, en el que el líquido no activo redox es un diluyente o un disolvente, y opcionalmente el líquido no activo redox forma una fase líquida de fusión inferior, emulsión o micelas con el material redox de almacenamiento de iones líquido condensado.
  - 65 12. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 1, en el que la composición redox de almacenamiento de iones es una composición redox de almacenamiento de iones líquida condensada y el porcentaje en peso del material redox de almacenamiento de iones líquido condensado es mayor del 25%.
  13. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 1, en el que la composición redox de almacenamiento de iones es una composición redox de almacenamiento de iones líquida condensada que

comprende al menos 10 moles, preferiblemente al menos 15 moles, del material redox de almacenamiento de iones líquido condensado por litro de la composición.

- 5 14. El dispositivo de almacenamiento de energía según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que el electrodo que puede fluir es un electrodo positivo.
- 10 15. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 14, en el que el electrodo negativo es un electrodo estacionario, o el electrodo negativo es un electrodo que puede fluir según cualquiera de las reivindicaciones 1-13.
- 15 16. El dispositivo de almacenamiento de energía según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que el electrodo que puede fluir es un electrodo negativo.
- 20 17. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 16, en el que el electrodo positivo es un electrodo estacionario, o el electrodo positivo es un electrodo que puede fluir según cualquiera de las reivindicaciones 1-13.
- 25 18. El dispositivo de almacenamiento de energía según cualquiera de las reivindicaciones 1-17, en el que el material redox de almacenamiento de iones almacena al menos uno de Li, Na y H.
- 30 19. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 18, en el que la composición redox de almacenamiento de iones es una composición no acuosa.
- 35 20. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 18, en el que la composición redox de almacenamiento de iones comprende un compuesto de intercalación.
- 40 21. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 1, en el que el material redox de almacenamiento de iones de fase sólida del electrodo que puede fluir comprende un fosfato de metal de transición y litio de olivino, y opcionalmente el fosfato de metal de transición de olivino comprende un fosfato de hierro dopado o no dopado con litio.
- 45 22. El dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 15, en el que el electrodo negativo es un electrodo que puede fluir que comprende una composición redox de almacenamiento de iones semisólida, el material redox de almacenamiento de iones de fase sólida del electrodo negativo comprende carbono, y opcionalmente el carbono comprende carbono grafitico.
- 50 23. Un procedimiento de funcionamiento de un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende:  
 proporcionar un dispositivo de almacenamiento de energía según cualquiera de las reivindicaciones 1-22 en un circuito eléctrico; y  
 generar una corriente eléctrica a través del circuito eléctrico.
24. Un vehículo que comprende un dispositivo de almacenamiento de energía según cualquiera de las reivindicaciones 1-22, opcionalmente en el que el vehículo es un vehículo completamente eléctrico o un vehículo eléctrico híbrido.
25. Uso del dispositivo de almacenamiento de energía según cualquiera de las reivindicaciones 1-22 en un coche eléctrico para proporcionar una autonomía de conducción de al menos 200 millas, como un almacenamiento de energía estacionario tal como en aplicaciones de servicios de red de energía eléctrica, o para el almacenamiento de fuentes de energía renovable intermitentes tales como energía eólica o solar.

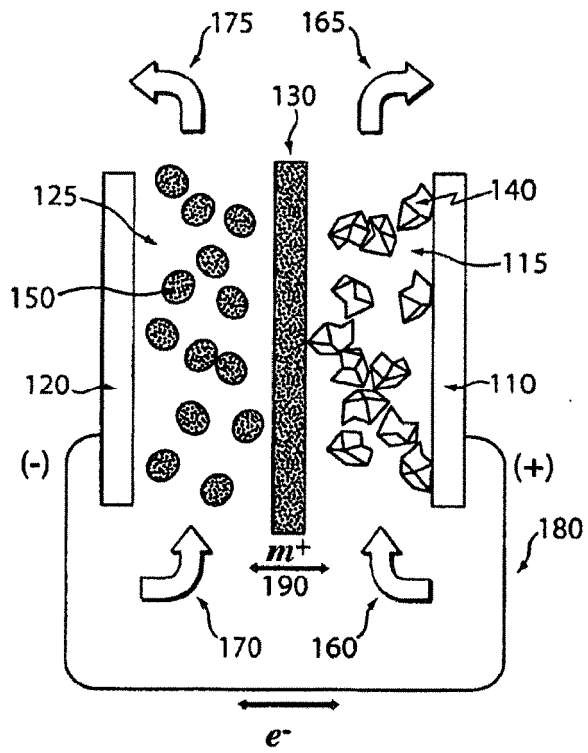


Fig. 1

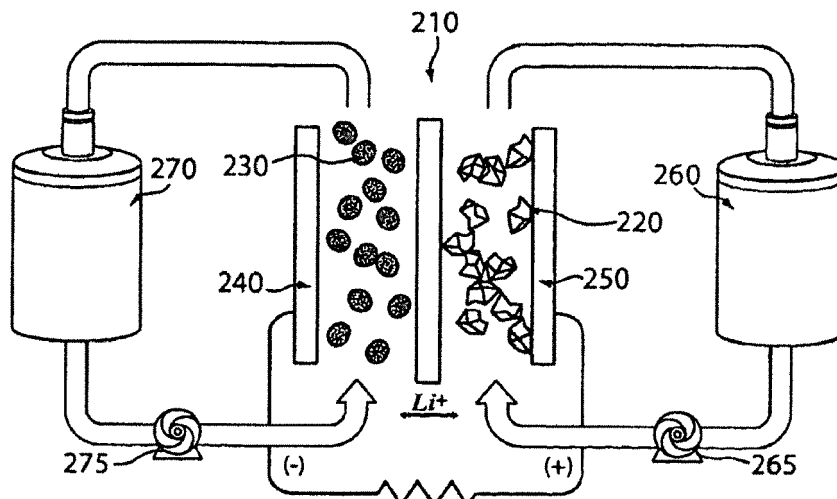


Fig. 2

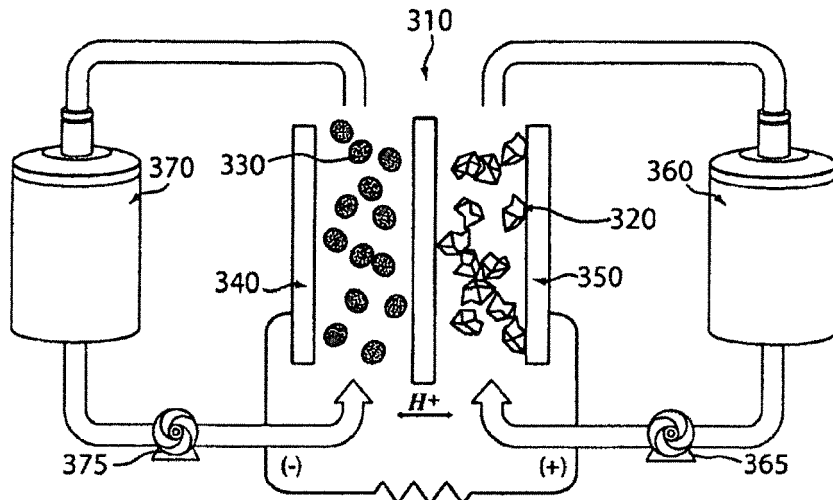


Fig. 3

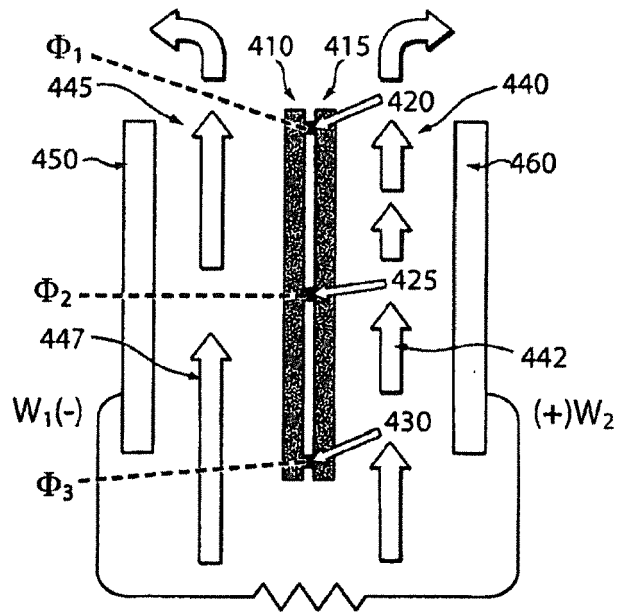
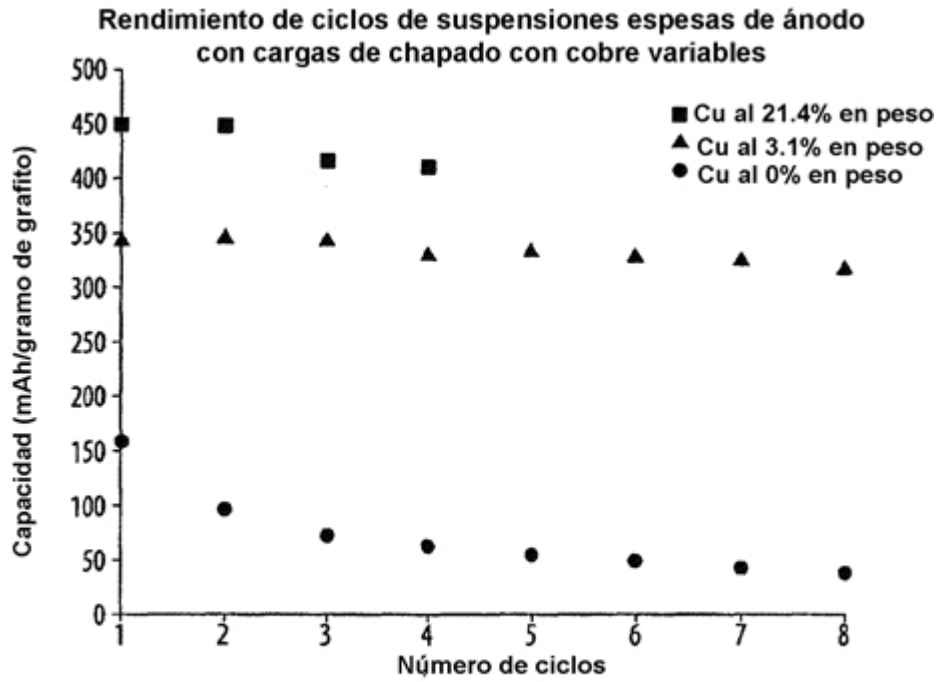
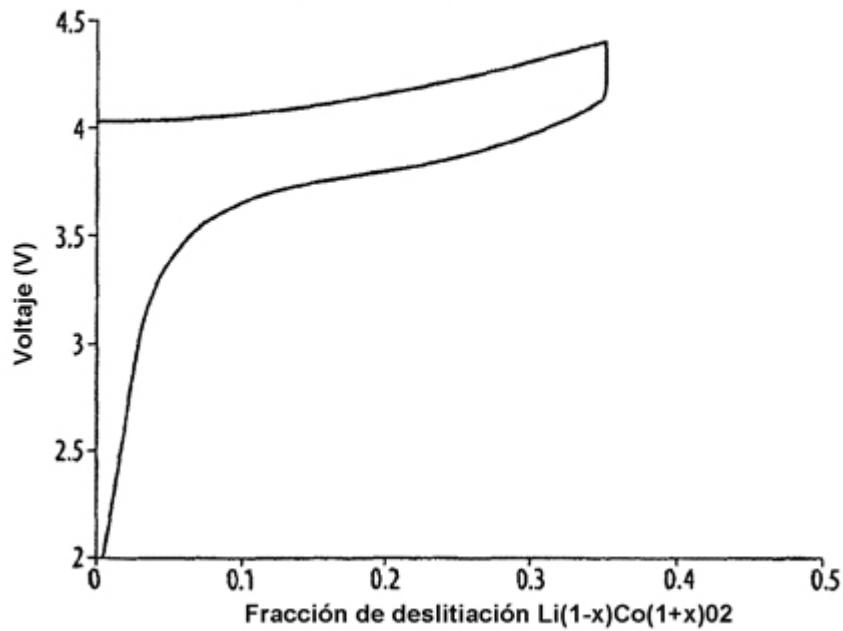


Fig. 4



**Fig. 5**

Suspensión espesa de cátodo: el 26% en volumen de LCO, el 0,8% en volumen de negro de carbono, el 73,2% en volumen de electrolito: micrómetros de grosor  
 LCO molido con chorro, 2,5 micrómetros de diámetro prom.  
 Carga y descarga galvanostática C/3



**Fig. 6**

Suspensión espesa de ánodo: el 40% en volumen de grafito, el 60% en volumen de electrolito: 280 micrómetros de grosor

Grafito recubierto con el 3,1% en peso de cobre  
Carga CCCV S/20, descarga CV C/20

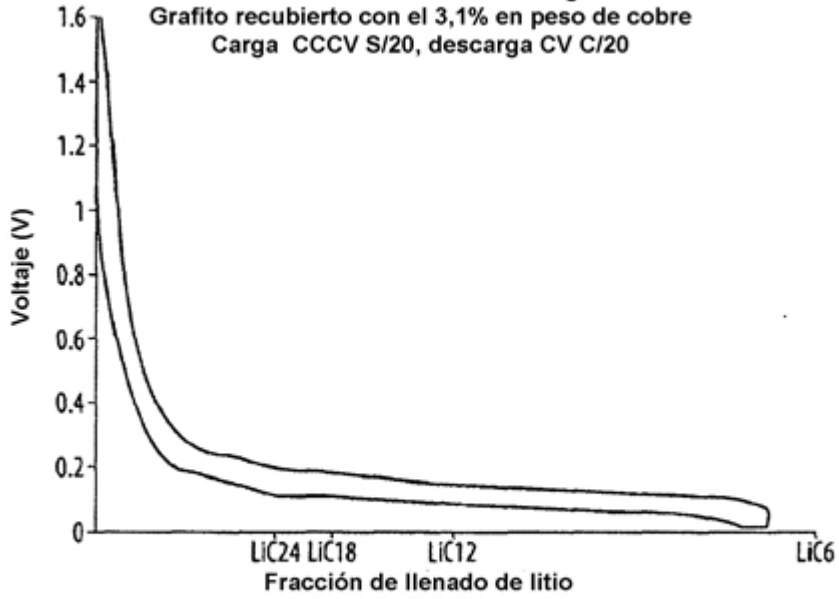


Fig. 7

Ciclos electroquímicos de una célula completa está.: el 15% de cobre sobre grafito frente a óxido de cobalto y litio

Carga potencioestática de 4.4 V, descarga C/20 galvanostática

Capacidad de ánodo teórica: 3.88 mAh, capacidad de cátodo teórica: 6.00 mAh

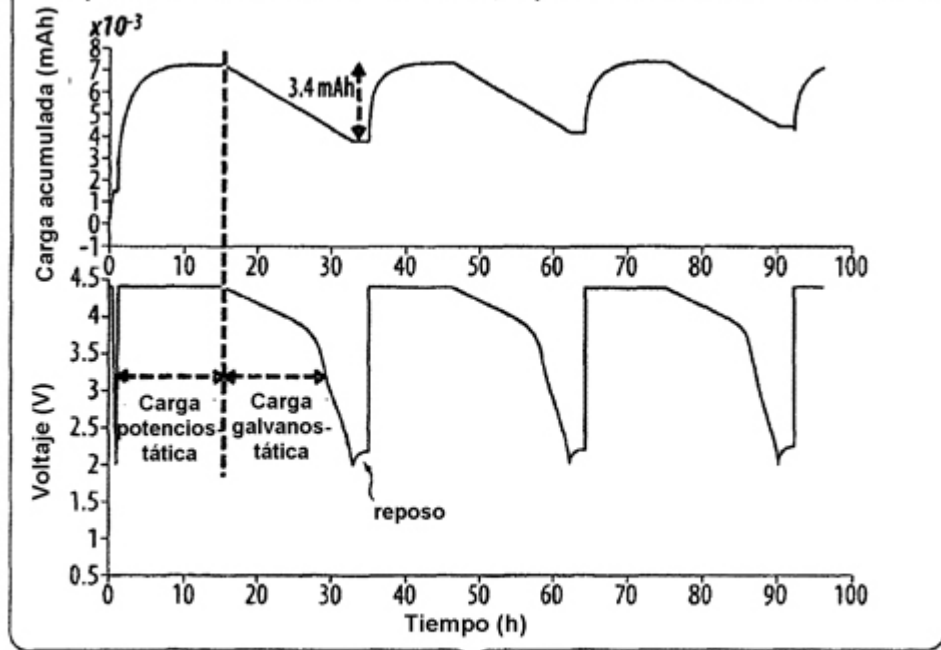


Fig. 8

Rendimiento de ciclos de suspensión espesa de cátodo a capacidad de descarga a una velocidad C/3 con grosor de muestra de 500 micrómetros  
 El 26% en volumen de óxido de cobalto y litio molido con chorro, deslitiado, el 0,8% en volumen de negro de carbono, el 73,2% en volumen de SSDE

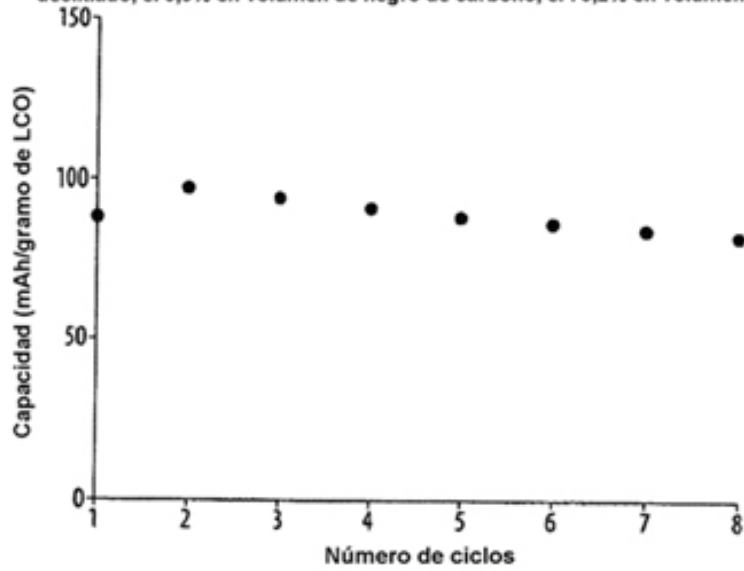


Fig. 9

Suspensión espesa de ánodo: el 13% en volumen de LTO, el 0.4 % en volumen de negro de carbono, el 86.6% en volumen de electrolito:  
 330 micrómetros de grosor  
 Carga y descarga galvanostática C/1.4

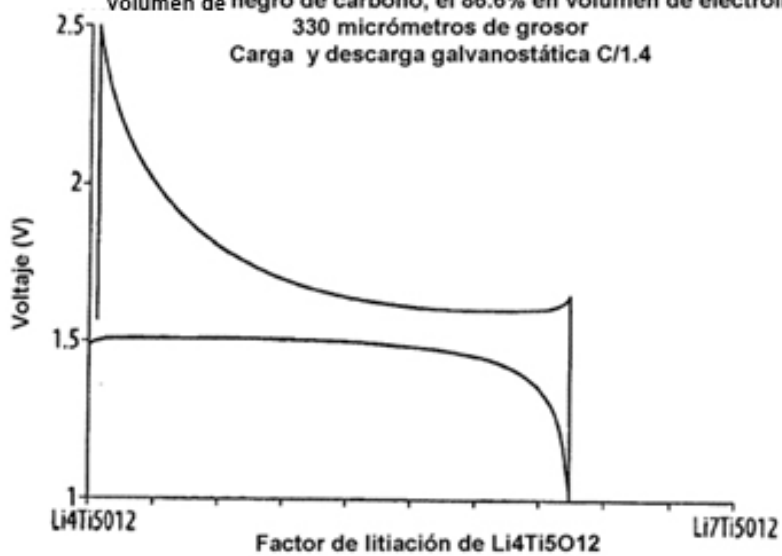


Fig. 10