

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 087**

51 Int. Cl.:

H01M 4/24	(2006.01) H01M 10/28	(2006.01)
H01M 4/38	(2006.01) H01M 12/06	(2006.01)
H01M 4/48	(2010.01) H01M 4/86	(2006.01)
H01M 4/50	(2010.01) H01M 4/36	(2006.01)
H01M 4/52	(2010.01) H01M 4/42	(2006.01)
H01M 4/58	(2010.01) H01M 4/46	(2006.01)
H01M 4/66	(2006.01) H01M 12/08	(2006.01)
H01M 4/90	(2006.01)	
H01M 10/04	(2006.01)	
H01M 10/26	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2012** **PCT/US2012/069677**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013** **WO13090680**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2012** **E 12810495 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017** **EP 2792004**

54 Título: **Celda anódica metálica, recargable eléctricamente, sistemas de batería y métodos**

30 Prioridad:

14.12.2011 US 201161570716 P

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

31.01.2018

73 Titular/es:

EOS ENERGY STORAGE, LLC (100.0%)
3920 Park Avenue
Edison, NJ 08820, US

72 Inventor/es:

AMENDOLA, STEVEN;
BINDER, MICHAEL;
BLACK, PHILLIP, J.;
SHARP-GOLDMAN, STEFANIE;
JOHNSON, LOIS;
KUNZ, MICHAEL;
OSTER, MICHAEL;
CHCIUK, TESIA y
JOHNSON, REGAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 652 087 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

Celda anódica metálica, recargable eléctricamente, sistemas de batería y métodos

5 La invención se refiere a una batería recargable eléctricamente y a un conjunto de batería secundario.

Antecedentes de la invención

10 La combinación de una infraestructura de la red eléctrica en obsolescencia y la integración de las fuentes de generación intermitentes a partir de recursos de energía renovable a gran escala (tales como el viento, la energía solar y las ondas oceánicas) ha incrementado la necesidad crítica para desarrollar tecnologías efectivas de almacenamiento de energía para lograr la estabilidad del suministro de energía de la red eléctrica y desplazar los suministros de energía eléctrica durante los periodos pico y no pico. Los proveedores de electricidad están buscando maneras de incorporar energía limpia a la red eléctrica para prevenir las interrupciones del servicio y manejar las cargas pico de una manera económica sin añadir capacidad de generación adicional. Las baterías de almacenamiento son elementos críticos en la expansión y en la adopción a gran escala de fuentes de energía renovables tales como la energía eólica y las granjas solares.

20 Hasta la fecha, ningún sistema de batería simple es comercialmente exitoso en esta aplicación. Existen varias razones para ello. Una razón es el alto costo de los sistemas de batería existentes. En consecuencia, los proveedores de electricidad prefieren utilizar turbinas de gas para proporcionar la energía pico a la red eléctrica, según necesidad. Sin embargo, las turbinas de gas no son tan versátiles ni utilizables como dispositivos de almacenamiento verdaderos tales como las baterías. Una segunda razón es que el ciclo de vida actual de la batería es demasiado bajo, haciendo que los costos de tiempo de vida verdaderos sean mucho más altos que el costo inicial de la batería. Otra razón es que muchas baterías (tales como las baterías de sodio-azufre) operan a temperaturas elevadas, contienen sustancias químicas peligrosas o pueden estar sometidas a reacciones químicas secundarias dañinas tales como aquellas que ocurren en las baterías a base de litio. En resumen, no existe tecnología de batería comercial actual que ofrezca el tamaño de batería a gran escala, el funcionamiento adecuado y un ciclo de vida de descarga/carga largo a un precio comercialmente viable y una vida útil viable para los proveedores de electricidad.

30 Idealmente, la carga electroquímica de una celda o una batería es tal que el 60 % o más, preferiblemente el 80 % o más, y más preferiblemente el 90 % o más de una capacidad de descarga previa de una batería o celda puede estar disponible nuevamente para la capacidad de descarga útil en un período de carga electroquímica de una hora o menos, y preferiblemente dentro de 30 minutos o menos.

35 Por lo tanto, existe una necesidad de sistemas de batería mejorados. Existe una necesidad adicional de configuraciones de batería recargables que sean comercialmente viables.

40 El documento DE 18 05 022 A1 se refiere a celdas electroquímicas que comprenden electrodos de difusión de gas que están parcialmente sumergidos en el electrolito, en las que la parte restante del electrodo está en comunicación con un medio gaseoso. En particular, el documento DE 18 05 022 A1 divulga una celda recargable que tiene un electrodo metálico y un electrodo en contacto con el aire que comprende una red de metal como un colector de corriente y una membrana hidrófoba permeable al aire. En el documento no se describe ningún reborde de rebose configurado para capturar un rebose del electrolito que rebosa desde arriba.

Sumario de la invención

50 La presente invención se define por el objeto de las reivindicaciones independientes 1 y 7 y proporciona soluciones a uno o más de los problemas técnicos descritos anteriormente.

La presente invención proporciona un nuevo diseño del sistema de ánodo metálico, recargable eléctricamente, y la química de la batería ha sido proporcionada de acuerdo con diversos aspectos de esta invención. Este diseño de celda anódica metálica incorpora un número sustancial de nuevas y previamente no exploradas sustancias químicas, materiales, y cambios estructurales y de diseño. Los diversos cambios y modificaciones de este sistema de batería de ánodo de zinc serán descritos con mayor detalle más adelante. En algunas realizaciones, esta celda anódica metálica puede ser una celda de zinc-aire. El nuevo sistema de batería ha sido exitosamente eléctricamente descargado y cargado con este nuevo sistema de batería más de 1.800 veces sin evidencia de degradación del cátodo de aire. Basándose en tales resultados, se espera una vida operacional prolongada. Algunas (o todas) de las modificaciones listadas en la presente memoria pueden ser combinadas para obtener el funcionamiento de la celda con un ciclo de vida prolongado que puede hacer de este sistema de zinc-aire un sistema disponible y práctico.

60 Un aspecto de la invención se refiere a una celda anódica metálica recargable que comprende un electrodo metálico; un electrodo en contacto con el aire que comprende al menos un colector de corriente que tiene una capa externa resistente a la corrosión que comprende carburo de titanio, una capa interna conductora que comprende titanio y una membrana hidrófoba permeable al aire; un electrolito acuoso situado entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire; y un bastidor que soporta tanto el electrodo metálico como el electrodo en contacto

con el aire de modo que el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire estén situados a una distancia fija entre ellos para definir un espacio en el que está contenido el electrolito acuoso, comprendiendo el bastidor un sistema de gestión del electrolito formado integralmente en el bastidor, comprendiendo el sistema de gestión de electrolito: un orificio de drenaje o de llenado; un reborde de rebose configurado para capturar y contener el electrolito acuoso dentro de la celda cuando el electrolito acuoso rebosa de uno de un tanque de electrolito superior o una celda superpuesta verticalmente apilada sobre el electrodo en contacto con el aire de la celda, en el que el electrodo metálico entra en contacto directamente con el electrolito acuoso y sin un material eléctricamente aislante y conductor iónico entre el electrodo en contacto con el aire y el electrolito acuoso, en el que un reboso del electrolito acuoso dentro de la celda fluye sobre el borde de rebose y hacia el orificio de drenaje o de llenado, permitiendo el orificio de drenaje o de llenado que el reboso de electrolito acuoso caiga a uno de un tanque de captura de electrolito o una celda subyacente apilada verticalmente debajo del electrodo metálico de la celda. También se describe en la presente memoria una celda anódica metálica recargable que puede comprender un electrodo metálico; un electrodo poroso en contacto con el aire que contiene un catalizador; y un electrolito acuoso entre el electrodo metálico y el electrodo poroso en contacto con el aire, en el que el electrodo metálico entra en contacto directamente con el electrolito y no se proporciona ni se necesita ningún separador entre el electrodo en contacto con el aire y el electrodo metálico. En algunas realizaciones, adicionales, no se proporciona ningún separador entre el electrodo en contacto con el aire y el electrolito.

Un metal puede incluir cualquier metal, aleación metálica, material intermetálico, metales mixtos o mezclas de los materiales anteriormente mencionados.

Los metales pueden también incluir materiales de chapado donde un metal es recubierto sobre otro metal o sobre cualquier sustrato conductor adecuado. Este puede también incluir materiales trichapados donde un metal (o aleación metálica) es recubierto sobre un segundo metal (o sustrato conductor adecuado), y a su vez, un tercer metal (o aleación metálica) es recubierto sobre la parte superior de estos dos metales. El metal subyacente y el metal recubierto pueden ser ya sea el mismo metal o aleación o un metal o aleación diferentes. Un ejemplo simple de un chapado metálico podría incluir un estuche donde el metal A es recubierto sobre metal B. El metal A puede ser el mismo que el metal B o podría ser un metal diferente. Un trichapado podría consistir en tres metales separados, por ejemplo el metal C recubierto sobre la parte superior del metal A, el cual a su vez está recubierto sobre el metal B. El metal C podría ser el mismo que el metal A o B, o bien podría ser un metal completamente diferente. Los ejemplos podrían incluir titanio recubierto sobre cobre o níquel. Otro metal adecuado puede ser recubierto entre el titanio y el cobre. Cualquier número de metales y/u otros materiales conductores pueden ser chapas, incluyendo pero sin limitarse a dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete o más. Cualquiera de los materiales de chapado y/o sustratos pueden ser cualquier material conductor, el cual puede incluir pero no estar limitado a metal (por ejemplo, cobre, níquel aluminio, titanio, plata, hierro, acero, latón, platino, paladio) y cualquier otro material eléctricamente conductor y/o cualquier otro material descrito más adelante en la presente memoria.

Un intermetálico puede referirse a las composiciones que consisten únicamente en átomos de metal los cuales están unidos entre sí a través de enlaces metálicos en proporciones no estequiométricas. Los ejemplos podrían incluir, pero no están limitados a Ag-Ni, Ag-Au, PdPt, $Pt_{0.5}Au_{0.5}$, PdNi, PdIr o A_xB_y , donde A representa rutenio, paladio, renio, iridio o platino, B representa aluminio, escandio, itrio, los lantánidos, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, o tántalo, x e y son subíndices adecuados, de tal modo que x e y son números enteros y ambos mayores que o iguales a 1 (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, o similares) y x + y es mayor que o igual a dos.

Un separador puede incluir un material en general poroso diseñado para separar o aislar eléctricamente el cátodo del ánodo. Este material puede ser iónicamente conductor pero eléctricamente aislante. Al ser colocado entre el cátodo y el ánodo, un separador podría reducir el flujo conectivo en ~ 20 %. Un separador podría reducir el transporte iónico (respecto al que podría darse si no estuviera presente ningún separador) en ~ 15 %.

Un electrodo en contacto con el aire podría comprender un material poroso, eléctricamente conductor, el cual está en contacto con el aire. Esta porosidad puede permitir que el oxígeno proveniente del aire se difunda a través de los poros y entre en contacto físico y eléctrico con el material en el electrodo. Normalmente, un lado del electrodo que hace contacto con el gas está en contacto con una fase gaseosa (por ejemplo, el espacio de aire de una celda anódica metálica) y el otro lado está expuesto a una fase electrolítica. En una configuración de celda bipolar, es proporcionado un contacto eléctrico entre un electrodo en contacto con el aire de una celda y el ánodo de una celda adyacente.

Otro aspecto de la invención se refiere a un conjunto de batería secundario que comprende una primera celda que tiene un primer electrodo metálico, un primer electrodo en contacto con el aire que comprende al menos un colector de corriente que tiene una capa externa resistente a la corrosión que comprende carburo de titanio, una capa interna conductora que comprende titanio y una membrana hidrófoba permeable al aire, un electrolito entre ambas y un primer bastidor que soporta tanto el primer electrodo metálico como el primer electrodo en contacto con el aire en una distancia fija entre sí para definir un primer espacio en el que está contenido el electrolito, incluyendo el primer bastidor un primer reborde de rebose configurado para mantener un nivel constante del electrolito dentro de la primera celda; una segunda celda que tiene un segundo electrodo metálico, un segundo electrodo en contacto con el aire que comprende al menos un colector de corriente que tiene una capa externa resistente a la corrosión que

comprende carburo de titanio, una capa interna conductora que comprende titanio y una membrana hidrófoba permeable al aire y un segundo bastidor que soporta tanto el segundo electrodo metálico como el segundo electrodo en contacto con el aire a una distancia fija uno del otro para definir un segundo espacio entre ellos, incluyendo el segundo bastidor un segundo reborde de rebose configurado para capturar un rebose del electrolito que fluye sobre el primer reborde de rebose y contener el electrolito capturado dentro del segundo espacio, en el que el electrodo metálico de la primera celda entra en contacto con el electrodo en contacto con el aire de la segunda celda, formando un túnel de aire entre el electrodo metálico de la primera celda y el electrodo en contacto con el aire de la segunda celda y en el que tanto el electrodo metálico como el electrodo en contacto con el aire de la primera y la segunda celda están alojados en una orientación sustancialmente horizontal.

También se describe en la presente memoria un sistema de celda anódica de metal recargable que comprende un electrodo metálico; un electrodo en contacto con el aire; y una solución de electrolito acuosa que tiene un pH en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 (por ejemplo, aproximadamente 3,5 a aproximadamente 9,5, aproximadamente 4 a aproximadamente 9, o aproximadamente 5 a aproximadamente 8), en el que el sistema de celda de batería es capaz de al menos 500 o más ciclos de descarga y recarga eléctrica sin degradación física de los materiales o degradación sustancial de la celda y el rendimiento del sistema.

Un conjunto de celda puede ser proporcionado de acuerdo con otro aspecto de la presente invención. Un conjunto de batería puede comprender un número de celdas individuales. Cada celda puede comprender un electrodo metálico, un electrodo en contacto con el aire que contiene un catalizador y un electrolito líquido entre ellos. La primera celda puede estar conectada a una segunda celda que tiene también un electrodo metálico, un electrodo en contacto con el aire, y el electrolito líquido entre ellos. Estas dos celdas están conectadas de tal manera que el electrodo metálico de la celda N.º 1 hace contacto con el electrodo en contacto con el aire de la celda N.º 2. Esto permite que se forme un espacio de aire o túnel entre el electrodo de la celda N.º 1 y el electrodo en contacto con el aire de la celda N.º 2. En esta configuración, el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire están paralelos entre sí y están orientados horizontalmente.

También se divulga un sistema de almacenamiento de energía que comprende: un conjunto de suministro de electrolito líquido que tiene una característica de control de flujo que está configurado de una manera tal como para distribuir (por ejemplo, añadir o eliminar) electrolito líquido, según sea necesario, a las celdas individuales. Esto puede incluir al menos un orificio que tiene una porción de rebose, en el que la característica de control de flujo permite que el exceso o el superávit de electrolito rebose desde cada celda individual en una batería si los volúmenes de electrolito en esa celda aumentan de manera considerable. Esto puede permitir también que las celdas individuales dentro de una batería sean rellenadas con electrolito líquido si los volúmenes de electrolito en esa celda particular disminuyen. En algunas realizaciones, las características de control de flujo pueden estar verticalmente alineadas sobre la porción de rebose.

También se divulga en la presente memoria un método para almacenar energía. Este método puede comprender recibir un electrolito en un tanque de suministro de electrolito, y permitir, si ocurre rebose en el tanque de suministro del electrolito, que parte del electrolito caiga desde un tanque de suministro de electrolito a una celda subyacente; y permitir, si ocurre rebose en la celda subyacente, que parte del electrolito caiga desde la primera celda hacia una segunda celda o un tanque de recolección. Este efecto de cascada de electrolito asegura que los niveles de electrolito en todas las celdas estén aproximadamente a nivel y llenas. Esto puede ayudar a mantener un buen contacto eléctrico y volúmenes de electrolito aproximadamente iguales y a nivel, incluso con expansión, contracción o evaporación del electrolito.

En la presente memoria también se describen métodos adicionales. Un método para almacenar la energía eléctrica puede comprender proporcionar uno o más electrodos en contacto con el aire, bipolares, con un espacio de aire entre ellos. La combinación de un electrodo en contacto con el aire de una celda conectado a un electrodo metálico de otra celda puede ser denominada como un "céntrodo". Un "céntrodo" consiste en un electrodo metálico (en general, el ánodo) de una celda en contacto eléctrico con un electrodo en contacto con el aire de una segunda celda. Esto permite proporcionar un túnel de aire entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire. Un bastidor se extiende sobre la parte superior de uno o más de estos céntrodos y un segundo bastidor se extiende por debajo de estos céntrodos. La primera celda comprende el espacio sobre el electrodo metálico y está encerrado por el primer bastidor para aceptar el electrolito líquido. Una segunda celda comprende el espacio por debajo del electrodo en contacto con el aire y cerrado por el segundo espacio para aceptar un electrolito. En algunas realizaciones, un céntrodo puede ser proporcionado como se describe o se ilustra en otro sitio en la presente.

También se describe en la presente memoria un sistema para almacenar energía a escala de red pública que puede comprender una pluralidad de celdas que comprenden al menos un bastidor, en el que uno o más túneles de aire son proporcionados entre las celdas individuales; un sistema de control del flujo de electrolito que está configurado para distribuir el electrolito a una o más celdas o pilas de celdas; y un conjunto de flujo de aire configurado para proporcionar flujo de aire a través de uno o más túneles de aire. En algunas realizaciones, el sistema de control del electrolito puede formar parte integral con uno o más bastidores.

Otros objetivos y ventajas de la invención serán apreciadas y entendidas adicionalmente cuando se consideran conjuntamente con la siguiente descripción y dibujos acompañantes. Mientras que la siguiente descripción puede

contener detalles específicos que describen realizaciones particulares de la invención, esto no debe ser considerado como limitaciones al alcance de la invención, sino más bien como una ilustración de las realizaciones posibles o preferibles. Para cada aspecto de la invención, son posibles muchas variaciones como se sugiere en la presente memoria, que son conocidas por aquellos de experiencia ordinaria en la técnica. Pueden realizarse diversos cambios y modificaciones dentro del alcance de la invención sin apartarse del espíritu de la misma.

También se divulga una celda o una batería de ánodo metálico, recargable eléctricamente, que comprende un electrodo metálico, un electrodo en contacto con el aire; y un electrolito acuoso situado entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire, en el que el electrodo metálico hace contacto directamente con el electrolito líquido, y sin un material iónicamente conductor y eléctricamente aislante entre el electrodo en contacto con el aire y el electrolito líquido.

Algunas realizaciones proporcionan una celda o una batería que comprenden un bastidor que soporta el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire, de modo que el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire están situados a una distancia fija uno del otro. Por ejemplo, la distancia fija entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire define un espacio en el cual puede estar contenido el electrolito líquido. En otros ejemplos, el bastidor está al menos parcialmente formado por un material polimérico o plástico. Y en algunos ejemplos, el bastidor comprende un saliente que sobresale dentro de la batería o celda y que hace contacto con el electrodo metálico.

En algunas realizaciones, el electrodo metálico comprende zinc. En otras, el electrodo metálico comprende magnesio.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende una matriz que incluye carbono o un polímero, una membrana hidrófoba permeable al aire; y un colector de corriente eléctricamente conductor, resistente a la corrosión.

En algunas realizaciones, el colector de corriente comprende un material conductor que comprende un metal expandido, una malla conductora, tela, espuma, una lámina, un alambre, fragmentos, una varilla, lana o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el colector de corriente comprende uno o más polímeros eléctricamente conductores.

En algunas realizaciones, el desprendimiento de oxígeno gaseoso es favorecido durante la carga de la celda o de la batería.

En algunas realizaciones, un compuesto metálico cambia su estado de oxidación y forma un material catalítico que favorece el desprendimiento de oxígeno gaseoso durante la carga de la celda o de la batería.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire y el electrodo metálico están conectados en una configuración bipolar. En otras, el electrodo en contacto con el aire está en una orientación horizontal y colocado por arriba del electrodo metálico.

Algunas realizaciones comprenden además un electrodo auxiliar configurado para la carga de la celda y la generación asociada de oxígeno que está situado entre el electrodo en contacto con el aire y el electrodo metálico, o sobre ambos lados del electrodo metálico.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende un material de carbono. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más de los siguientes: negro de carbono, negro de acetileno, negro térmico o de horno, negro de canal, carbono activado, grafito, grafito pirolítico, carbono vítreo reticulado, carbonos fluorados, o carbono cristalino. En otros ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende partículas basadas en carbono de diversas formas y tamaños, que incluyen una o más de las siguientes: nanotubos de carbono, nanotubos funcionalizados, nanofibras de carbono, nanofibras funcionalizadas, alambres, escamas, películas, grafeno o fullerenos. Y, en algunos ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende al menos un compuesto a base de carbono, en el que la resistividad del electrodo en contacto con el aire es menor de 60 ohmios-cm.

En otras realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende al menos un compuesto a base de carbono, en el que la porosidad del electrodo en contacto con el aire es mayor del 30 %.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende al menos un polímero eléctricamente conductor, a base de carbono.

Algunas realizaciones comprenden además un aglutinante que imparte al electrodo en contacto con el aire una resistencia a la tracción mayor de aproximadamente 0,137 bar.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende al menos un material no carbonáceo.

- En realizaciones alternativas, el electrodo en contacto con el aire comprende al menos un óxido metálico o no metálico. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más óxidos metálicos que son no estequiométricos y tienen la fórmula $M_{m-x}O_{m-y}$, en la que M representa un metal, o representa oxígeno, el subíndice x tiene un valor de $0 < x < 1$, el subíndice y tiene un valor $0 \leq y \leq 1$, y el subíndice m puede tener un valor $1 \leq m \leq 5$.
- 5 En otros ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más óxidos metálicos o no metálicos que pertenecen al grupo seleccionado de: PtO_2 , NiO_2 , Nb_2O_5 , MOO_3 , ZnO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , W_2O_3 , Al_2O_3 , Bi_2O_3 , Yb_2O_3 , Ge_2O_3 , B_2O_3 o CeO_2 . Y en otras realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende silicio dopado o no dopado. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más de los siguientes: SiO_2 , aluminosilicato, ultra-marino o Al_2O_3 .
- 10 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende un compuesto de azufre. Y en algunos casos, el compuesto de azufre comprende un sulfuro (por ejemplo, SnS o TiS_2).
- 15 En otras realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende un carburo de uno o más de los siguientes: un metal, un no metal, o un metal de transición. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más de los siguientes: TiC , VC , WC , o BC .
- En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende un boruro de uno o más de los siguientes: un metal, un no metal, o un metal de transición. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende TiB_2 .
- 20 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más de los siguientes: un metal, un no metal o un metal de transición. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más de los siguientes elementos: Ir , Zr , Ti , Pt , Ru , Rh , Co , Mn , V , Ce , Bi , Ag , Cu , Fe o Au . En otros ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende nanopartículas que comprenden uno o más de los siguientes elementos: Ir , Zr , Ti , Pt , Ru , Rh , Co , Mn , V , Ce , Bi , Ag , Cu , Fe o Au .
- 25 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende TiH_2 .
- En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más óxidos metálicos o de metales de transición. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos que incluyen titanio y oxígeno. En otros ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más de los siguientes: TiO_2 , Ti_4O_7 , Ti_5O_8 , o Ti_5O_9 . Y en algunos ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende nanopartículas que comprenden uno o más de los siguientes: TiO_2 , Ti_4O_7 , Ti_5O_8 , o Ti_5O_9 .
- 30 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos de titanio, en el que el titanio tiene un número de oxidación promedio de 4,0 o menor. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos de titanio, en el que el titanio tiene un número de oxidación promedio entre 3,5 y 4,0. En otros ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos de titanio, en el que el titanio tiene un número de oxidación promedio entre 3,2 y 3,5.
- 35 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos que comprenden vanadio y oxígeno. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más de los siguientes compuestos de vanadio: óxido de vanadio (II), óxido de vanadio (III), óxido de vanadio (IV) u óxido de vanadio (V). Y en algunos ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos que contienen vanadio y oxígeno, en el que el estado de oxidación del vanadio tiene un valor no entero en el intervalo de 5,0 y 3,0. En ejemplos alternativos, el electrodo en contacto con el aire comprende V_6O_{13} o V_5O_8 .
- 40 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos de manganeso en el que el manganeso tiene un estado de oxidación de 4,0 o menos. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos de manganeso en los que el manganeso está en un estado de oxidación promedio entre 3,0 y 4,0. En otros ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos de manganeso en el que el manganeso está en un estado de oxidación promedio entre 3,0 y 3,5. Y en algunos ejemplos, el electrodo en contacto con el aire el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos de manganeso en el que el manganeso está en un estado de oxidación promedio entre 2,5 y 3,0.
- 45 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más de los siguientes: MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_5O_8 o MnO_x donde el subíndice x está en el intervalo de $1,10 \leq x \leq 2,01$.
- 50 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende partículas de tamaño nanométrico que comprenden uno o más compuestos de manganeso, en el que el manganeso está en un estado de oxidación promedio entre 3,0 y 3,5.
- 55 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos que incluyen un metal o metal de transición, y oxígeno. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más de los siguientes: IrO_2 , RuO_2 , V_2O_5 , CeO_2 o RhO_2 . En otros ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende óxidos metálicos en tamaño de nanopartículas que incluyen uno o más de los siguientes: IrO_2 , RuO_2 , V_2O_5 , CeO_2 o
- 60
- 65

RhO₂.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende aleaciones metálicas o combinaciones de metales y aleaciones metálicas.

5 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende metales mixtos intermetálicos.

10 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más de los siguientes: Ag-Ni; Ag-Au; PdPt; Pt_{0,5}Au_{0,5}; Pt_xY_{1-x}, en la que Y se selecciona del grupo que consiste en cobalto, níquel, vanadio, cobre, hierro, cromo, paladio, titanio, tungsteno, aluminio, plata, cobre, oro o combinaciones de los mismos, y x está entre 0,1 y 0,9; o Pt_xM_zY_{1-x-z} en la que M se selecciona del grupo que consiste en iridio, renio, cobalto y níquel y combinaciones de los mismos, Y se selecciona del grupo que consiste en cobalto, níquel, vanadio, cobre, hierro, cromo, paladio, titanio, tungsteno, aluminio, plata, cobre, oro o combinaciones de los mismos, y x + z está entre 0,1 y 0,9.

15 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos de anillo cíclico a base de metal que contienen grupos nitrógeno. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende una porfirina que comprende uno o más metales, o productos de descomposición inducida por calor o radiación, de una porfirina que comprende uno o más metales.

20 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende un compuesto de anillo cíclico o un complejo. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende un tetraazaazuleno.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende cobalto o un compuesto del mismo.

25 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende níquel o un compuesto del mismo.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende metales de transición de tamaño nanométrico.

30 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende una pluralidad de partículas de cobalto que tienen un diámetro medio de menos de 1 micrómetro.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más óxidos, carburos o boruros, de un metal de transición y además comprende un aditivo eléctricamente conductor.

35 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende un óxido de manganeso y un aditivo eléctricamente conductor. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende un óxido de manganeso y carbono eléctricamente conductor.

40 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende un óxido de manganeso y una pluralidad de partículas conductoras que comprenden un metal.

45 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende un óxido de manganeso que tiene la fórmula general A_aMn_xM_yO₂S_sH_h; en la que A se elige de H, Li, Na, K, Rb, Sr o Ag; el subíndice a es 0,00 ≤ a < 1,2; Mn representa manganeso; M es elegido de V, Ce, Bi, Ti, Fe, Co, Ni, Zr, La, Yb; O representa oxígeno; S representa azufre, el subíndice s es 0,00 ≤ s ≤ 0,1; H es elegido de flúor o cloro; el subíndice h es 0,00 ≤ h ≤ 0,15; y los subíndices x, u y z tienen valores tales que el compuesto total es eléctricamente neutro.

50 En algunas realizaciones, el compuesto de manganeso comprende una fase cristalográfica seleccionada de: alfa, beta, o gamma MnO₂.

En algunas realizaciones, el compuesto de manganeso comprende una fase amorfa.

55 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende óxidos de cobalto. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende cobalto y oxígeno, en el que el cobalto tiene un número de oxidación de + 2 a +8. En otros ejemplos el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más de los siguientes: CoO, CoO₃, CoO₄ o Co₃O₄. Y, en algunos ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende una pluralidad de partículas que comprenden CoO, CoO₃, CoO₄ o Co₃O₄ y que tienen un diámetro de partícula medio de menos de 1 micrómetro.

60 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende PbMnO_x en la que Pb representa plomo, Mn representa manganeso, y el subíndice x es un número tal que el compuesto es eléctricamente neutro.

65 En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más compuestos que tienen una combinación estable de un metal de transición, oxígeno y un lantánido. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende una pluralidad de partículas de uno o más compuestos que tienen una combinación estable de un metal de transición, oxígeno y un lantánido, en el que las partículas tienen un diámetro medio de menos de 1

micrómetro. En otros ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende LaMnO_3 . Y en algunos ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende nanopartículas de LaMnO_3 .

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende un compuesto que tiene la fórmula general $\text{LaM}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, en la que La representa lantánido, M representa un metal, Mn representa manganeso, O representa oxígeno, y los subíndices x, y y z son números tales que el compuesto es eléctricamente estable. Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende uno o más de $\text{LaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, o $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$. En otros ejemplos, el electrodo en contacto con el aire comprende nanopartículas de: $\text{LaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ o $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende un metal de transición, un metal alcalino o alcalinotérreo, y un grupo fosfato, que tiene la fórmula general $\text{A}_x\text{M}_y\text{PO}_z$ en la que A es un metal alcalino o alcalinotérreo, M es un metal de transición, y los subíndices x e y son números tales que el compuesto es estable y el subíndice z tiene un valor de aproximadamente 4.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , o LiFePO_4 . Por ejemplo, el electrodo en contacto con el aire comprende nanopartículas de LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , o LiFePO_4 .

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende un compuesto que tiene una combinación de un lantánido, un metal, un óxido de metal de transición, y un halógeno, que tiene la fórmula general $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_a\text{H}_b$ en la que Mn es manganeso, M es un metal de transición, A es un metal alcalino o alcalinotérreo, O es oxígeno, H es un halógeno, y los subíndices x, y, a y b son valores tales que el compuesto es eléctricamente estable.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende nanopartículas de un compuesto que tiene una combinación de un lantánido, un metal, un óxido de metal de transición, y un halógeno que tiene la fórmula general $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_a\text{H}_b$ en la que Mn es manganeso, M es un metal de transición, A es un metal alcalino o alcalinotérreo, O es oxígeno, H es un halógeno y los subíndices x, y a y b son valores tales que el compuesto es eléctricamente estable.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende un compuesto que sufre reducción u oxidación electroquímica, y con esto proporciona una meseta de voltaje adicional o capacidad añadida durante la descarga eléctrica. En algunos ejemplos, el compuesto es uno que al sufrir reducción u oxidación electroquímica efectivamente disminuye los potenciales de carga de celda requeridos o eleva los potenciales durante la descarga de la celda.

En algunas realizaciones, un compuesto proximal al electrodo en contacto con el aire sufre la reducción durante la descarga de la celda, y es reoxidado por un agente oxidante o una superficie oxidante, o presente en la batería o en la celda o es introducido dentro de la batería o la celda desde una fuente externa. En algunos casos, el agente oxidante es un oxígeno o peróxido de hidrógeno. En otros, el agente oxidante es N_2O o nitrato de amonio. Y en algunos casos, el agente oxidante es un compuesto de metal de transición disuelto en el electrolito.

En algunas realizaciones, la batería o la celda están configuradas para sufrir una o más reacciones de electrodo que implican uno o más de urea, nitrato, cloruro o amonio. Por ejemplo, la batería o la celda está configurada para sufrir una o más reacciones de electrodo que implican al menos uno de: cloro, oxígeno, hipoclorito o cloruro.

En algunas realizaciones, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire está hecho de un polímero eléctricamente conductor.

En algunas realizaciones, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire está hecho de un metal. Por ejemplo, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire está hecho de un metal de titanio o de una aleación del mismo.

En algunas realizaciones, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire está hecho de metal de titanio o aleaciones de titanio recubiertas con un recubrimiento resistente a la corrosión. Por ejemplo, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire está hecho del metal de titanio o aleaciones de titanio recubiertas con uno o más de los siguientes: TiN, TiC, Ti, oxycarburo de TiB_2 , Ti_2S_3 , NiB, CrN, grafito pirrolítico, polímeros conductores o carbono vítreo. En otros ejemplos, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire está hecho de titanio recubierto con TiO_2 y/o sus subóxidos. En algunos ejemplos, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire está hecho de titanio o sus aleaciones recubiertas con TiO_2 y el cual se ha hecho más eléctricamente conductor por medio de aditivos o dopantes.

En algunas realizaciones, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire está recubierto con un catalizador de reducción de oxígeno o de oxidación de agua. Por ejemplo, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire se recubre primeramente con un recubrimiento protector adecuado y luego se recubre con un catalizador adecuado de reducción de oxígeno o de oxidación de agua. Por ejemplo, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire comprende titanio recubierto con un catalizador de reducción de oxígeno u

oxidación de agua. En otros ejemplos, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire comprende titanio recubierto con un recubrimiento protector, y después recubierto con un catalizador de reducción de oxígeno o de oxidación de agua.

- 5 En algunas realizaciones, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire está en la forma de una malla eléctricamente conductora, hoja metálica perforada, tela tejida, alambre, malla o espuma porosa. Por ejemplo, el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire está en la forma de una malla eléctricamente conductora y es un compuesto que comprende un metal, un carbono vítreo o grafito.
- 10 En algunas realizaciones, el electrolito comprende un electrolito basado en cloruro acuoso. Por ejemplo, el electrolito comprende una mezcla de sales de cloruro solubles cuyos cationes son adecuados para formar sales de cloruro solubles en solución. En otros ejemplos, el electrolito es un electrolito a base de cloruro acuoso, que tiene un pH en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10. Y en algunos ejemplos, el electrolito es un electrolito a base de cloruro acuoso que tiene una conductividad mayor de $30 \text{ (milliohmio cm)}^{-1}$. En ejemplos alternativos, el electrolito es un electrolito a base de cloruro acuoso que tiene las proporciones de $[\text{Cr}]$ a $[\text{Zn}^{++}]$ de 2 o más. Y en otros ejemplos, el electrolito es un electrolito a base de cloruro acuoso que tiene las proporciones $[\text{Cl}^-]$ a $[\text{Zn}^{++}]$ de 3 o más. En otros ejemplos, el electrolito es un electrolito a base de cloruro acuoso que tiene las proporciones $[\text{Cr}]$ a $[\text{Zn}^{++}]$ de 5 o más.
- 15 En algunas realizaciones, el electrolito comprende una mezcla de sales solubles a base de al menos uno de los siguientes aniones: sulfatos nitratos, carbonatos, hexafluorosilicatos tetrafluoroboratos, metanosulfonatos, permanganato, hexafluorosofatos, boratos, fluoruros o fosfatos.
- 20 En algunas realizaciones, el nivel de pH del electrolito es tal que el CO_2 normalmente presente en el aire no es absorbido por el electrolito, y se forman pocos o ningún carbonato.
- 25 En algunas realizaciones, el electrolito comprende además un aditivo, o combinaciones de aditivos, que mejoran la deposición del zinc durante el chapado (carga de las celdas) sobre el electrodo metálico. Por ejemplo, el electrolito comprende además un aditivo que incluye al menos uno de los siguientes: polietilenglicoles o tiourea.
- 30 En algunas realizaciones, el electrolito comprende además un aditivo que previene la formación de espuma del electrolito y permite que cualquier gas generado sea liberado.
- 35 En algunas realizaciones, el electrolito comprende un aditivo que incluye uno o más de lo siguiente: simeticona, Dowex, Aloe vera, emulfofen, dodecasulfato de sodio, aceite de ricino sulfonado, trementinas u otros tensioactivos.
- En algunas realizaciones, el electrolito comprende un aditivo que previene el desprendimiento de hidrógeno durante la carga.
- 40 En algunas realizaciones, el electrolito comprende un aditivo que incluye una o más de las siguientes sales cloruro con alto sobrepotencial de hidrógeno: cloruro de estaño, nitrato de estaño, cloruro de plomo, nitrato de plomo, cloruro de mercurio, cloruro de cadmio, nitrato de cadmio, nitrato de bismuto, nitrato de indio, cloruro de indio o cloruro de indio o cloruro de bismuto.
- 45 En algunas realizaciones, el electrolito comprende un aditivo que previene o reduce al mínimo el desprendimiento de gas cloro y/o de hipoclorito durante la recarga de la celda.
- En algunas realizaciones, el electrolito comprende un aditivo electrolítico que comprende urea.
- 50 En algunas realizaciones, el electrolito comprende un aditivo que promueve el chapado o precipitación deseable del zinc.
- En algunas realizaciones, el electrolito comprende un aditivo que promueve los depósitos de zinc que tienen un área superficial electroquímica de al menos dos veces el área superficial geométrica del electrodo.
- 55 En algunas realizaciones, el electrolito comprende un anión aditivo que incluye al menos uno de los siguientes aniones: benzoatos, yodatos, estearatos, nitratos, citratos o carbonatos. Por ejemplo, el electrolito comprende un aditivo que incluye un anión con un pKa de 2 a 11.
- 60 En algunas realizaciones, el electrolito comprende una sal de manganeso soluble.
- En algunas realizaciones, el electrodo metálico comprende además un colector de corriente formado de un metal recubierto con un recubrimiento protector o conductor. Por ejemplo, el electrodo metálico comprende además un colector de corriente formado de metal titanio recubierto con un recubrimiento protector de uno o más de los siguientes: TiC, TiN, CrN, TiB_2 , NiB un carbono pirolítico, o un polímero conductor.
- 65

- 5 También se divulga un conjunto de batería que comprende una primera celda que tiene un electrodo metálico, un electrodo en contacto con el aire, y el electrolito entre ellos; y una segunda celda que tiene un electrodo metálico, un electrodo en contacto con el aire, y un electrolito entre ellos, en el que el electrodo metálico de la primera celda hace contacto con el electrodo en contacto con el aire de la segunda celda, de modo que se forma un túnel de aire entre el electrodo metálico de la primera celda y el electrodo en contacto con el aire de la segunda celda, y en el que el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire están orientados de manera sustancialmente horizontal.
- 10 En algunas realizaciones, los electrodos metálicos y los electrodos en contacto con el aire están alojados en una orientación sustancialmente horizontal.
- 15 En algunas realizaciones, el electrodo metálico de la primera celda hace contacto con el electrodo en contacto con el aire de una segunda celda mediante un engarce mecánico alrededor de los bordes del electrodo en contacto con el aire de la primera celda, formándose un céntrodo.
- 20 En algunas realizaciones, el céntrodo proporciona una conexión en serie entre la primera celda y la segunda celda.
- En algunas realizaciones, la primera celda, la segunda celda y una o más celdas están orientadas de manera sustancialmente horizontal, y están dispuestas de una manera paralela en serie para conseguir así un voltaje deseado y distribuir una densidad de corriente deseada.
- 25 En algunas realizaciones, el gas fluye en una dirección horizontal dentro del túnel de aire.
- Algunas realizaciones comprenden además una tercera celda que tiene un electrodo metálico, un electrodo en contacto con el aire, y el electrolito entre ellos; y una cuarta celda que tiene un electrodo metálico un electrodo en contacto con el aire, y el electrolito entre ellos, en el que el electrodo metálico de la tercera celda está mecánicamente engarzado alrededor del borde del electrodo en contacto con el aire de la cuarta celda, de modo que se forma un túnel de aire entre el electrodo metálico de la tercera celda y el electrodo en contacto con el aire de la cuarta celda, con lo cual se forma un segundo céntrodo, y en el que el segundo céntrodo está en contacto eléctrico con el primer céntrodo, con lo cual se proporciona una conexión eléctrica entre la primera celda y la segunda celda.
- 30 También se divulga un sistema de almacenamiento de energía que comprende un conjunto de suministro de electrolito que tiene una característica de control de flujo configurada para distribuir uniformemente el electrolito líquido a las celdas de aire metálicas subyacentes; y una o más celdas anódicas metálicas que comprenden al menos un orificio de llenado o drenaje común que tiene una porción de rebose de líquido, en el que característica de control de flujo está verticalmente alineada sobre la porción de rebose.
- 35 En algunas realizaciones, la característica de control de flujo rompe el electrolito líquido en gotas discontinuas y separadas.
- 40 En algunas realizaciones, una o más celdas anódicas metálicas están horizontalmente orientadas y apiladas una sobre la parte superior de la otra.
- 45 En algunas realizaciones, los orificios de relleno o de drenaje de cada una de las celdas anódicas metálicas individuales en un apilamiento de batería están orientadas y apiladas una sobre la parte superior de la otra, con lo cual se forma un canal de flujo vertical continuo para que los líquidos pasen a través.
- En algunas realizaciones, el sistema de almacenamiento de energía comprende además una bandeja de recolección de electrolito líquido colocada por debajo de una o más celdas anódicas metálicas.
- 50 En algunas realizaciones, el conjunto de suministro de electrolito proporciona electrolito líquido a las celdas individuales por acción de la gravedad.
- En algunas realizaciones, la estructura física del conjunto de suministro de electrolito es moldeada por inyección.
- 55 En algunas realizaciones, la pluralidad de celdas anódicas metálicas individuales está apilada conjuntamente bajo compresión.
- 60 En algunas realizaciones, la pluralidad de celdas anódicas metálicas horizontalmente orientadas, están inclinadas ligeramente hacia arriba cerca del conjunto de suministro de electrolito.
- En algunas realizaciones, las celdas anódicas metálicas están inclinadas hacia arriba a un ángulo de 1 a 5 grados de la horizontal.
- 65 También se divulga un método para almacenar energía que comprende: recibir un electrolito en un tanque de suministro de electrolito, y permitir, si ocurre rebose en el tanque de suministro del electrolito, que el electrolito caiga a las celdas anódicas metálicas subyacentes; y permitir, si ocurre además rebose de electrolito líquido en las celdas

anódicas metálicas subyacentes, que parte del electrolito caiga a un segundo nivel de celdas anódicas subyacentes o a un tanque de recolección situado por debajo de las celdas anódicas metálicas subyacentes.

Algunas implementaciones comprenden además: retirar el electrolito líquido del tanque de recolección; tratar el electrolito líquido proveniente del tanque de recolección; añadir ingredientes adicionales al electrolito líquido si es necesario; y proporcionar electrolito líquido fresco o tratado hacia el tanque de suministro de electrolito, si es necesario.

En algunas implementaciones, una primera celda anódica metálica y una segunda celda anódica metálica están eléctricamente conectadas entre sí en una disposición en serie.

En algunas implementaciones, una primera celda anódica metálica y una segunda celda anódica metálica tienen un espacio de aire entre ellas.

Otro aspecto más de la presente invención proporciona un método para almacenar energía que comprende: proporcionar uno o más cátodos que tienen un electrodo metálico de una primera celda en contacto con un electrodo en contacto con el aire de una segunda celda, en el que se proporciona un túnel o vía de aire entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire; y proporcionar un primer bastidor que se extiende sobre uno o más cátodos y un segundo bastidor que se extiende por debajo de uno o más cátodos, en el que la primera celda comprende el espacio por arriba del electrodo metálico y encerrado por el primer bastidor para aceptar el electrolito, y la segunda celda comprende el espacio por debajo del electrodo en contacto con el aire y encerrado por el segundo espacio para aceptar el electrolito.

También se divulga una configuración de apilamiento de batería que comprende una disposición de una pluralidad de celdas apiladas verticalmente, y horizontalmente adyacentes entre sí, en la que una celda individual comprende un electrodo metálico y un electrodo en contacto con el aire, en la que la disposición de la pluralidad de celdas permite conexiones eléctricas entre las celdas tanto verticalmente como horizontalmente, permitiendo así la desviación de una celda estropeada.

Otro aspecto más de la presente invención proporciona un sistema para almacenar energía a escala de red pública, que comprende: una pluralidad de celdas anódicas metálicas dispuestas horizontalmente y verticalmente apiladas, que comprenden al menos un bastidor, en el que entre las celdas se proporciona uno o más túneles de aire; un sistema de control del flujo de electrolito, que forma parte integral con uno o más bastidores, configurado para distribuir automáticamente el electrolito líquido hacia las celdas; y un conjunto de flujo de aire configurado para proporcionar flujo de aire a través de uno o más túneles o vías de aire.

Breve descripción de los dibujos

Las diversas características novedosas de esta invención son descritas con particularidad en las reivindicaciones anexas. Se entenderán mejor características y ventajas de la presente invención por referencia a la siguiente descripción detallada que describe las realizaciones ilustrativas, en las cuales son utilizados los principios de la invención, y las Figuras anexas de las cuales:

La Figura 1 muestra las celdas anódicas metálicas recargables, dispuestas en una orientación horizontal de acuerdo con una realización de la presente invención. Para cada celda individual, el cátodo poroso, de respiración de aire, puede ser colocado en una dirección horizontal (sobre la parte superior), mientras que el ánodo metálico es colocado horizontalmente (sobre el fondo). El electrolito líquido puede estar contenido entre el cátodo de respiración de aire sobre la parte superior y el ánodo metálico sobre la parte inferior. Un bastidor de plástico puede sujetar el cátodo y el ánodo de forma apretada en su sitio y puede evitar que el electrolito líquido salga fuera de estas celdas. Esta disposición de electrodo no requiere una membrana separadora entre el cátodo y el ánodo. La región abierta o espacio de aire proporcionado entre cada celda individual en un conjunto de celdas múltiples, permite que el aire fluya fácilmente en el espacio existente entre estas celdas. A medida que el aire fluye entre estas celdas, éste puede proporcionar oxígeno (combustible) al cátodo de respiración de aire, poroso, que está de cara al espacio de aire.

La Figura 2 muestra un ejemplo de las celdas individuales que pueden ser apiladas unas sobre la parte superior de las otras. Las celdas individuales son mantenidas juntas por un bastidor de plástico eléctricamente aislante.

La Figura 3 muestra una vista en sección isométrica de una sola celda, de acuerdo con una realización de la presente invención. El alojamiento de plástico puede sujetar los electrodos individuales.

La Figura 4A muestra un sistema para mantener un nivel de electrolito sustancialmente constante y uniforme dentro de un grupo de celdas que están horizontalmente dispuestas, en el que estas celdas pueden compartir un orificio de relleno de electrolito común y el tanque de recirculación de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 4B muestra un sistema adicional para mantener los niveles de electrolito dentro de una pluralidad de celdas con las celdas lado a lado en un plano que comparte un orificio de relleno común y puede incluir un tanque o cargador separado donde el electrolito gastado puede ser barrido por el electrolito cargado (con metal de zinc o una suspensión de zinc) de acuerdo con otra realización de la invención.

La Figura 5 muestra un ejemplo de una configuración de apilamiento de batería.

La Figura 6 muestra un ejemplo de un orificio de control del electrolito centralizado para un sistema de almacenamiento de energía que permite que cada celda sea llenada con el electrolito líquido. El electrolito en exceso proveniente de una celda puede caer en cascada o rebosar de una manera controlada hacia otras celdas situadas por debajo, de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 7 muestra una vista adicional de una configuración de apilamiento de batería con las conexiones de electrodo metálico y de electrodo en contacto con el aire verticalmente, y también con redundancia horizontal para permitir la desviación de una celda estropeada.

La Figura 8A muestra un ejemplo de un recipiente de carga aislado y la utilización de la máquina HVAC para un módulo de batería con un apilamiento separado de bandejas con un tanque de almacenamiento de electrolito, superior, y un drenaje inferior, que son parte de un sistema de recirculación de electrolito de acuerdo con una realización de esta invención.

La Figura 8B muestra las bandejas individuales de las celdas en el fondo de los módulos de batería con tubos que son parte de un sistema de recirculación sobre el piso del recipiente de acuerdo con una realización de esta invención.

La Figura 8C muestra un número de módulos de batería ensamblados en un sistema de batería con tanques de recirculación inversores u otro equipo de control de energía.

La Figura 8D muestra una vista superior de un sistema de batería que incluye una pluralidad de módulos de batería dentro de un recipiente.

La Figura 8E proporciona un ejemplo de un conjunto de flujo de aire.

La Figura 8F proporciona una vista adicional de un conjunto de flujo de aire.

La Figura 8G proporciona un ejemplo alternativo de un conjunto de flujo de aire.

La Figura 8H proporciona un ejemplo de un sistema de batería dentro de un recipiente.

La Figura 9A proporciona una vista inferior de un conjunto de bastidor de celda o bandeja con conexiones eléctricas en el extremo de cada hilera, que están horizontalmente conectadas.

La Figura 9B muestra un bastidor de celda o conjunto de bandeja junto con uno o más cátodos.

La Figura 10 proporciona una vista superior de cuatro celdas planas en un conjunto horizontal colocado para compartir un orificio de llenado y un orificio de salida comunes. Estas cuatro celdas colocadas adyacentes, en un conjunto horizontal, pueden ser denominadas como un "cuádrate".

La Figura 11A muestra una vista superior de un sistema de almacenamiento de energía con un orificio de llenado y rebose, compartido, común, entre celdas, de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 11B muestra una vista lateral o una sección transversal de un sistema de almacenamiento de energía de la Figura 11A. Aquí, cada cuádrate de cuatro celdas puede estar situado en un ángulo ligeramente hacia arriba para permitir más fácilmente la expulsión de cualquier gas generado para que sean fácilmente liberados.

La gravedad permite el flujo del agua o del electrolito líquido desde el suministro de agua o del tanque de electrolito situado por encima de las celdas, hacia las celdas individuales situadas abajo.

La Figura 12 proporciona una vista esquemática de un diseño de tres electrodos para una celda anódica metálica recargable eléctricamente.

La Figura 13 muestra un ejemplo del voltaje de celda como una función del tiempo de prueba de acuerdo con una realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Aunque en la presente memoria se han mostrado y descrito realizaciones preferibles de la invención, será obvio para aquellos expertos en la materia que tales realizaciones son proporcionadas a manera de ejemplo únicamente. Numerosas variaciones, cambios y sustituciones serán evidentes ahora para aquellos expertos en la materia sin apartarse de la invención. Se debe entender que las diversas alternativas a las realizaciones de la invención descritas en la presente memoria pueden ser empleadas en la práctica de la invención.

La invención proporciona las celdas anódicas metálicas recargables eléctricamente y los métodos de ensamblaje de las celdas individuales en sistemas de batería. Los diversos aspectos de la invención descritos en la presente se pueden aplicar a cualquiera de las aplicaciones particulares expuestas más adelante, o para cualquier otro tipo de sistema de batería. La invención se puede aplicar como un sistema o método único, o como parte de un sistema de red eléctrica/red pública, o un sistema o método de almacenamiento de energía renovable. Se entenderá que los diferentes aspectos de la invención pueden ser considerados de manera individual, colectiva o en combinación entre sí.

I. Batería de metal-aire

Las baterías de ánodo metálico podrían incluir cualquier número de sistemas de batería que utilicen un ánodo metálico y un cátodo adecuado. El ánodo en una celda es el electrodo donde se produce la oxidación o la pérdida de electrones. El cátodo en una celda es donde se produce la reducción o aceptación de estos electrones. Un cátodo puede incluir materiales que por sí mismos sufren reducción electroquímica. Un cátodo puede proporcionar también una superficie o una estructura porosa donde una especie adecuada puede sufrir reducción. A modo de ejemplo, el oxígeno proveniente del aire ambiental puede ser reducido sobre sustratos de área superficial alta o catalítica adecuada. Las baterías de metal-aire tienen el potencial de proporcionar densidades de muy alta energía a bajo

costo. En consecuencia, un aspecto de la presente invención proporciona un sistema de batería de ánodo metálico que utiliza oxígeno atmosférico fácilmente disponible, como el reactante de cátodo. Las baterías de metal-aire son fuentes de energía únicas ya que uno de los reactantes, el oxígeno gaseoso, no es almacenado dentro de la batería misma. Más bien, el oxígeno gaseoso, el cual constituye aproximadamente 20 por ciento del aire ambiental puede ser tomado del suministro ilimitado del aire circundante, según sea necesario y dejar entrar a la celda donde éste es reducido por las superficies catalíticas dentro de un electrodo en contacto con el aire. El oxígeno gaseoso puede ser considerado como un reactante de cátodo esencialmente inagotable. Debido a que uno de los reactantes de celda, el oxígeno gaseoso, no necesita ser llevado dentro de la celda, las características específicas tales como los pesos totales de celda, el volumen o el tamaño de las mismas pueden ser relativamente bajos y las densidades de energía (capacidades de amperio celda-hora por peso de celda dado) pueden ser más altas que para otros sistemas de almacenamiento de energía electroquímica. Otra ventaja más es el volumen y el peso pequeños ocupados por los electrodos en contacto con el aire porosos. Esta ventaja de peso y volumen da como resultado características específicas más altas del sistema (amperio-hora/kilogramo y amperio-hora/litro) en comparación con otras fuentes de energía electroquímica.

Los sistemas de batería de respiración de aire producen electricidad por el acoplamiento electroquímico de una reacción de oxidación en un electrodo metálico reactivo, el cual, durante la descarga de la celda, actúa como un ánodo (libera electrones) junto con una reacción de reducción de oxígeno (acepta electrones) en un electrodo en contacto con el aire poroso. El electrodo en contacto con el aire puede ser un miembro en forma de lámina, que tiene superficies opuestas respectivamente expuestas a la atmósfera y al electrolito acuoso de la celda. Durante el funcionamiento de la celda, el oxígeno es reducido dentro del cátodo mientras que el ánodo metálico es oxidado, proporcionando un flujo de corriente eléctrica utilizable a través del circuito externo conectado entre el ánodo y el cátodo. En algunas realizaciones, de la presente invención, el cátodo de aire puede ser permeable al aire pero sustancialmente impermeable al electrolito acuoso, y puede incorporar un elemento eléctricamente conductor al cual puede ser conectado el circuito externo. En una realización, el cátodo de aire comprende un material conductor (por ejemplo, carbono), un catalizador promotor de la disociación del oxígeno añadido, un material polimérico hidrófobo (por ejemplo, un material polimérico finamente dividido), y un elemento eléctricamente conductor, opcional, para recoger la corriente eléctrica, es decir, un colector de corriente.

En algunas realizaciones, el colector de corriente puede comprender cualquier tipo de materiales conductores en cualquier forma o configuraciones adecuadas, incluyendo pero sin limitarse a: metales expandidos, mallas, telas, espumas, láminas, alambres, fragmentos, varillas, lana o cualquier combinación de los mismos.

En otras realizaciones, el ánodo comprende un material de zinc (por ejemplo, zinc elemental, un óxido del mismo, una aleación del mismo o una combinación del mismo).

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire comprende una cantidad adecuada de uno o más catalizadores de reducción de oxígeno. Los electrones libres generados a partir del ánodo de zinc (oxidación) pueden viajar a través de una carga externa hacia el electrodo en contacto con el aire poroso donde estos electrones son aceptados por la reacción de reducción, completando de este modo el circuito eléctrico.

No obstante, un inconveniente clave de estas baterías tipo metal-aire, puede ser que éstas generalmente no han sido recargables eléctricamente para un gran número de ciclos de carga y descarga. Un ciclo de descarga-carga es definido en la presente memoria como una descarga eléctrica completa seguida por una carga eléctrica completa.

En algunas realizaciones, una descarga eléctrica completa puede durar aproximadamente 6 horas mientras que una carga completa seguida puede durar aproximadamente 6 horas. Este ciclo de descarga y carga de 12 horas (con la posibilidad de cargas y descargas de duración más corta para estabilizar o regular la red eléctrica pública) podrían ser características y esperadas para un día completo típico de servicio de respaldo a la red eléctrica. La capacidad de recarga eléctrica puede ser necesaria o altamente deseable para cualquier batería que vaya a ser considerada para aplicaciones en la red eléctrica a escala de red pública. Las baterías metal-aire a gran escala tradicionales no son del todo recargables eléctricamente o bien pueden únicamente ser sometidas a ciclos de menos de unos pocos cientos de ciclos de descarga-carga. Además, los sistemas tradicionales de batería metal-aire grandes no son fácilmente accesibles en el mercado. Para ser prácticos para aplicaciones de red pública, una batería recargable eléctricamente debe distribuir al menos 3.500 a 10.000 ciclos de descarga y carga de alto rendimiento con buena eficiencia de carga/descarga total. Esto corresponde a una vida aproximada de 10 a 30 años.

Dentro de una batería tipo metal-aire, el electrolito eléctricamente conductor que conecta el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire es habitualmente una solución líquida (en algunas realizaciones acuosa, a base de agua) que contiene sales disueltas. Se puede pensar que las baterías metal-aire combinan propiedades deseables de las celdas de combustible y las baterías: el metal (zinc) es el combustible, las velocidades de reacción pueden ser controladas variando el flujo del aire y la pasta de metal oxidado/electrolito puede ser remplazada con metal o pasta fresca. Una ventaja de seguridad tremenda de las celdas de metal-aire es el hecho de que éstas son inherentemente a pruebas de cortocircuito. Ya que las celdas de metal-aire están limitadas por la cantidad de oxígeno que éstas continuamente extraen y utilizan del aire ambiental, éstas están limitadas en última instancia por la cantidad de corriente éstas pueden producir. Cuando ocurre un cortocircuito dentro de una celda, al contrario de lo que sucede con otras químicas de batería, una celda de metal-aire simplemente no suministra corriente ilimitada - la

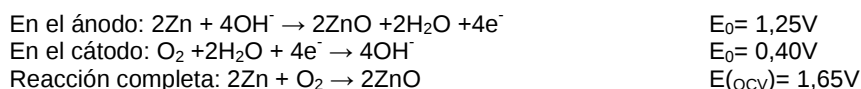
capacidad de distribución de corriente tiene un límite máximo superior. Esta es una consideración de seguridad importante. Los sistemas de batería metal-aire pueden incluir, pero no se limitan a, aluminio-aire, magnesio- aire, hierro-aire, litio-aire, sodio-aire, titanio-aire, berilio-aire y zinc-aire.

5 El zinc, en particular, tiene un número de ventajas sobre otros metales. Es importante señalar que cualquiera de las realizaciones discutidas en otros sitios en la presente memoria, también se pueden aplicar a cualquier tipo de sistema de batería de ánodo metálico que puede o no incluir zinc. Cualquier referencia al zinc como un ánodo puede también ser aplicada a cualquier otro metal adecuado, y viceversa. Cualquier referencia a las baterías de ánodo de zinc-aire o zinc puede ser aplicada a cualquier otra batería de metal-aire, u otro sistema de ánodo metálico. Además, la referencia al agua o al electrolito acuoso, no limita la discusión únicamente a los sistemas acuosos o a base de agua. Cualquier modificación descrita aquí podría aplicarse fácilmente a cualquier otro líquido y/o electrolito adecuado.

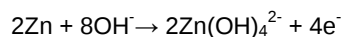
15 El zinc puede ser un material ventajoso para el ánodo de la batería debido a que éste es de peso ligero, no tóxico, barato, fácilmente disponible, y tiene velocidades de reacción electroquímica rápidas para el chapado durante la carga electroquímica. Debido a esto, las celdas anódicas de zinc han sido utilizadas como celdas primarias (desechables) y recargables (reutilizables). Las celdas anódicas de zinc pueden ser recargadas ya sea mecánica o eléctricamente. En las celdas mecánicamente recargables (físicamente reabastecibles), el zinc consumido puede ser físicamente removido de una celda/batería y mecánicamente reemplazado con zinc metálico fresco. El zinc gastado puede ser procesado separadamente en un sitio diferente nuevamente a zinc metálico. En algunas realizaciones, tales baterías mecánicamente recargables pueden ser utilizadas para una aplicación de almacenamiento en la red eléctrica.

25 En realizaciones preferibles se pueden usar celdas recargables eléctricamente o celdas secundarias. En las celdas recargables eléctricamente más prácticas, la electricidad proveniente de una fuente externa puede ser aplicada a la celda o a la batería y esta energía eléctrica puede ser convertida y almacenada como energía potencial química dentro de la celda o la batería. En un tipo de celda recargable, tal como una celda de zinc-aire, cuando la electricidad proveniente de una fuente externa es proporcionada a la celda, el agua en el electrolito acuoso sufre una oxidación (pierde electrones) para generar oxígeno gaseoso en el electrodo en contacto con el aire poroso, mientras que los iones de zinc en solución pueden ser electroquímicamente redepositados (chapados) nuevamente sobre el electrodo metálico como zinc metálico. Durante la carga electroquímica, los procesos electroquímicos que ocurren durante la descarga de la celda son revertidos y las especies químicas originales son regeneradas y reconstituidas. Durante la carga de la celda, el electrodo de zinc, el cual durante la descarga de la celda ha sido el ánodo (había perdido electrones), se convierte ahora en el cátodo (o electrodo que ahora gana electrones). El electrodo en contacto con el aire, el cual durante la descarga de la celda ha actuado como el cátodo (y ha ganado electrones) funciona ahora como un ánodo (donde el agua pierde electrones y se oxida) para generar oxígeno gaseoso. Generalmente, los sistemas de ánodo de zinc suelen utilizar electrolitos acuosos a base de material alcalino. Estos electrolitos son a base de soluciones altamente caústicas de alto pH, tales como hidróxido de potasio, KOH.

40 Durante el funcionamiento normal de la celda durante la descarga de la celda, el oxígeno proveniente del aire circundante puede ser reducido (gana electrones) mientras que el metal reactivo sufre oxidación (pierde electrones). En las celdas de zinc-aire que contienen electrolito alcalino, por ejemplo, pueden ocurrir las siguientes reacciones de celda simplificadas:



45 En algunos casos, los productos de reacción del ánodo reales no son simplemente $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ sino más bien $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. La reacción total del ánodo podría escribirse por lo tanto como:



50 El producto de oxidación del zinc, generado, el zincato de potasio, puede permanecer en solución.

Las celdas recargables de zinc-aire que utilizan electrolitos alcalinos pueden tener diversos problemas técnicos. El primer problema es que conforme el aire entra a la celda, puede entrar CO_2 , dióxido de carbono (normalmente presente en el aire ambiental) que también reacciona lentamente con el electrolito alcalino para formar especies de carbonato insolubles. Estos carbonatos insolubles precipitan dentro de los poros de los electrodos en contacto con el aire porosos y también en el electrolito alcalino. Este precipitado generado disminuye la conductividad eléctrica del electrolito y, debido a que los poros del electrodo en contacto con el aire están siendo bloqueados por el material insoluble, el funcionamiento del electrodo en contacto con el aire está notablemente reducido. Aunque han sido utilizados sistemas absorbedores de dióxido de carbono, CO_2 , para eliminar (lavar) el CO_2 del aire entrante, el peso y complejidad añadidos de tal sistema de lavado va en detrimento de las ventajas de los sistemas de ánodo metálico que utiliza un electrolito alcalino.

Además, debido a que los electrolitos alcalinos comúnmente empleados son deliquescentes (absorben agua del aire) en ambientes húmedos, el agua en exceso puede acumularse en estos sistemas de batería, lo que provoca que el electrodo en contacto con el aire poroso se llegue a inundar con agua. Ya que el aire (oxígeno) no puede difundirse fácilmente a través del agua, ahora puede entrar menos oxígeno y llegar a reducirse dentro del cátodo de aire poroso. Esto puede provocar que los cátodos de aire a base de material alcalino pierdan rápidamente sus propiedades activas.

Otro problema más con las celdas de zinc-aire a base de álcali, tradicionales es que aunque la conductividad iónica y el rendimiento energético de la celda mejoran a medida que aumenta la concentración de OH^- , aumenta la solubilidad de las especies de zinc formadas. Esto representa un dilema de diseño de la celda. Por una parte, un pH más alto (mayor $[\text{OH}^-]$) es deseable para una conductividad eléctrica mejorada del electrolito y la buena capacidad de la celda. La compensación es que al ser el pH del electrolito más alto (mayor $[\text{OH}^-]$) puede simultáneamente conducir a mayor solubilidad del producto de descarga de zinc formado. Esto puede dar como resultado mayores cambios de forma durante la carga de la celda - el zinc chapado no se volverá a chapar en una morfología deseada - conduciendo de este modo a un ciclo de vida más bajo. En otras palabras, en un diseño de celda típico, se puede seleccionar tener buena capacidad de celda con un ciclo de vida malo o un ciclo de vida bueno con capacidades de celda insuficientes. La combinación deseada de un ciclo de vida bueno y una buena capacidad de celda no está actualmente disponible en las celdas anódicas metálicas electroquímicamente recargables.

Otro problema más con el uso del zinc en los electrolitos alcalinos típicos es que durante la carga eléctrica, el zinc chapado tiende a migrar y a redistribuirse sobre el electrodo de zinc. Después de únicamente unos pocos ciclos de carga, el zinc puede depositarse en morfologías no deseadas (por ejemplo, como depósitos esponjosos, musgosos o filamentosos, o en forma de dendritas). Los depósitos dendríticos pueden tener crecimientos de puntos largos que sobresalen fuera de la superficie metálica chapada, normalmente lisa. Las partículas de zinc irregularmente chapadas son indeseables ya que éstas generalmente tienen una resistencia eléctrica más alta y no se adhieren mecánicamente bien una a la otra. Estas partículas de zinc pueden fácilmente desprenderse en hojuelas de los electrodos metálicos para formar depósitos de zinc aislados. Todos estos factores contribuyen a una capacidad reducida de la batería y a un rendimiento de energía reducido para las baterías tradicionales de zinc-aire después de ciclos continuos de descarga y carga.

Otro reto más al que se enfrentan las celdas de zinc-aire que utilizan electrolitos alcalinos, es que durante la descarga de la celda tiende a formarse óxido de zinc sobre la superficie del zinc. Esta capa de pasivación da como resultado un incremento en la resistencia interna de la celda y eso limita las velocidades de descarga y disminuye el funcionamiento de la celda.

II. Electrolito de la batería

De acuerdo con un aspecto de la invención, un electrolito de la batería puede ser seleccionado de modo tal que se mejore el funcionamiento de una batería de ánodo metálico, tal como una batería de zinc-aire. En algunas realizaciones, el electrolito de la batería puede ser un electrolito a base de cloruro acuoso. En algunas realizaciones, el electrolito puede tener un pH de aproximadamente 6. El electrolito puede tener un pH de 10 o menos, o cualquier otro valor de pH mencionado en la presente memoria o menor. En realizaciones alternativas, el electrolito puede tener un pH entre 3-10, 4-9, 5-7, 5,5-6,5 o 5,75-6,25. En algunas realizaciones, un electrolito puede tener un pH de aproximadamente 3, 4, 5, 5,25, 5,5, 5,75, 5,8, 5,9, 5,95, 6, 6,1, 6,2, 6,3, 6,5, 6,75, 7, 8, 9 o 10. En algunas realizaciones, el electrolito puede ser alcalino. El pH puede ser un pH relativamente neutro. En algunas realizaciones, sustancialmente no se forman carbonatos como resultado del CO_2 presente en el aire que reacciona con el electrolito alcalino. Esto puede ser debido a que el electrolito en los sistemas y métodos descritos en la presente memoria no contienen cantidades significativas de iones hidróxido. Este electrolito puede permitir que el zinc sea chapado sin dendritas significativas formadas durante el chapado con poca o ninguna absorción de CO_2 .

Una batería proporcionada de acuerdo con una realización de la invención puede utilizar un electrolito a base de cloruro acuoso. Debido al menor pH del electrolito, no se absorbe dióxido de carbono (o un nivel extremadamente bajo de dióxido de carbono) desde el aire y de este modo no se forma ningún carbonato insoluble en el electrolito ni en los poros del electrodo en contacto con el aire. Además, ya que los electrolitos acuosos a base de cloruro son comúnmente utilizados en las industrias de chapado con zinc para depositar depósitos de zinc lisos y bien adherentes, las eficiencias del chapado con zinc (durante la carga de la celda) deben ser notablemente mejoradas.

Un electrolito basado en cloruro preferible en una celda de zinc-aire está de acuerdo con una realización de la invención. Un electrolito puede comprender una mezcla de una o más sales de cloruro solubles en solución acuosa. Las sales de cloruro solubles pueden tener un catión adecuado para producir una sal de cloruro soluble en una solución acuosa. Los cationes de las sales de cloruro adecuadas pueden incluir zinc, amonio, sodio o cualquier otro catión grande o complejo tales como amonio o alquil-amonio que pueden producir sales de cloruro estables solubles en soluciones acuosas. Un electrolito conductor puede ser una mezcla de sales solubles basadas en sulfatos, nitratos, carbonatos, hexafluorosilicatos, tetrafluoroboratos metanosulfonatos permanganato, hexafluorofosfatos, boratos o fosfatos, ya sea solas o mezcladas entre sí en una solución acuosa. Si se utiliza una mezcla de electrolitos de amonio o cloruro de zinc, por ejemplo, esta nueva celda de zinc-aire puede ser descrita esquemáticamente como:

Zn/ZnCl₂, NH₄Cl, H₂O/O₂ (carbón)

Aquí, leyendo de izquierda a derecha, el zinc o una aleación de zinc adecuada puede ser el ánodo. El electrolito puede contener ZnCl₂ y NH₄Cl y H₂O. El electrodo en contacto con el aire a base de carbón poroso es donde el O₂ se reduce durante la descarga de la celda y se genera durante la carga de la celda.

En algunas realizaciones, se pueden añadir diversas cantidades de KOH u otros electrolitos. Tal sistema puede requerir o utilizar la adición de un depurador de CO₂ a medida que un electrolito de hidróxido de potasio absorbe el CO₂. Cualquier electrolito conocido en la técnica puede ser utilizado en conjunto con las realizaciones de los sistemas y métodos descritos en la presente memoria.

En algunas realizaciones, el desprendimiento de oxígeno puede ser aumentado por la carga de una celda a bajas densidades de corriente. Tales densidades de corriente pueden minimizar o reducir el desprendimiento del Cl₂ que puede producirse cuando se utilizan electrolitos a base de cloruro. Los ejemplos de tales densidades de corriente pueden incluir valores desde 1 mA/cm² hasta aproximadamente 100 mA/cm². Tales densidades de corriente pueden ser menores que, mayores que o entre cualquiera de las siguientes densidades de corriente: aproximadamente 1 mA/cm², 5 mA/cm², 10 mA/cm², 20 mA/cm², 30 mA/cm², 40 mA/cm², 50 mA/cm², 60 mA/cm², 70 mA/cm², 80 mA/cm², 90 mA/cm² o 100 mA/cm². La reacción de desprendimiento de oxígeno puede también ser aumentada por la regulación del pH del electrolito. Además, el desprendimiento de oxígeno puede ser aumentado mediante el uso de un electrodo o catalizador deliberadamente diseñado para tener un sobrepotencial bajo para el desprendimiento de oxígeno o un sobrepotencial alto para la oxidación del cloro.

En algunas realizaciones, el electrodo metálico puede ser de zinc, puede ser de zinc chapado o puede incluir zinc en cualquier otra forma tal como una aleación o chapado sobre otro metal. De acuerdo con una realización de esta invención, el electrolito puede comprender una mezcla de aproximadamente 15 % de cloruro de zinc (ZnCl₂) y aproximadamente 15 % de cloruro de amonio (NH₄Cl) en agua en % en masa. El electrolito puede comprender alternativamente una mezcla de aproximadamente 15 % de cloruro de zinc y aproximadamente 20 % de cloruro de amonio en agua por porcentaje en masa. En algunas realizaciones, el electrolito acuoso puede contener diversas cantidades de cloruro de zinc y cloruro de amonio y puede también contener otras sales o cloruros adecuados tales como LiCl. Por ejemplo, un electrolito puede comprender aproximadamente 10 %, 12 %, 13 %, 14 %, 14,5 %, 15 %, 15,5 %, 16 %, 17 %, 18 % o 20 % de cloruro de zinc o de cloruro de amonio. En algunas realizaciones, aproximadamente la misma cantidad o cantidades similares de cloruro de zinc y cloruro de amonio pueden ser proporcionadas. Otros materiales pueden ser añadidos para amortiguar el electrolito. Estos podrían incluir citrato de amonio u otros tampones compatibles tales como acetato de amonio o hidróxido de amonio en 1 a 2 % en masa.

III. Electrodo en contacto con el aire poroso

Un electrodo en contacto con el aire estructuralmente sólido, poroso (cátodo) podría fabricarse mediante el uso de cualquier material a base de carbón adecuado. Un grupo adecuado podría incluir el negro de carbón, negro de acetileno, grafito natural o artificial, carbón activado, carbón vítreo, polímeros a base de carbón, nanopartículas de carbón funcionalizadas o no funcionalizadas (definidas aquí por tener dimensiones menores de un micrómetro), nanotubos de carbón funcionalizados o no funcionalizados, nanofibras de carbón, fullerenos, láminas de grafeno, o cualquier otra combinación adecuada de materiales de matriz a base de carbón o materiales a base de carbón modificado. El carbón funcionalizado puede indicar que el carbón ha sido modificado para contener grupos salientes unidos de otra especie. Las especies unidas pueden contener grupos funcionales (por ejemplo, grupos funcionales que contienen nitrógeno o flúor) dentro de una estructura de carbón que puede ser utilizada para construir un electrodo poroso funcional. Como ejemplo, un carbón fluorado puede tener la fórmula general CF_x donde el subíndice x es en general menor de 1,0. El cátodo puede estar hecho de materiales compuestos o mezclas de cualquiera de estos tipos de carbón, con o sin un aglutinante adecuado para retener juntas estas partículas. A este cátodo a base de carbón se le puede añadir un catalizador de reducción de oxígeno o de oxidación de agua, adecuado.

Un aglutinante como se describe en la presente memoria puede incluir en general un material polimérico que ayuda a mantener la integridad del electrodo al introducir cohesión mecánica entre las partículas mismas del electrodo y también proporciona adhesión entre las partículas del electrodo y el colector de corriente. Esencialmente, un aglutinante mantiene juntas las partículas del electrodo. Los aglutinantes son generalmente insolubles en los materiales presentes en una batería, y son en general inertes en el intervalo de voltajes de operación de la celda o de la batería. El porcentaje de aglutinante polimérico puede variar de 0,1 % a 25 % y preferiblemente de 1 % a 10 % de la masa completa del electrodo. En algunos casos, el porcentaje del aglutinante puede ser mayor que y/o menor que uno o más de los siguientes valores: 0,1 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, 12 %, 15 %, 17 %, 20 %, 22 % y/o 25 %. Una cantidad excesiva de aglutinante puede ir en detrimento de la densidad gravimétrica de la celda o la batería (y en general disminuye la conductividad del electrodo) mientras que demasiado poco aglutinante en el electrodo no proporciona una cohesión mecánica adecuada.

Es posible que uno o más de los materiales anteriores pueda por sí mismo tener un papel multifuncional en un sistema de batería. Estos materiales pueden comportarse no solamente como un material de soporte, es decir, tener

una fase dispersa conductora de alta área superficial, sino también pueden actuar para ayudar a catalizar ya sea la reducción de oxígeno o las reacciones de oxidación de agua. Es también posible que algunos de los materiales contenidos en el electrodo en contacto con el aire participen efectivamente en las reacciones de reducción u oxidación de la celda. Al hacerlo así, éstos pueden ayudar a incrementar la capacidad de amperio-hora de la celda.

Los ejemplos de materiales que pueden catalizar la reacción de reducción de oxígeno podrían incluir, pero no se limitan a, materiales especiales a base de carbono o metales preciosos seleccionados, metales nobles tales como Pt, Pd, Au, Ru o Rh, o cualquier otro metal tales como Mn, V, Ce, Bi, Ag, Cu o Fe. Las combinaciones de estos metales pueden ser también útiles. Los ejemplos podrían incluir catalizadores binarios tales como PdPt o Pt_xY_{1-x} , en la que Y se selecciona del grupo que consiste en cobalto, níquel, vanadio, cobre, hierro, cromo, paladio, titanio, tungsteno, aluminio, plata, cobre, oro o combinaciones de los mismos, y x está entre 0,1 y 0,9 (por ejemplo, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9). Los ejemplos podrían también incluir catalizadores ternarios tales como $Pt_xM_zY_{1-x-z}$ en la que M se selecciona del grupo que consiste en iridio, renio, cobalto, níquel o combinaciones de los mismos, Y se selecciona del grupo que consiste en cobalto, níquel, vanadio, cobre, hierro, cromo, paladio, titanio, tungsteno, aluminio, plata, cobre, oro o combinaciones de los mismos, y x + z está entre 0,1 y 0,9.

También se pueden usar los óxidos de metales preciosos o no preciosos adecuados (por ejemplo RuO_2 , IrO_2 o V_2O_5).

Otros catalizadores adecuados pueden incluir combinaciones de diversos metales preciosos tales como $Pt_{0,5}Au_{0,5}(PtAu)$.

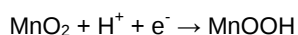
Otros catalizadores adecuados pueden incluir metales de transición tales como compuestos a base de Mn, Fe o Co o V, óxidos metálicos, óxidos metálicos dopados, óxidos metálicos mixtos, porfirinas a base de metal, o cualquier combinación adecuada de los mismos. Los materiales adecuados como aditivos de cátodo pueden también incluir diversos óxidos metálicos, calcogenuros de metales de transición y partículas metálicas soportadas en nanotubos de carbono.

La matriz del electrodo en contacto con el aire puede también estar fabricada con materiales no a base de carbono. Se puede utilizar cualquier material que proporcione conductividad eléctrica y sea estable en la solución electrolítica. Los ejemplos pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de silicio o azufre (tales como SiO_2 , SnS), óxidos (tales como aluminosilicato, ultramarino, Al_2O_3) o compuestos de titanio (tales como Ti_4O_7 o Ti_5O_9 o TiB_2). Pueden también ser utilizados polímeros de cadena larga no a base de carbono.

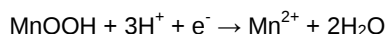
El electrodo en contacto con el aire puede ser fabricado con diversas mezclas o combinaciones de materiales a base de carbono junto con materiales no a base de carbono. El electrodo en contacto con el aire puede estar fabricado con mezclas o combinaciones de materiales a base de carbono u otros materiales descritos en la presente memoria.

Los materiales catalíticos añadidos al electrodo en contacto con el aire no necesitan funcionar solamente o simplemente como catalizadores de reducción de oxígeno o de oxidación de agua. Estos materiales pueden efectivamente formar parte y jugar un papel (ya sea parcial o completamente) en la reacción efectiva de descarga de la celda o carga de la celda. Por sí mismos, cuando intervienen en una reacción de reducción o de oxidación, estos materiales pueden proporcionar efectivamente ya sea voltajes de carga de la celda más altos o mayores capacidades de amperio-hora que las que podrían de otro modo ser observadas en estas celdas. Estos materiales pueden también jugar un papel en la disminución de los potenciales de carga requeridos. Esta elevación del voltaje de operación de la celda, el incremento de las capacidades de la celda o la disminución de los voltajes requeridos de carga de la celda pueden conducir a mayores capacidades de celda, mejores eficiencias de ciclo de la celda, capacidades de energía más altas y un ciclo de vida mejorado.

Como ejemplo, el MnO_2 como un aditivo al electrodo en contacto con el aire puede participar efectivamente en la reacción de descarga de la celda a través de un proceso denominado de doble inyección. Este implica la inserción o la intercalación de protones provenientes de la solución de electrolito acuoso y la reducción del óxido de Mn por los electrodos provenientes del circuito externo. Este proceso de doble inyección podría ser expresado como:



Si el electrodo en contacto con el aire continúa descargándose, el MnOOH formado puede ser posteriormente reducido en la siguiente etapa:



Al participar en la reacción efectiva, se puede aumentar la capacidad de amperio-hora de la celda. Una característica ventajosa de los óxidos de Mn es que éstos pueden sufrir oxidación y reducción. Mediante la oxidación de un óxido de manganeso ya reducido, el óxido de manganeso reducido puede regenerarse y restaurarse a su antiguo estado de oxidación y ser capaz de sufrir reacciones de reducción adicionales. El oxígeno proveniente ya sea del aire o del oxígeno externo que se disuelve en el electrolito (o presente en la celda) puede ayudar a reoxidar parcialmente

estos materiales durante periodos de menor velocidad de descarga o durante periodos de no descarga. Al llegar a reoxidarse, estos óxidos de manganeso pueden estar adicionalmente disponibles para continuar siendo reducidos, proporcionando de este modo capacidad adicional de la celda de amperio-hora. En un sentido, esto puede permitir que el oxígeno aumente una porción sustancial de la capacidad de descarga total de la celda.

Los posibles ejemplos de tales aditivos de electrodo en contacto con el aire que podrían participar en las reacciones efectivas de reducción/oxidación pueden incluir, pero no se limitan a, los óxidos de metales de transición tales como Fe_2O_3 , CoO_2 , Co_3O_4 , MnO_2 , MnOOH , Mn_5O_8 o CeFe_2O_4 . Los óxidos a base de metales de transición pueden también proporcionar efectos benéficos ya sea al catalizar la reacción de carga de la celda o descarga de la celda o al cambiar efectivamente las reacciones de carga/descarga de la celda a través de un nuevo par oxidación/reducción o el lanzamiento de la reacción electroquímica que da como resultado voltajes operacionales de la celda más altos. Los ejemplos de otros óxidos adecuados pueden incluir la clase general de los óxidos de Mn, descritos mediante la fórmula general Mn_xO_y (por ejemplo, Mn_2O_3 , Mn_3O_4 o Mn_5O_8 y óxidos superiores) donde los subíndices x, y, z y w son cualquier grupo adecuado de números, tales como $(1-z/2) \leq y/x \leq (2-z/2)$ y $w < 2$. Otros ejemplos de otros oxidohidróxidos adecuados pueden incluir la clase general de los óxidos de Mn, descritos por la fórmula general $\text{Mn}_x\text{O}_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_w$ (por ejemplo, Mn_2O_3 , Mn_3O_4 o Mn_5O_8 y óxidos superiores) donde los subíndices x e y son cualquier grupo adecuado de números, tales como $1 \leq y/x \leq (2-z)$. El manganeso puede mostrar un número de diferentes estados de oxidación. Debido a la estabilidad de estos estados de oxidación, tales como 2+, 3+ y/o 4+, cualquier composición simple de óxido de manganeso puede contener efectivamente una mezcla estable de varios óxidos diferentes, tales como, por ejemplo, MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y MnO .

Es bien sabido que las partículas de óxido de manganeso pueden estar fabricadas en diversas estructuras cristalinas. La estructura cristalina particular de un óxido de manganeso se espera que afecte a las propiedades catalíticas y electroquímicas y al funcionamiento de la celda. Cuando los óxidos de manganeso utilizados ya sea solos o en combinación con mezclas físicas de otros aditivos adecuados (por ejemplo, carbono, la inclusión de otros metales tales como W o Mo, o por la adición de óxidos, sulfuros o boruros seleccionados tales como PtO_2 , NiO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , MoO_3 , ZnO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , W_2O_3 , Co_3O_4 , CoO , Al_2O_3 , Bi_2O_3 , Yb_2O_3 , Ge_2O_3 , CeO_2 , B_2O_3 , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , TiS_2 o TiB_2) la combinación puede mostrar mejoras en el funcionamiento de la celda y estabilidad añadida, especialmente en un electrolito a base de cloruro. Otras especies adecuadas que pueden ser utilizadas solas o bien añadidas a los óxidos de manganeso, pueden incluir los óxidos de metales de transición que también contienen un metal. Los ejemplos podrían incluir sustancias tales como $\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ o PbMnO_x , donde el subíndice x podría ser cualquier número adecuado, tal como $2 \leq x \leq 8$ (por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8). Otros ejemplos de posibles materiales solitarios para los electrodos en contacto con el aire o como aditivos al electrodo en contacto con el aire pueden incluir óxidos de metal de transición que pueden también contener átomos del grupo de los lantánidos, ya sea solos o en combinación con otros materiales (por ejemplo, LaMnO_3 o LaMnO_{3+a}), donde el subíndice a puede tener valores adecuados, tales como $a = 1$ o $0 < a \leq 1$ (por ejemplo 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0).

Otro grupo de materiales puede incluir compuestos que contienen un átomo del grupo de los lantánidos, un metal y un óxido de metal de transición. Estos compuestos pueden tener la fórmula general $\text{LaM}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, donde La representa un elemento lantánido adecuado, M representa un metal adecuado y Mn representa manganeso. Los subíndices x, y, y z pueden ser números adecuados elegidos de modo que el compuesto sea eléctricamente estable, tal como $0 \leq x \leq 1$, $x + y = 1$, $3 \leq z \leq 4$. Los ejemplos de esta clase de compuestos podrían incluir, pero no están limitados a compuestos tales como: $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ o $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ o $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$.

Otros ejemplos de aditivos adecuados para el electrodo de oxígeno incluyen los compuestos que tienen la fórmula general $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_z$, donde Mn representa manganeso, M es un metal adecuado (por ejemplo seleccionado del grupo de bismuto, indio, itrio, iterbio o niobio), O representa oxígeno y los subíndices x, y y z son números adecuados, tales como $0 < x \leq 1$, $x + y = 1$, $1 \leq z \leq 4$.

Otro ejemplo de aditivos adecuados para el electrodo de oxígeno incluyen los compuestos que tienen la fórmula general $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_a\text{H}_b$ donde Mn representa manganeso en su estado de oxidación +4, +3 o +2 o en un estado de oxidación fraccional entre +4 y +2, M es un metal o metal de transición adecuado que puede estar en un estado de oxidación de 4+, 3+, o 2+, tales como plomo, estaño, germanio, titanio, circonio, boro, aluminio, indio, bismuto, cobre, zinc, níquel, cobalto, hierro, molibdeno, itrio, escandio, niobio, iterbio, A es un metal alcalino o alcalinotérreo adecuado, y H es un halógeno adecuado. Los subíndices x, y, z, A, y B son tales que el compuesto es eléctricamente neutro, tal como para el metal M en un estado de oxidación 4+ y Mn en un estado de oxidación 4+, $4x+4y+z+b=2a$, tal como para el metal M en un estado de oxidación 3+ y Mn en un estado de oxidación 4+, $4x+3y+z+b=2a$, tal como para el metal M en un estado de oxidación 2+, y Mn en un estado de oxidación 4+, $4x+2y+z+b=2a$, tal como para el metal M en un estado de oxidación 3+ y Mn en un estado de oxidación 3,5+, $3,5x+3y+z+b=2a$, como para el metal M en un estado de oxidación 4+ y Mn en un estado de oxidación 3+, $3x+4y+z+b=2a$, tal como para el metal M en un estado de oxidación 3+, y Mn en un estado de oxidación 3+, $3x+3y+z+b=2a$, tal como para el metal M en un estado de oxidación 2+, y Mn en un estado de oxidación 3+, $3x+2y+z+b=2a$, como para el metal M en un estado de oxidación 4+, y Mn en un estado de oxidación 2+, $2x+4y+z+b=2a$, tal como para el metal M en un estado de oxidación 3+, y Mn en un estado de oxidación 2+,

$2x+3y+z+b=2a$, tal como para el metal M en un estado de oxidación $2+$ y Mn en un estado de oxidación $2+$, $2x+2y+z+b=2a$, por ejemplo, tales compuestos pueden ser $Mn_{0,97}Bi_{0,03}O_2H$, $Mn_{0,97}Bi_{0,03}Na_{0,03}O_2H_{0,97}$.

Otro posible tipo podría incluir un metal de transición adecuado, un metal alcalino o alcalinotérreo adecuado y que incluye un grupo fosfato. Esta clase general de compuestos puede tener la fórmula general $A_xM_yPO_4$ donde A es un metal alcalino o alcalinotérreo y M es un metal de transición adecuado. Los subíndices x e y son tales que el compuesto es eléctricamente estable, tal como $x+2y=3$. Los ejemplos de esta clase de compuestos podrían incluir $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$ y $LiFePO_4$.

Cualquiera de los aditivos o catalizadores descritos o listados anteriormente (ya sea solo, en combinación, o junto con otros materiales adecuados listados anteriormente) pueden funcionar ya sea para catalizar las reacciones de reducción del oxígeno u oxidación del agua para generar oxígeno. Además, todos los posibles aditivos de cátodo listados anteriormente pueden también actuar para proporcionar un nuevo mecanismo o vía de reacción de descarga o carga, donde estos mismos materiales están sufriendo una reacción de reducción u oxidación, contribuyendo de este modo directamente al número de culombios transferidos durante la reacción de la celda. Estos materiales pueden también funcionar como una lanzadera electroquímica. Por ejemplo, un material puede por sí mismo sufrir reducción durante la descarga de la celda y luego reoxidarse (y estar disponible para las reacciones de reducción posteriores), por medio de reacciones colaterales con el oxígeno o cualquier otro agente oxidante adecuado, presente en la celda. El oxígeno u otro agente oxidante podría estar ya sea disponible en el aire externo o bien presente en una forma disuelta (tal como oxígeno disuelto) dentro del electrolito líquido. Esta reacción de "recarga" asistida por oxígeno podría ayudar a elevar los voltajes de carga de la celda, incrementar las capacidades de celda o disminuir los voltajes de carga de la celda.

Al sufrir cambios de valencia durante la oxidación/reducción de la celda, estos aditivos/catalizadores pueden sufrir reducción u oxidación. Esta reacción de reducción y oxidación puede conducir a celdas que tienen dos mesetas de voltaje después de la carga/descarga de la celda. Una meseta de voltaje podría ser debida a las reacciones normales de la celda de zinc-aire que tienen lugar durante la carga/descarga. La otra meseta de voltaje podría ser debida a la oxidación/reducción ya sea del propio aditivo o de una lanzadera de reacción acoplada en la cual interviene el aditivo, o porciones del aditivo.

Cualquiera de los aditivos o catalizadores listados anteriormente puede participar en más de uno de los mecanismos de reacción anteriores. Un catalizador dado puede actuar ya sea como un catalizador directo para la oxidación del agua o la reducción del oxígeno, mientras que simultáneamente, o en un momento posterior, actúa como una lanzadera de reducción u oxidación electroquímica para elevar efectivamente el potencial de la celda bajo carga, para incrementar la capacidad de amperio-hora de la celda y/o para disminuir los potenciales de carga de la celda. El par de reducción y oxidación particular no necesita implicar únicamente al material seleccionado y al oxígeno. Otros agentes reductores (ya sea presentes en la propia celda o introducidos desde la parte externa) pueden ser efectivamente utilizados.

Cualquiera de estos diversos aditivos o catalizadores descritos anteriormente (por ejemplo un óxido de manganeso) podrían por sí mismos sufrir posiblemente las reacciones de oxidación/reducción mediante la formación de un compuesto intermedio de reacción con cualquier componente de celda adecuado, ya sea normalmente presente en la celda o el electrolito, o formado en la celda o el electrolito ya sea durante la carga o la descarga. El aditivo puede sufrir también posiblemente reacciones de oxidación y/o reducción mediante la formación de un compuesto intermedio de reacción con cualquier producto formado en la celda ya sea durante la carga de la celda o durante la descarga de la celda.

Como ejemplo, el oxígeno gaseoso presente en la celda puede reoxidar el compuesto reducido. Esta especie recién oxidada puede estar luego fácilmente disponible para sufrir adicionalmente las reacciones de reducción subsiguientes en la celda. Esto puede tener el efecto de ampliar la capacidad de amperio-hora de la celda. Esta reoxidación de uno de los componentes reducidos de la celda, por el oxígeno, puede ocurrir ya sea mientras que la celda está en descanso, es decir no está siendo descargada, o puede ocurrir incluso durante la descarga a velocidad baja donde la reoxidación del oxígeno es capaz de competir con las velocidades de descarga de la celda y reoxidar el material después de que éste es reducido en la reacción de la celda.

El agente oxidante que ayuda a regenerar el material de cátodo no necesita ser oxígeno. Este podría ser cualquier agente oxidante adecuado que esté presente en la celda, el electrolito, o introducido desde afuera de la celda.

Los ejemplos de agentes oxidantes podrían incluir $KMnO_4$, N_2O , otros compuestos de manganeso adecuados, o cualquier otro compuesto adecuado que se sabe que sufren cambios del número de oxidación en solución. En particular, se sabe que los compuestos de vanadio y de hierro existen en diversos estados de oxidación y sus pares de reducción y oxidación bien conocidos pueden comportarse como una lanzadera de reducción y oxidación en este sistema, para ayudar a reoxidar los aditivos seleccionados del electrodo en contacto con el aire.

Durante la descarga de la celda bajo corriente constante, pueden aparecer dos regímenes de voltaje de descarga. Un nivel de voltaje, más bajo, podría ser debido a las reacciones de descarga ordinarias (por ejemplo, reducción del

oxígeno) que ocurren normalmente en una celda de zinc- aire. El otro nivel de voltaje más alto durante la descarga de la celda, podría ser debido a que el catalizador y/o el aditivo sufren un par separado de oxidación/reducción. Esto puede tener el efecto de prolongar la reacción de descarga de la celda, incrementando de este modo la capacidad de amperio-hora de la celda. En algunos casos, pueden aparecer cualquier número de regímenes de voltaje de descarga múltiples.

También es posible tener un escenario donde mesetas de voltaje de nivel más alto durante la descarga de la celda podrían ser debidas a la combinación normal de dos medias reacciones de la celda: una oxidación de metal y reducción de oxígeno mientras que la segunda meseta de voltaje, más baja, podría ser debida a la oxidación del metal y a una reacción de reducción del propio aditivo. Esto podría también tener el efecto general de prolongar la reacción de descarga de la celda, incrementando de este modo la capacidad de amperio-hora de la celda.

De modo similar, durante la carga de la celda a corriente constante, pueden aparecer dos regímenes de voltaje de carga. Un nivel de potencial más alto durante la carga eléctrica en una celda de zinc podría ser debido a las reacciones normales que se producen en el electrodo en contacto con el aire durante la carga de la celda de zinc-aire (es decir, el agua que es oxidada para formar el oxígeno gaseoso). La otra carga, de nivel de voltaje de carga más bajo, podría ser debida a que el catalizador o el aditivo sufren una reacción de oxidación separada. En algunos casos, pueden aparecer cualquier número de regímenes múltiples de voltaje de carga.

Es también posible tener un escenario donde una meseta más baja de voltaje de carga sea debida al par normal de reducción y oxidación del zinc y el aire mientras que la meseta de voltaje más alta es debida a la oxidación del aditivo del electrodo en contacto con el aire específico.

El grado y la capacidad de amperio-hora de la celda debido a estas nuevas mesetas de voltaje de descarga más altas o la carga de amperio-hora disminuida, requeridas, podrían depender de la cantidad del aditivo presente. Ya que el aditivo puede participar en la propia reacción de descarga y/o carga, la duración de esta meseta de voltaje adicional podría por lo tanto depender de la cantidad del aditivo presente.

Las mejoras en el grado y la capacidad de amperio-hora de la celda también pueden ser principalmente independientes de la cantidad del aditivo y depender en un alto grado de una o más reacciones lanzadera donde la especie de interés que está siendo oxidada o reducida es continuamente regenerada en la celda.

Durante la descarga de la celda, el oxígeno proveniente del aire puede entrar a la celda a través de un electrodo en contacto con el aire poroso y puede sufrir la reducción de oxígeno en sitios del catalizador específicamente diseñados en o sobre el electrodo en contacto con el aire. El electrodo en contacto con el aire puede ser un electrodo a base de carbono o bien puede ser a base de otros materiales adecuados. Mientras tanto, en el electrodo metálico (el cual puede ser zinc) el zinc entra en solución como iones de zinc solubles. En presencia de un electrolito a base de cloruro, el cloruro de zinc puede ser algo soluble en el electrolito acuoso. Conforme continúa la descarga de la celda y se crean en solución más iones zinc, el límite de solubilidad del cloruro de zinc puede ser excedido. Esto puede provocar que parte del cloruro de zinc precipite. Los métodos para abordar la precipitación de acuerdo con una realización de la invención serán descritos con mayor detalle más adelante. Durante la carga de la celda, se produce una reacción electroquímica inversa. El oxígeno gaseoso es generado a partir de la oxidación del electrolito líquido en el electrodo en contacto con el aire mientras que el zinc metálico puede ser regenerado (chapado) nuevamente sobre el electrodo de zinc.

Un proceso simplificado de descarga/carga en el electrolito de cloruro, el cual puede tener un pH de aproximadamente 6, puede ser descrito por las siguientes reacciones:

Durante la descarga de la celda



Durante la carga de la celda



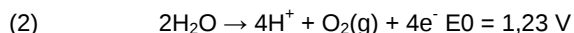
Las especies de zinc formadas durante la descarga de la celda en un electrolito de cloruro de amonio podrían ser más precisamente descritas como $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

En el electrodo en contacto con el aire, el oxígeno gaseoso obtenido del aire ambiental puede entrar a la celda a través de una membrana hidrófoba, permeable al aire. Durante la carga de la celda, el oxígeno gaseoso puede ser producido a través de la electrólisis del agua (oxidación) en el electrodo en contacto con el aire poroso.

Un efecto colateral de utilizar electrolitos acuosos a base de cloruro en las tecnologías de batería de zinc-aire, recargables, es que durante la carga de la celda (con potenciales anódicos), puede ocurrir posiblemente una reacción parásita no deseada que implica el desprendimiento de cloro:



La generación de cloro puede ser una reacción indeseable en este sistema de electrolito, ya que puede disminuir las eficiencias generales de carga de la celda. Esto es debido a que la energía eléctrica puede generar cloro (reacción no deseada) en lugar del desprendimiento de oxígeno (reacción deseada). Por lo tanto, puede ser deseable que el sistema de batería sea diseñado de modo que durante la carga de la celda, los potenciales anódicos favorezcan el desprendimiento de oxígeno y reduzcan al mínimo el desprendimiento de cloro.



15 Cabría esperar que el desprendimiento de oxígeno (reacción 2) con su potencial de oxidación más bajo (1,23 voltios) ocurra predominantemente debido a que es termodinámicamente favorecido respecto al desprendimiento de cloro (reacción 1) con un potencial de oxidación más alto de 1,36 voltios. Sin embargo, cada reacción tiene un sobrepotencial. El término "sobrepotencial" se refiere a la cantidad de voltaje (por encima del potencial teórico) necesario para provocar que una reacción particular efectivamente ocurra. Esto significa que el desprendimiento de cloro es una reacción química mucho más simple y que tiene un sobrepotencial más bajo que el que tiene la oxidación del agua a $\text{O}_2(\text{g})$. Esto significa que en ambientes de cloruro acuosos, el desprendimiento no deseable del cloro puede efectivamente ocurrir más probablemente que el desprendimiento de oxígeno.

25 El cloro generado durante la carga de la celda puede disolverse en agua para formar ácido hipocloroso, HClO . Los iones hipoclorito podrían entonces descomponerse en cloruro, varias especies de cloro oxidadas, conocidas, o incluso liberar gas cloro disuelto, dependiendo de las condiciones. Aunque el gas cloro per se no permanece intacto, esta reacción puede todavía ser indeseable en la celda, ya que disminuye las eficiencias de carga completas.

30 Existen varias formas prácticas de minimizar o reducir el desprendimiento de cloro (o de hipoclorito) no deseable (o mejorar las eficiencias de generación de oxígeno). Ya que el desprendimiento de oxígeno es favorecido en condiciones de baja densidad de corriente, una posibilidad puede ser disminuir las densidades de corriente de carga para favorecer así el desprendimiento de oxígeno (en vez de cloro). En algunas realizaciones, las densidades de corriente de carga deseables pueden ser de aproximadamente 10 mA/cm^2 hasta aproximadamente 200 mA/cm^2 y pueden ser variadas dependiendo de la aplicación hasta la corriente de carga o descarga máxima que la batería tolerará.

40 Otro procedimiento puede ser regular el pH del electrolito. A ciertos valores de pH, la generación de oxígeno puede ser más favorecida que el desprendimiento de cloro. Un pH más alto favorece el desprendimiento de O_2 sobre el desprendimiento de Cl_2 . El electrolito puede estar ligeramente elevado y amortiguado por la adición de hidróxido de amonio o citrato de amonio. El desprendimiento de cloro es favorecido por debajo de un pH de 2. Mientras que el cloruro de amonio actúa como un amortiguador de pH en este sistema, la adición de hidróxido de amonio acuoso podría elevar el pH del electrolito sin afectar de manera adversa la conductividad del electrolito u otras propiedades de funcionamiento.

45 Otro enfoque puede ser utilizar los electrodos en contacto con el aire o los catalizadores seleccionados en el electrodo en contacto con el aire que tienen sobrepotenciales altos para el desprendimiento de cloro y/o sobrepotenciales muy bajos para el desprendimiento de oxígeno. De esta manera, durante la carga de la celda, se favorece el desprendimiento de oxígeno. Esto se puede lograr mediante la modificación de las superficies del electrodo (como se discutirá con mayor detalle más adelante) o mediante la adición de materiales como el MnO_2 , los cuales son bien conocidos por tener bajos sobrepotenciales para el desprendimiento de oxígeno. De manera similar, la adición de diversas sales de electrolito ha mostrado que minimiza el desprendimiento de cloro. Los ejemplos de tales sales o productos químicos pueden incluir cloruro de cobalto, óxido de iridio (IrO_2) o sales de manganeso solubles. Adicionalmente, existen aditivos solubles en agua tales como urea que se sabe que reaccionan con el cloro, si éste es formado, para producir gases fácilmente ventilados, no tóxicos.

55 Se debe entender, no obstante, que el electrolito alcalino puede ser utilizado como parte del sistema divulgado en la presente memoria si el dióxido de carbono es primero eliminado del aire entrante. Si esto ocurre, todavía podrían ser realizados todos los beneficios de una celda como se describe en la presente memoria.

60 IV. Celda de zinc-aire con tercer electrodo

Un aspecto de la invención se refiere a una batería reversible o recargable, tal como una celda de zinc-aire, que tiene un electrodo de zinc y un cátodo a base de carbono para la reducción electroquímica del oxígeno gaseoso. Este tipo de cátodo puede también ser conocido como un cátodo de aire ya que el oxígeno que es químicamente reducido, generalmente es obtenido del aire ambiental.

En las celdas de metal-aire, eléctricamente recargables, limitadas, tradicionales, se espera que los electrodos en contacto con el aire realicen dos funciones opuestas pero distintas (de ahí el nombre ocasional de electrodo en contacto con el aire bifuncional). Una primera función del electrodo bifuncional es permitir que ocurra la reducción del oxígeno durante la descarga de la celda. Una segunda función del electrodo bifuncional es permitir el desprendimiento de oxígeno gaseoso durante la carga de la celda.

Ya que un electrodo en contacto con el aire bifuncional sirve para múltiples propósitos diversos (por ejemplo, una reducción y oxidación), existen varios retos para estos electrodos en contacto con el aire. En primer lugar, existe únicamente un puñado de materiales conductores que no se corroerán fácilmente en los electrolitos acuosos con estos amplios cambios en el potencial eléctrico aplicado. Esta corrosión es especialmente prevalente cuando se tratan electrolitos de cloruro acuoso. Esto hace considerablemente más complicada la selección de un colector de corriente de electrodo en contacto con el aire. En segundo lugar, la generación de burbujas de oxígeno gaseoso durante la carga de la celda puede introducir presión y tensiones mecánicas en la estructura porosa del carbono, las cuales tienden a debilitar este electrodo en contacto con el aire poroso.

Un posible procedimiento es no requerir que el mismo electrodo en contacto con el aire poroso realice las reacciones de reducción de oxígeno y/o de generación de oxígeno. Más bien, en algunas realizaciones, se puede proporcionar un tercer electrodo o auxiliar en una celda, en lugar del electrodo en contacto con el aire estándar. Este electrodo auxiliar puede realizar exclusivamente únicamente una función: por ejemplo, únicamente una carga de celda y la generación del oxígeno asociado, o únicamente la descarga de la celda y la reducción de oxígeno. De este modo, se puede proporcionar un electrodo en contacto con el aire exclusivamente para la reducción del oxígeno durante la descarga de la celda, mientras que un segundo electrodo en contacto con el aire, auxiliar podría ser diseñado y utilizado exclusivamente para la oxidación del agua y la generación de oxígeno durante la carga de la celda. El electrodo auxiliar diseñado para la generación de oxígeno puede estar situado ya sea entre el electrodo en contacto con el aire normalmente utilizado y el electrodo metálico, o situado sobre ambos lados del electrodo metálico. Ya que un electrodo auxiliar podría habitualmente ser utilizado únicamente durante la recarga de la celda y la generación de oxígeno, éste podría entonces ser optimizado para la recarga (producción de oxígeno) por medio de catalizadores optimizados para la producción de oxígeno mientras que el electrodo en contacto con el aire tradicional podría ser optimizado para la descarga (reducción de oxígeno).

La Figura 12 muestra un ejemplo de esta nueva configuración de electrodo. La Figura 12 proporciona un esquema de un diseño de tres electrodos en una celda de zinc-aire recargable eléctricamente. Aquí, un electrodo en contacto con el aire poroso tradicional (AA) y un electrodo de zinc sólido (CC) están separados por el electrolito líquido. Un tercer electrodo auxiliar (BB), el cual es únicamente utilizado durante la carga de la celda y eléctricamente aislado del electrodo AA, puede estar situado entre el electrodo CC y el electrodo AA. En algunas realizaciones, el electrodo auxiliar BB puede ser eléctricamente aislado del electrodo AA ya sea por un aislador o por un espacio vacío.

El electrodo AA puede ser un electrodo en contacto con el aire de carbono, poroso, estándar, o cualquier otro tipo de electrodo en contacto con el aire que esté diseñado y optimizado para la reducción del oxígeno. El electrodo CC puede ser un electrodo de zinc metálico, o cualquier otro electrodo metálico o ánodo como se describe en otro sitio en la presente memoria. En algunos casos, el tercer electrodo, el electrodo auxiliar (BB), podría utilizarse únicamente durante la carga de la celda. Los materiales adecuados utilizados para fabricar este electrodo auxiliar podrían incluir, pero no están limitados a, un metal, óxido metálico, o carbono fabricado en una malla, lámina metálica, tamiz o espuma, cable, metal expandido o podría ser metal prensado o sinterizado, carbono o un óxido metálico adecuado.

Durante la descarga de la celda, se conectan los electrodos AA y CC y se producen las corrientes eléctricas.

Durante la carga de la celda, los electrodos BB y CC pueden ser automáticamente conectados al circuito mediante un interruptor eléctrico. Las corrientes eléctricas provenientes de un circuito externo pueden ser aplicadas a través de estos electrodos para generar oxígeno gaseoso a partir de la solución acuosa.

Mediante el uso de una disposición de electrodo auxiliar, se puede obtener un electrodo diferente (posiblemente más barato y más eficiente) dedicado a la porción de carga del funcionamiento de la celda. Durante la descarga de la celda, los electrodos CC y AA, conectados a través de un circuito externo, pueden proporcionar energía eléctrica. El flujo de corriente puede ser en la misma dirección que en las celdas tradicionales. El oxígeno proveniente del aire ambiental puede ser electroquímicamente reducido por los electrones generados en el electrodo de zinc.

Antes de la carga de la celda, el electrodo AA puede ser desconectado del circuito que lo conecta al electrodo metálico CC (por ejemplo, el electrodo de zinc) y el tercer electrodo auxiliar (BB) puede ser automáticamente eléctricamente conmutado en el circuito de la celda y conectado al electrodo metálico CC. Ahora, durante la carga, los electrodos BB y AA están eléctricamente conectados y son utilizados. El electrodo auxiliar BB puede estar especialmente configurado en un formato con mayores áreas superficiales. Estos colectores de corriente podrían estar en la forma de una malla, placas porosas, alambres, tamices, espuma, polvo prensado o sinterizado, nanopartículas, tiras u otras estructuras de área superficial abierta y/o alta, adecuadas. Aquí, el área superficial puede ser considerablemente más grande que la de su huella geométrica. Esto podría permitir el mejor contacto con

el electrolito de modo que la generación de oxígeno puede ocurrir más fácilmente. La naturaleza porosa de este electrodo está diseñada para permitir que el electrolito fluya al través y podría también permitir que el oxígeno gaseoso generado escape fácilmente. Ya que el gas O₂ es generado únicamente en este electrodo auxiliar poroso, el electrodo de reducción de oxígeno AA no será dañado.

Este tercer electrodo auxiliar puede también ser diseñado para contener catalizadores específicos para aumentar el desprendimiento de O₂ (catalizadores que tienen bajos sobre-potenciales para la generación de oxígeno). Además, este tercer electrodo puede ser luego protegido de las corrientes inversas durante la descarga de la celda, mediante el uso de diodos de interrupción que únicamente permiten que este electrodo sea utilizado durante la carga de la celda.

Después de que la celda ha sido completamente cargada, el tercer electrodo (de carga) BB puede ser eléctricamente desconectado del conjunto de circuitos de la celda y el electrodo metálico estándar CC y el electrodo en contacto con el aire tradicional AA pueden ser reconectados.

Durante la descarga de la celda, el electrodo en contacto con el aire AA y el electrodo metálico CC pueden ser eléctricamente conectados.

Durante la carga de la celda, el electrodo en contacto con el aire BB y el electrodo metálico CC pueden ser eléctricamente conectados.

Cualquier mecanismo de conmutación o conexión/desconexión eléctrica conocido en la técnica puede ser utilizado para proporcionar las conexiones deseadas durante la carga y la descarga. Tales conexiones pueden ser realizadas en respuesta a las instrucciones proporcionadas por un controlador.

El electrodo en contacto con el aire de recarga puede fabricarse de modo que sea:

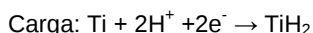
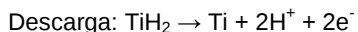
1. Más grande que el electrodo en contacto con el aire de descarga para permitir la recarga rápida a menores densidades de corriente.
2. Más pequeño que el electrodo en contacto con el aire de descarga para ocupar menos volumen y no bloquear el electrodo en contacto con el aire.

V. Hidruros metálicos como un ánodo de batería

En algunas realizaciones, de la invención, el hidruro de titanio, TiH₂, puede ser un material adecuado de electrodo metálico/ánodo en la batería horizontalmente configurada, actualmente descrita.

Al contrario que otras aleaciones de almacenamiento de hidrógeno, de metal del tipo AB₅ tales como LaNi₅, polvo de titanio y su hidruro podrían ser más baratos y tener más altas densidades de energía. También, de manera contraria a otros electrodos metálicos que se disuelven cuando sufren oxidación, el TiH₂ no se disuelve después de su oxidación. El TiH₂ simplemente se convierte en titanio metálico sólido.

Como ánodo, durante el ciclo de descarga de la celda, el TiH₂ puede liberar dos protones y dos electrones para formar Ti metálico. Durante la carga, dos protones y dos electrones pueden volver al titanio metálico y se puede formar de nuevo TiH₂. Las reacciones de descarga/carga podrían ser:



Los hidruros metálicos típicos se deterioran después de numerosos ciclos de descarga/carga debido a las tensiones mecánicas inducidas. Esto puede provocar decrepitación y la formación de polvos de metal y de hidruro metálico de tamaño más pequeño. Estos polvos de tamaño más pequeño no se adhieren bien entre sí, dando como resultado una menor conductividad eléctrica y un mal funcionamiento de la celda. No obstante, en conjunto con el diseño de celda configurada horizontalmente, actualmente propuesto, como es proporcionado más adelante en la presente, donde los electrodos metálicos están horizontalmente colocados, la acción de la gravedad puede ayudar incluso a que el polvo de Ti y TiH₂ finamente dividido se sedimenten nuevamente sobre el colector de corriente debajo. No obstante, aunque los electrodos metálicos estén ligeramente inclinados, la gravedad debe permitir que los polvos de Ti y TiH₂ se sedimenten nuevamente sobre el colector de corriente de una manera relativamente estable o uniforme. Ya que los polvos de TiH₂ y Ti permanecerán en contacto íntimo consigo mismos y con el colector de corriente, este electrodo metálico puede continuar sufriendo oxidación y reducción con buena eficiencia.

El polvo de Ti también puede ser modificado por tratamiento mediante cualquiera de los diversos procesos de tratamiento propuestos en la presente memoria para hacer que el titanio sea más eléctricamente conductor.

El hidruro de titanio puede funcionar como una batería estándar o como una batería de titanio-hidruro-aire. Las características o porciones de la discusión relacionada con los electrodos de hidruro de titanio pueden también aplicarse a las baterías de zinc-aire o a otras baterías de ánodo metálico y viceversa.

5 VI. Configuración/Orientación de celda horizontal

De acuerdo con otro aspecto más de la invención, un sistema de batería de ánodo metálico, tal como un sistema de batería de zinc aire, puede tener una configuración de celda horizontal. La Figura 1 muestra las celdas de zinc-aire recargables dispuestas en una orientación horizontal de acuerdo con una realización de la invención. El sistema de batería puede incluir bastidores de plástico 100a, 100b un electrodo en contacto con el aire 102, 102b, un electrodo metálico 104a, un electrolito 106a, 106b, y un túnel de flujo de aire 108a, 108b. En algunas realizaciones, un electrodo en contacto con el aire 102a, 102b, puede incluir una membrana hidrófoba 110, carbono y catalizador 112, titanio expandido 114, y carbono conductor 116. El electrodo en contacto con el aire puede funcionar como un cátodo durante la descarga de la celda. El electrodo metálico funciona como un ánodo durante la descarga de la celda. En otras palabras, durante la descarga de la celda el electrodo en contacto con el aire funciona como un cátodo mientras que el electrodo metálico funciona como un ánodo. Durante la carga de la celda, los papeles se invierten. El electrodo en contacto con el aire de carbono poroso funciona ahora como un ánodo (pierde electrones) mientras que el electrodo metálico funciona ahora como un cátodo (gana o acepta electrones). En algunas realizaciones, un sistema de celda de batería de ánodo metálico puede comprender un electrodo metálico, un electrodo en contacto con el aire, y una solución acuosa de electrolito. En algunas realizaciones, el electrolito puede tener un pH dentro del intervalo de aproximadamente 3 a 10.

En algunos ejemplos, un bastidor de plástico aislante, puede ser formado de diversos plásticos, incluyendo pero sin limitarse a Noril, polipropileno (PP), óxido de polifenileno (PPO), poliestireno (PS), poliestireno de alto impacto (HIPS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), tereftalato de polietileno (PET), poliéster (PES), poliamidas (PA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliuretanos (PU), policarbonato (PC), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), polietileno (PE), policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno (PC/ABS), o cualquier otro polímero o combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el plástico utilizado para formar un bastidor puede ser elegido por su capacidad para tolerar altas temperaturas, es decir, tan altas como el punto de ebullición del electrolito. En algunas realizaciones, el plástico utilizado para formar un bastidor puede ser moldeable por inyección. Un bastidor de plástico fabricado a partir del plástico moldeado por inyección tal, pero sin limitarse a Noryl, puede ser diseñado para sujetar el electrodo de zinc sólido (mostrado sobre el fondo de la celda) y un electrodo en contacto con el aire. El electrodo de zinc sobre el fondo de la celda puede estar separado de una malla colectora de corriente de titanio metálico expandido (incrustado dentro de la parte inferior del electrodo en contacto con el aire de carbono, poroso, por una distancia fija. Este espacio de separación entre el electrodo de zinc (electrodo metálico/ánodo) y el colector de corriente de malla de titanio para el electrodo en contacto con el aire/cátodo es rellenado con la solución de electrolito de cloruro acuosa, eléctricamente conductora.

El bastidor 100a puede rodear una celda. Un electrodo en contacto con el aire 102a puede ser proporcionado como una capa superior de una celda. Un electrodo metálico 104a puede ser proporcionado como una porción intermedia de una celda. Un túnel de flujo de aire 108b puede ser proporcionado entre el electrodo metálico 104a de una primera celda y un electrodo en contacto con el aire 102b de una segunda celda. Un electrolito 106a puede ser proporcionado dentro de la celda. El electrolito 106a puede estar contenido por el bastidor 100a y también por la capa de electrodo metálico 104a. En realizaciones alternativas, las posiciones del electrodo en contacto con el aire y del electrodo metálico pueden ser cambiadas de modo que un electrodo metálico puede ser proporcionado como una capa superior, y un electrodo en contacto con el aire puede ser proporcionado como una porción intermedia.

En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire poroso puede ser un electrodo de cátodo de oxígeno a base de carbono o un electrodo de oxígeno a base de polímero que tiene una membrana catalítica hidrófoba permeable al aire y/o un colector de corriente resistente a la corrosión, en el que durante la carga eléctrica bajo potenciales anódicos, puede ser favorecido el desprendimiento de oxígeno. Los electrodos en contacto con el aire también pueden incluir cualquier material conocido en la técnica.

En algunas realizaciones, el tratamiento con plasma gaseoso a baja temperatura puede ser utilizado para mejorar notablemente la adhesión de los metales a diversos plásticos. El plasma gaseoso ha demostrado que mejora la adhesión de los metales depositados por vapor en diversas superficies poliméricas. Mediante el tratamiento de las superficies poliméricas con diversos plasmas de gas antes de la aplicación de adhesivos estructurales, se puede formar una unión más fuerte, más duradera. Los ejemplos de plasmas gaseosos deseables pueden incluir O₂, mezclas de CF₄/O₂ o N₂. Se espera que tal tratamiento mejore la adhesión de un bastidor de plástico a un electrodo metálico. Ya sea en una celda simple o en diseños de múltiples celdas, pueden existir un número de sitios dentro de las pilas de celdas donde una superficie de plástico esté adhesivamente unida a una superficie metálica con adhesivos estructurales. Este sello de duración más larga podría traducirse en una celda de vida más prolongada.

Existen diferentes ventajas de tener una orientación de electrodo horizontal. En primer lugar, una configuración horizontal puede permitir que las celdas sean rápidamente y de manera no costosa, ensambladas a partir de recipientes o bastidores de plástico moldeados por inyección. Otra ventaja más es que no es necesario ningún

separador de batería no poroso. En la mayoría de las baterías, las membranas de separación son a menudo costosas y la perforación de esta membrana es también el principal motivo de fallo de estas características. Al eliminar la necesidad de un separador de batería poroso, pueden fabricarse celdas horizontalmente orientadas y utilizarse de manera más barata y más confiable. En algunas realizaciones, un electrolito líquido dentro de una celda particular puede hacer contacto directamente con un electrodo metálico de esa misma celda. En algunas realizaciones, el electrolito metálico puede o no hacer contacto directamente con el electrodo en contacto con el aire poroso de la celda. No es necesario proporcionar ninguna separación entre el electrolito líquido y el electrodo metálico. En algunas realizaciones, puede no proporcionarse ninguna separación o capa de separación entre el electrolito líquido y el electrodo metálico y/o el electrodo en contacto con el aire. Por ejemplo, puede proporcionarse una celda de batería de ánodo metálico recargable, es decir que tiene un electrodo metálico, un electrodo en contacto con el aire, y un electrolito acuoso entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire, en el que el electrodo en contacto con el aire puede hacer contacto directamente con el electrolito y no se proporciona ningún separador entre el electrodo en contacto con el aire y el electrolito.

La eliminación de una membrana de separación entre el metal y el electrodo en contacto con el aire es clave para disminuir los costos de la batería a niveles accesibles, y para ayudar a prolongar la vida del ciclo de la batería de modo que ésta se vuelve adecuada para el uso de red pública. Al orientar las celdas de modo que un electrodo metálico esté sobre la porción inferior, la gravedad ayuda a mantener los metales chapados libres del contacto (y del cortocircuito) con el electrodo en contacto con el aire superior. En algunas realizaciones, el electrodo metálico puede ser un ánodo metálico de zinc y la gravedad puede evitar que el zinc chapado haga contacto con el electrodo en contacto con el aire por arriba. Esto crea una batería extremadamente confiable ya que no existe membrana que falle y la celda se basa en la gravedad para asegurar la operación apropiada. Un sistema de batería de ánodo metálico recargable puede ser capaz de realizar un número mayor de ciclos de descarga/recarga sin degradación física de los materiales ni degradación sustancial del funcionamiento del sistema de celda de batería. En algunas realizaciones, el sistema puede ser capaz de realizar aproximadamente 100 o más, 200 o más, 300 o más, 350 o más, 400 o más, 450 o más, 500 o más, 700 o más, 1.000 o más, 1.500 o más, 2.000 o más, 3.000 o más, 5.000 o más, 10.000 o más, 20.000 o más ciclos de descarga/recarga sin degradación sustancial.

Durante la operación de la celda, los productos de descarga de reacción pueden ser principalmente cloruro de zinc. Cuando la solubilidad del cloruro de zinc excede sus límites de solubilidad (ya que es formado en electrolitos a base de cloruro, la presencia de iones cloruro, mediante el efecto del ion común, provocará que los límites de solubilidad del cloruro de zinc sean rápidamente excedidos) éste se precipita. Por lo tanto, la configuración de celda horizontal junto con la ayuda de la gravedad, debería ayudar a las partículas de cloruro de zinc que precipitan a sedimentarse nuevamente sobre el electrodo metálico de zinc horizontalmente colocado situado debajo. Ya que las partículas de cloruro de zinc se depositan en/cerca del electrodo de zinc, los iones de zinc sufrirán considerablemente menos migración. Esto significa que durante la carga de la celda, cuando el zinc es depositado nuevamente sobre el electrodo metálico, puede perderse menos zinc en otros sitios en la celda. Esto conduce a eficiencias del ciclo de zinc considerablemente mejoradas y a una capacidad mejorada de la celda. La eliminación de los separadores de membrana en las celdas recargables también significa que las pérdidas de resistencia interna dentro de las celdas pueden ser minimizadas o reducidas. Esto conduce a potenciales de operación más altos y a menos desperdicio del calor generado.

Una geometría de celda horizontal puede también permitir establecer una distancia fija reproducible entre el electrodo (ánodo) de metal (zinc) y el colector de corriente del electrodo en contacto con el aire. Esto ayuda a controlar la resistencia del electrolito de manera más reproducible. En algunas realizaciones, una celda de batería puede tener un bastidor que soporta el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire a una distancia fija uno del otro. Una distancia fija puede definir un espacio en el cual puede estar contenido un electrolito líquido. En segundo lugar, en geometrías horizontales, donde cada electrodo de respiración de aire individual está sobre la parte superior del conjunto de celda, es decir el electrodo en contacto con el aire está de cara hacia arriba, se pueden apilar numerosos conjuntos de celda de zinc-aire uno sobre la parte superior del otro. Esto no solamente incrementa la densidad de energía (ya que las celdas pueden ahora estar estrechamente empaquetadas conjuntamente) sino que también permite el diseño de un sistema de batería con espacios de aire abiertos entre las celdas individuales. Este espacio abierto puede actuar como un tubo de distribución de flujo de gas horizontal donde el aire puede ser bombeado a través de los alojamientos de batería entre las celdas individuales para hacer circular el aire/oxígeno sobre la parte superior e cada electrodo en contacto con el aire individual.

La Figura 2 muestra un ejemplo de las celdas individuales que pueden ser apiladas una sobre la parte superior de la otra. Una celda puede incluir un bastidor de plástico 200a, 200b, un electrodo en contacto con el aire 202a, 202b, un electrodo metálico 204a, 204b y un electrolito 206a, 206b. El electrolito líquido puede estar contenido por el bastidor de plástico y puede ser además soportado por el electrodo metálico sobre la parte inferior de la celda. En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire puede ser proporcionado por arriba del electrolito. El electrolito puede estar intercalado y sujetado entre el electrodo metálico debajo y el electrodo en contacto con el aire arriba. Se pueden proporcionar uno o más túneles de flujo de aire 208a, 208b entre las celdas individuales. Un túnel de flujo de aire 208b puede ser proporcionado entre un electrodo metálico 204a, y un electrodo en contacto con el aire 202b.

De este modo, dos celdas individuales pueden estar separadas una de la otra por un pasaje de aire horizontal o túnel (no dibujado a escala). Esta configuración de celda horizontal puede permitir que el aire/oxígeno sea bombeado y circulado entre las celdas hacia los electrodos en contacto con el aire individuales. El flujo de aire/oxígeno a los electrodos en contacto con el aire puede permitir que las celdas mantengan su suministro de oxígeno necesario incluso a densidades de corriente más altas y el flujo de aire proporciona adicionalmente enfriamiento de la celda. La circulación del aire no necesita estar continuamente en funcionamiento y las velocidades de flujo de aire pueden ser cuidadosamente reguladas mediante mecanismos de retroalimentación. En algunas realizaciones, el aire puede fluir entre celdas individuales en una pila en la misma dirección para cada uno de los túneles de flujo de aire. En otra alternativa, el aire que fluye entre las celdas individuales en una pila puede ser diseñado para que fluya en diversas direcciones.

En un ejemplo, se puede utilizar un ventilador (el cual puede incluir ventiladores axiales, ventiladores centrífugos, ventiladores de flujo transversal), bomba, o cualquier otro mecanismo adecuado para producir flujo de aire. Uno o más accionadores pueden formar parte del mecanismo de flujo de aire o puede estar en comunicación con el mecanismo de flujo de aire. Los ejemplos de accionadores pueden incluir, pero no se limitan a, motores, solenoides, accionadores lineales, accionadores neumáticos, accionadores hidráulicos, accionadores eléctricos, accionadores piezoeléctricos o imanes. Los accionadores pueden provocar que el aire fluya basado en una señal recibida desde un controlador. Los accionadores pueden o no estar conectados a una fuente de energía. Uno o más sensores pueden ser proporcionados en una disposición de celda. En algunas realizaciones, los sensores pueden ser sensores de temperatura, sensores de voltaje, sensores de corriente o sensores de pH. Estos sensores pueden estar en comunicación con el controlador. En función de las señales recibidas desde los sensores, el controlador puede proporcionar señales a los mecanismos de flujo de aire, los cuales pueden variar y/o mantener el flujo de aire entre las celdas.

Como se mencionó previamente, existen diversas ventajas de una geometría horizontal en las celdas anódicas metálicas.

A. Una geometría horizontal puede permitir la resistencia fija/controlada de electrolito, lo cual puede requerir un control menos activo de la temperatura de la celda, densidad de corriente o niveles de electrolito.

B. Una geometría horizontal puede proporcionar también facilidad para ensamblar físicamente y apilar múltiples celdas.

C. Puede no existir necesidad de un separador de batería ya que la gravedad ayuda a separar y a sedimentar los materiales de diferentes densidades sobre el electrodo metálico.

D. El producto de descarga y precipitado puede ser favorecido por la gravedad, como se mencionó previamente, para que sedimente en forma de una capa uniforme (o sustancialmente uniforme) sobre un electrodo metálico debajo.

E. Un diseño horizontal puede ayudar a enfriar las celdas y puede también permitir una mayor distribución de oxígeno a los electrodos en contacto con el aire individuales, lo cual puede permitir corrientes más altas.

F. La gravedad puede también ayudar a hacer fluir el electrolito como se describe más adelante.

G. La compresión puede retener las celdas en su sitio.

Un diseño de batería horizontal no necesita estar limitado a una batería de ánodo metálico, tal como una batería de zinc-aire. Un diseño de celda horizontal puede también ser utilizado en otros sistemas de batería donde se forma un producto de descarga sólido o ligeramente soluble ya sea durante el funcionamiento de la celda o durante la inactividad de la celda. Este puede incluir, pero no se limita a, baterías de plomo-ácido ("inundadas" y VRLA), baterías de NiCad, baterías de hidruro metálico de níquel, baterías de iones litio, baterías poliméricas de iones litio o baterías de sal fundida.

VII. Diseño del céntrodo para la interconexión de las celdas

De acuerdo con un aspecto de la invención, pueden proporcionarse sistemas y métodos para conexiones baratas, escalables, entre múltiples celdas.

La interconexión de varias celdas individuales en una conexión eléctrica en serie mientras que se mantiene una configuración geométrica horizontal para una o más celdas (o cada celda) puede conseguirse fácilmente mediante lo que puede ser denominado como un "céntrodo". Un "céntrodo" puede ser creado tomando un electrodo en contacto con el aire en una celda y rizándolo a lo largo de ambos lados con una pieza metálica separada. Esta pieza metálica puede estar unida eléctricamente a la celda por arriba de ésta o puede por sí misma ser el electrodo metálico para la celda por arriba de ésta. El espacio entre el electrodo metálico (ahora colocado sobre la parte superior) y el electrodo en contacto con el aire (ahora colocado debajo) puede estar separado por un canal de aire delgado 208a, 208b que permite que el aire fluya sobre la parte superior de estos electrodos en contacto con el aire. Esto se muestra en la Figura 2. El subconjunto de céntrodo resultante se asemeja a la sección de un sombrero cuando se observa a través de la trayectoria de aire 108a, 108b (desde delante hacia atrás) como se muestra en la Figura 1. El electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire pueden estar sustancialmente verticalmente alineados y horizontalmente orientados.

La Figura 1 ilustra como un electrodo metálico 104a de una primera celda puede ser engarzado alrededor de un electrodo en contacto con el aire 102b de una segunda celda, con lo cual se conectan la primera y segunda celdas en serie. El electrodo metálico de una primera celda y un electrodo en contacto con el aire de una segunda celda pueden estar eléctricamente conectados con cualquier número de formas adecuadas. Por ejemplo, el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire puede engarzarse uno contra el otro, abrazarse uno al otro, soldarse uno al otro, presionarse uno contra el otro, acoplarse uno a otro con adhesivo conductor, soldarse uno al otro, o sujetarse de otro modo.

En algunas realizaciones, un electrodo en contacto con el aire y un electrodo metálico pueden estar separados por una distancia fija en el que el electrodo en contacto con el aire puede estar localizado por arriba del electrodo metálico. La distancia fija puede ser informe a través del área del electrodo en contacto con el aire y del electrodo metálico. En una alternativa, la distancia fija puede ser variable a través del área del electrodo en contacto con el aire y del electrodo metálico. En algunas realizaciones, la distancia fija puede estar en un intervalo que puede incluir aproximadamente 1 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm, 6 mm, 7 mm, 8 mm, 9 mm, 1 cm, 1,5 cm, 2 cm, 3 cm o más. La distancia fija entre el electrodo en contacto con el aire y el electrodo metálico puede definir un espacio en el cual puede contenerse o proporcionar un electrolito. El electrodo en contacto con el aire y el electrodo metálico pueden formar parte de la misma celda.

Se puede ensamblar, apilar y conectar cualquier número de celdas para lograr cualquier voltaje total operativo que se requiera. Cada bastidor de plástico puede ser una parte común diseñada para ajustarse a la forma y a los requerimientos de selladura de los céntrodos individuales. Cada céntrodo puede tener perfiles superior e inferior únicos moldeados en plástico. Los perfiles moldeados en el plástico pueden ser los mismos de celda a celda, o pueden variar. Los perfiles moldeados pueden facilitar el apilamiento de las celdas y el soporte de los céntrodos dentro de las celdas. Un proceso automatizado ensambla las celdas de una manera modular intercalando esencialmente múltiples céntrodos entre los correspondientes dos bastidores de celda de plástico. Este proceso puede ser repetido continuamente.

La Figura 3 muestra una vista en sección isométrica de una celda simple de acuerdo con una realización de la invención. La celda puede tener un bastidor 300, un electrodo metálico 302 y un electrodo en contacto con el aire 304. La celda puede tener cualquier forma o dimensión deseada. Por ejemplo, la celda puede tener una forma rectangular, forma cuadrada, forma circular, forma triangular, forma trapezoidal, forma pentagonal forma hexagonal o forma octagonal. El bastidor puede ser correspondientemente conformado para caber alrededor de la celda.

En algunas realizaciones, un bastidor 300 puede tener una porción vertical 312. El bastidor también puede tener un saliente horizontal 306 que puede sobresalir dentro de la celda. El saliente puede sobresalir desde la porción vertical en cualquier sitio a lo largo de la porción vertical. En algunas realizaciones, el saliente puede sobresalir en o cerca de la parte inferior de la porción vertical, en o cerca de la parte superior de la porción vertical, o en o cerca del centro de la porción vertical. La porción vertical y/o el saliente horizontal pueden ser proporcionados a lo largo de la circunferencia completa de la celda o pueden ser proporcionados a lo largo de uno, dos, tres, cuatro o más lados de la celda. En algunas realizaciones, una o más porciones de la celda pueden o no incluir una porción del bastidor (por ejemplo, la porción vertical y/o de saliente del bastidor). En algunas realizaciones, la sección transversal del saliente puede ser proporcionada como un rectángulo, trapezoide, cuadrado, cualquier otro cuadrilátero, triángulo o puede tener cualquier otra forma. En algunas realizaciones, la superficie superior del saliente puede estar inclinada. En algunas realizaciones, la superficie superior del saliente puede estar inclinada hacia abajo hacia el centro de la celda, o puede estar inclinada hacia abajo hacia el perímetro de la celda. Como alternativa, la superficie superior puede ser plana con una orientación horizontal.

En algunas realizaciones, un electrodo metálico 302 puede ser proporcionado por debajo del saliente 306. En algunas realizaciones, un electrodo metálico puede tener una orientación horizontal. El electrodo metálico puede hacer contacto con el lado inferior del saliente. En algunas realizaciones, el electrodo metálico puede ser conformado para hacer contacto con uno o más lados verticales 312 del bastidor. En otra alternativa, el electrodo metálico puede ser conformado para estar en estrecha proximidad del lado vertical sin hacer contacto con el lado vertical. El electrodo metálico puede estar paralelo o sustancialmente paralelo al lado vertical en esta porción.

En algunas realizaciones, el bastidor puede tener un perfil inferior 314 proporcionado sobre una porción inferior de la celda. En algunas realizaciones, el perfil inferior puede ser una indentación, muesca, canal, ranura u orificio que puede ser proporcionado en o cerca del fondo del bastidor. El electrodo metálico puede ser conformado para caber dentro del perfil inferior. Una porción del electrodo metálico que cabe dentro del perfil inferior puede estar paralela o sustancialmente paralela a la superficie del electrodo metálico que abarca la celda. Una porción del electrodo metálico que cabe dentro del perfil inferior puede estar perpendicular o sustancialmente perpendicular a la porción del electrodo metálico que hace contacto o está en estrecha proximidad con el lado vertical.

En algunas realizaciones, un electrodo en contacto con el aire 304 puede abarcar una celda. El electrodo en contacto con el aire puede tener una configuración sustancialmente plana. En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire puede hacer contacto con un perfil inferior 314 de una celda. En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire puede ser ajustado dentro del perfil inferior de la celda. En algunas realizaciones,

una porción del electrodo metálico 302 puede entrar en contacto eléctricamente con el electrodo en contacto con el aire dentro del perfil inferior de la celda. Por ejemplo, la porción del electrodo metálico puede ser engarzado alrededor del electrodo en contacto con el aire dentro del perfil inferior de la celda. En realizaciones preferibles, puede proporcionarse un espacio vacío entre la porción del electrodo en contacto con el aire que abarca la celda y la porción del electrodo metálico que abarca la celda. El aire puede ser proporcionado dentro del espacio vacío. En algunas realizaciones, el aire puede fluir dentro de este espacio vacío.

En algunas realizaciones, puede ser proporcionado un perfil superior sobre una porción superior de la celda. En algunas realizaciones, el perfil superior puede ser una indentación, muesca, canal, ranura u orificio que puede ser proporcionado en o cerca de la parte superior del bastidor. En algunas realizaciones, el perfil superior puede ser una imagen especular del perfil inferior. En algunas realizaciones, un perfil superior puede acomodar un electrodo metálico y/o el electrodo en contacto con el aire por encima de la celda. En algunas realizaciones, puede intercalarse un contacto eléctrico entre un electrodo metálico y un electrodo en contacto con el aire entre un perfil inferior de una primera celda y un perfil superior de una segunda celda. En otras realizaciones, no necesita ser proporcionado un perfil superior. También, se puede moldear por inyección una celda de plástico alrededor de un cátrodo u otras conexiones eléctricas.

Pueden proporcionarse otras configuraciones para perfiles del bastidor, electrodos metálicos y electrodos en contacto con el aire. Por ejemplo, puede proporcionarse un electrodo metálico sobre la parte superior de un saliente. Puede proporcionarse un electrodo en contacto con el aire sobre la parte superior de una celda. Las posiciones de los electrodos metálicos y de los electrodos en contacto con el aire pueden ser intercambiadas.

En algunas realizaciones, un bastidor puede incluir perfiles moldeados adicionales tales como un reborde 308. El bastidor puede incluir también una porción inclinada 310. En algunas realizaciones, un reborde puede capturar un electrolito. En algunas realizaciones, parte del electrolito puede ser canalizado por la porción inclinada 310 en una celda. El electrolito puede estar contenido por la porción vertical 312 de la celda y puede ser soportado por una porción del electrodo metálico 302 que abarca la celda. En algunas realizaciones, el reborde puede permitir que una porción del electrolito fluya a través de la porción de reborde del bastidor y salga por debajo de la porción de reborde del bastidor. Esto puede evitar o reducir el rebose del electrolito desde la celda. En algunas realizaciones, el electrolito puede ser proporcionado desde dentro de la celda, o puede ser proporcionado desde una fuente por arriba de la celda, o puede ser capturado, mantenido o alimentado a una cámara de cuchilla o de expansión que lo empuja hacia arriba o diagonalmente por arriba de la celda, de modo que la gravedad empujará el electrolito nuevamente hacia abajo cuando exista espacio en la celda.

Una ventaja adicional de una configuración horizontal es que las celdas pueden estar diseñadas de modo que el control del electrolito líquido se vuelve significativamente más fácil. Un sistema de control del electrolito, basado en la gravedad puede ser proporcionado de acuerdo con una realización de la invención. A medida que las baterías de zinc-aire se descargan, el volumen neto del sistema de electrolito de zinc líquido puede aumentarse. Si no se realiza cierto acomodo para este volumen, a medida que el electrolito líquido se expande, la presión podría aumentar dentro de la celda y el electrolito líquido podría penetrar en el lado inferior del electrodo en contacto con el aire poroso. Esto puede no solamente provocar inundación del electrodo en contacto con el aire poroso sino que la diferencia de presión proveniente del electrolito líquido en expansión que empuja dentro del electrodo en contacto con el aire poroso, puede dañar el frágil electrodo en contacto con el aire. En baterías selladas, pequeñas, debe permitirse un espacio extra para tal expansión del líquido de electrolito. Sin embargo, este volumen extra puede disminuir la densidad de energía total de la celda y podría crear problemas en un sistema donde muchas celdas están conectadas en serie y todas las celdas deben mantener un nivel de electrolito correcto. Esto tampoco permite que el nuevo electrolito líquido sea alimentado dentro del sistema ni tampoco el ensayo del electrolito líquido.

De acuerdo con un aspecto de la invención, este problema puede abordarse mediante cuatro celdas adyacentes horizontalmente alineadas, donde las cuatro celdas comparten una esquina común. Este conjunto horizontal de cuatro celdas puede ser denominado como un "cuádrete". En el punto donde las cuatro celdas se encuentran, las celdas podrían compartir un orificio de llenado, rebose o de recirculación. Cada celda puede ser diseñada para tener acceso a este orificio pequeño. Cada orificio puede tener un pequeño reborde de rebose que puede estar inclinado ligeramente por encima de la superficie inferior de cada electrodo en contacto con el aire.

La Figura 5 muestra un ejemplo de un cuádrete de cuatro celdas, y la Figura 4A muestra una pila de celdas en sección transversal dentro de un sistema de control del electrolito líquido, basado en la gravedad. El sistema de control del electrolito líquido basado en la gravedad puede incluir un canal A de alivio de gas, proveniente de un tanque o recipiente B, que puede estar en comunicación fluida con otro tanque o recipiente C. En algunas realizaciones, se pueden proporcionar válvulas u orificios de entrada y de salida D, E en un tanque. En algunas realizaciones, los tanques o recipientes F adicionales pueden estar en comunicación con un tanque principal o recipiente C. Puede proporcionarse cualquier distribución de tanques o recipientes. Estos pueden o no incluir filtros que pueden capturar partículas no deseadas. En algunas realizaciones, los tanques de depósito pueden también proporcionar una oportunidad para añadir o retirar cualquier material deseado tales como aditivos de electrolitos. A medida que un electrolito circula dentro de un sistema de control del electrolito, su concentración y/o composición es controlada y puede ser modificada como sea necesario.

Una vía de paso G de fluido de suministro puede suministrar el electrolito al sistema de batería completo. Una vía de paso en V de fluido de retorno puede devolver el electrolito líquido al sistema de batería. Una vía de paso de fluido puede incluir un tubo, canal, mecha o cualquier otro conjunto que pueda transportar el fluido. El electrolito puede ser suministrado a un tanque de electrolito superior H. Se pueden proporcionar uno más orificios de drenaje o de llenado J. Cuando el electrolito K rebosa el tanque, éste puede gotear hacia abajo hacia una celda subyacente y puede ser recogido por un reborde de rebose L.

Un reborde de rebose L puede garantizar que un nivel constante del electrolito líquido esté siempre en contacto con todos los puntos de la cara inferior del electrodo en contacto con el aire T. El electrolito P puede ser proporcionado dentro de una celda. Durante la descarga de la celda cuando el electrolito líquido se expande, este reborde puede permitir drenar el electrolito en exceso en el "cuádrete" horizontal. Todo esto puede ser logrado sin requerir ninguna presión hidrostática sobre el electrodo en contacto con el aire. En otras palabras, estos orificios únicos pueden permitir la expansión del electrolito líquido y el escape gaseoso mientras que se mantienen los niveles apropiados (y automáticamente controlados) del electrolito para cada grupo de celdas horizontalmente dispuestas. Este equilibrio automático del nivel de electrolito puede también ayudar a mantener el funcionamiento eléctrico uniforme. Estos orificios, localizados en el centro común de cada cuatro celdas adyacentes "cuádretes", pueden alinearse verticalmente directamente por arriba de otros orificios por debajo (en "cuádretes" localizados por debajo) para crear una serie de tubos alimentadores verticalmente orientados. Estos tubos pueden distribuir cualquier electrolito líquido que rebosa desde todas las partes de las celdas apiladas hacia una bandeja colectora pequeña U situada en el fondo de una pila dada de celdas. Estos orificios pueden incluir una porción prismática M que ayuda a descomponer el electrolito líquido que rebosa en gotas pequeñas N.

Las celdas pueden incluir un electrodo en contacto con el aire T y un electrodo metálico R que pueden estar conectados en uno o más puntos de conexión S. Se puede proporcionar un túnel de aire O entre el electrodo en contacto con el aire y el electrodo metálico. En algunas realizaciones, el electrodo en contacto con el aire y el electrodo metálico pueden formar un céntrodo. U Se puede proporcionar un bastidor Q para una celda, cuádrete o grupos de celdas o cuádretes. Los bastidores pueden ser apilados dentro del sistema de batería.

Se puede proporcionar una o más válvulas u orificios I dentro de un tanque de electrolito superior H o la bandeja colectora U. Este orificio puede permitir que los aditivos de electrolito y/o algunos electrolitos sean drenados. Un orificio puede permitir el escape de los gases. En algunas realizaciones, los orificios pueden proporcionar acceso para tomar mediciones de conductividad o de pH. Los orificios pueden tener otros usos adicionales.

Durante la carga de la celda, cuando los volúmenes de electrolito líquido en cada celda disminuyen, se pueden utilizar estos mismos orificios para añadir electrolito líquido nuevamente dentro de cada celda de un "cuádrete". Durante la carga de la celda, una bomba colectora puede ser activada para rellenar el "cuádrete" superior. El electrolito que rebosa de este cuádrete horizontalmente configurado, de cuatro celdas, horizontal, de la parte más alta, entra al tubo de drenaje y mediante alimentación por gravedad, simplemente llena el "cuádrete" horizontal debajo de éste. Este rebosamiento puede continuar y llenar el siguiente "cuádrete" por debajo del mismo. El llenado automático de los cuádretes horizontales con electrolito líquido puede proceder rápidamente hasta que todos los "cuádretes" en una pila vertical han sido rellenados (o llenados a tope) con electrolito líquido. Estos orificios de llenado/rebose pueden estar diseñados para realizar también otra función. Una protuberancia prismática (M) colocada debajo de cada reborde de rebose (4-L) puede ayudar a separar cualquier líquido de electrolito en pequeñas gotas (N) antes de que éstas goteen dentro de un cuádrete particular. Esto puede ayudar ventajosamente a la separación o a la desconexión de cualquier circuito eléctricamente conductor que pueda haber sido de otro modo creado por un flujo de líquido conductor continuo (es decir, un número grande de gotas individuales conectadas) entre las celdas individuales. Un flujo no alterado de electrolito conductor podría haber provocado un gran cortocircuito eléctrico debido al alto voltaje producido por numerosas celdas apiladas en serie.

En las celdas verticalmente orientadas que utilizan las configuraciones convencionales de tipo placa y bastidor, las conexiones líquidas entre las celdas pueden ser una fuente de pérdida de energía y otros problemas de diseño. La configuración horizontal descrita en la presente memoria y provista de acuerdo con las realizaciones de la invención, con el orificio de llenado/rebose descrito puede minimizar o reducir estos problemas con una parte de plástico, moldeado por inyección, fácilmente ensamblada.

La facilidad de ensamblaje, modularidad y aumento de escala de este diseño de batería es también fácilmente aparente en comparación con las dificultades asociadas con los conjuntos de batería convencionales (ver Figura 5).

La Figura 4B muestra un sistema adicional para mantener un nivel de electrolito constante dentro de una pluralidad de celdas apiladas de acuerdo con otra realización más de la invención. Un sistema de control del electrolito líquido de batería por flujo de gravedad puede incluir dos sistemas separados. El primer sistema puede incluir una estación de transfusión con un recargador de electrolito. El segundo sistema puede incluir una batería de ánodo metálico de flujo por gravedad, tal como una batería de zinc-aire de flujo por gravedad.

Un cargador de electrolito y una bomba de transfusión pueden ser proporcionados de acuerdo con una realización de la invención. El cargador puede ser eléctricamente conectado a un tapón de carga el cual a su vez puede estar

conectado a una fuente de energía, tal como una red eléctrica/red pública. Puede proporcionarse un rectificador para convertir la electricidad AC de una fuente de energía en DC para cargar la batería. El sistema de transfusión con el cargador de electrolito puede ser utilizado para las estaciones de combustible existentes, de uso residencial o de flota. Este puede ser incorporado dentro de las estructuras pre-existentes. La bomba de transfusión puede incluir uno o más miembros conductores de electrolito A, B que pueden ser un tubo, canal o cualquier otra vía de paso de fluido para transportar un electrolito acuoso. Un primer miembro de conducción de electrolito puede ser un suministro de electrolito A. Un segundo miembro conductor puede ser un retorno de electrolito B. El electrolito puede fluir desde el cargador de electrolito y la bomba de transfusión en el suministro de electrolito y puede fluir hacia el cargador de electrolito y la bomba de transfusión en el retorno de electrolito. En algunas realizaciones, puede utilizarse una bomba, válvula, diferencial de presión o cualquier otro mecanismo para iniciar y provocar el flujo de electrolito. En algunas realizaciones, puede proporcionarse una válvula, interruptor, o mecanismo de cierre que pueda detener y/o iniciar el flujo del electrolito.

Una batería de ánodo metálico de flujo de electrolito asistido por gravedad, puede incluir un tubo de llenado de electrolito recargado A, un tubo de retorno de electrolito utilizado B, una válvula de control C, un controlador electrónico D, una bomba E, una línea de suministro hacia un tanque de almacenamiento de electrolito F, una línea de suministro hacia los tubos de distribución superiores G, las válvulas de control de suministro superiores H1, H2, el controlador de flujo de electrolito superior 11, 12, los orificios J-1, J-2, J-3, el tanque de almacenamiento K, y la línea de retorno de electrolito proveniente del tanque de almacenamiento L. En algunas realizaciones, en un diseño de flujo asistido por gravedad, la gravedad puede empujar el electrolito a través de las celdas sin requerir que una bomba empuje el electrolito a través de las celdas. En un diseño de rebose de electrolito por flujo de gravedad, no se requiere ningún agente de mecha.

El tubo de llenado de electrolito A puede proporcionar el electrolito líquido a la batería del ánodo metálico de flujo por gravedad. La válvula de control C puede determinar si el electrolito va a ser proporcionado a la batería de ánodo metálico y cuál debe ser la velocidad de electrolito/flujo. La válvula de control puede ser dirigida por un controlador electrónico D que proporcione instrucciones a la válvula de control. Estas instrucciones pueden determinar cuánto flujo de electrolito permite la válvula de control. Las instrucciones pueden ser proporcionadas automáticamente desde el controlador. El controlador puede o no estar en comunicación con un procesador externo, el cual puede proporcionar las instrucciones al controlador. En algunas realizaciones, el controlador puede tener una interfaz de usuario o puede estar en comunicación con un dispositivo externo que puede tener una interfaz de usuario. En algunas realizaciones, un usuario puede ser capaz de comunicarse con una interfaz de usuario, y puede proporcionar las instrucciones al controlador, lo cual puede afectar a las instrucciones proporcionadas a la válvula de control.

En algunas realizaciones, la batería de metal-aire puede tener una bomba E que puede favorecer el flujo y la circulación del electrolito. En algunas realizaciones, la bomba puede ser proporcionada dentro de un tanque de almacenamiento K de la batería de ánodo metálico. Una línea de retorno de electrolito proveniente del tanque de almacenamiento L puede proporcionar el electrolito desde el tanque de almacenamiento K a la válvula de control C. La línea de retorno de electrolito proveniente del tanque de almacenamiento puede ser conectada a la bomba. La bomba puede forzar el electrolito a través de la línea de retorno de electrolito hacia la válvula de control. El controlador electrónico puede proporcionar las instrucciones a la válvula de control que pueden determinar si el electrolito puede volver y/o la velocidad de flujo a la cual puede volver el electrolito.

Puede proporcionarse una línea de suministro hacia el tanque de almacenamiento F. El electrolito puede fluir desde la válvula de control C hacia el tanque de almacenamiento K. Una línea de suministro hacia los tubos de distribución G también puede proporcionarse. El electrolito puede fluir desde la válvula de control hacia los tubos de distribución superiores. En algunas realizaciones, puede ser proporcionada un tubo de distribución. En otras realizaciones, puede ser proporcionada una pluralidad de tubos de distribución superiores. Los tubos de distribución superiores pueden o no estar en comunicación fluida una con la otra. En algunas realizaciones, el electrolito proporcionado a través de la línea de suministro G puede ser controlado mediante una o más válvulas de control de suministro H1, H2. En algunas realizaciones, puede proporcionarse una válvula de control para cada tubo de distribución superior. La válvula de control puede regular el flujo de electrolito hacia cada tubo de distribución superior. El controlador electrónico D puede estar en comunicación con las válvulas de control de suministro superiores. El controlador electrónico puede proporcionar las instrucciones a las válvulas de control de suministro superiores. En algunas realizaciones, las instrucciones proporcionadas por el controlador electrónico pueden ser proporcionadas sobre una conexión cableada, o pueden ser proporcionadas inalámbricamente.

En algunas realizaciones, los controladores superiores de flujo de electrolito 11, 12 pueden controlar el flujo del electrolito desde el tubo de distribución superior hacia las celdas debajo. Los controladores de flujo pueden descomponer el electrolito en gotas pequeñas que no forman una corriente eléctricamente conductora, continua. Los controladores de flujo pueden controlar la velocidad del fluido que es transferido desde el tubo de distribución superior hacia las celdas subyacentes.

En algunas realizaciones, el tubo de distribución superior y/o el tanque de almacenamiento K pueden tener orificios J-1, J-2, J-3. En algunas implementaciones, los orificios pueden estar en comunicación con el controlador electrónico

D. En algunas realizaciones, los orificios pueden proporcionar acceso para tomar una o más mediciones. Las mediciones pueden ser comunicadas al controlador electrónico que puede proporcionar las instrucciones a las otras partes del sistema de control del electrolito. Por ejemplo, en función de las mediciones, el controlador electrónico puede provocar el ajuste del caudal del electrolito, el ajuste de la temperatura del electrolito, el ajuste del pH del electrolito o el ajuste de la composición del electrolito.

Puede proporcionarse una conexión eléctrica dentro del sistema de batería. Por ejemplo, una conexión eléctrica puede ser proporcionada en un lado (+) de la batería y una conexión eléctrica puede ser proporcionada en un lado (-) de la batería, y puede ser conectado a un segundo enchufe de carga. El enchufe de carga 2 puede ser enchufado en un enchufe de pared, tal como de una red eléctrica/red pública. Un rectificador de AC a DC puede ser proporcionado, el cual puede convertir la AC de una red eléctrica/red pública a DC para cargar las baterías. Un inversor puede o no proporcionarse, el cual puede convertir la DC de las baterías a AC conforme las baterías son descargadas.

En algunas realizaciones, el voltaje del sistema de batería puede ser controlado. En algunas realizaciones, el voltaje del sistema completo puede ser controlado o el voltaje de cada módulo puede ser individualmente controlado. Cuando el voltaje cae inesperadamente, esto puede indicar un problema con una o más celdas. En algunas realizaciones, cuando el voltaje cae, el sistema puede incrementar el caudal del electrolito.

En algunas realizaciones, se pueden controlar una o más características de la batería y/o del electrolito en un único punto. Por ejemplo, el pH del electrolito, la temperatura del electrolito, la composición del electrolito pueden ser medidos en un único punto, tal como dentro del tanque de almacenamiento. La invención puede incluir un sistema de control simplificado que puede determinar si el sistema necesita o no ser ajustado sin requerir sistemas detectores costosos y complejos.

VIII. Aditivos para mejorar la calidad de la chapa de zinc y la formación de especies de zinc insolubles

Las pérdidas de resistencia interna (IR) pueden ser mantenidas bajas mediante chapado de un recubrimiento de zinc de buena calidad durante cada ciclo de recarga. Un factor clave en la longevidad de esta celda es que no necesita mantenerse ninguna forma específica de electrodo. En este electrolito de la batería, el ciclo de celda continua no daña el electrodo metálico. El sistema de batería puede incluir cualquier número de aditivos bien conocidos que mejoran la deposición del zinc sobre el electrodo metálico. Los ejemplos de aditivos pueden incluir, pero no se limitan a polietilenglicol de diversos pesos moleculares y/o tiourea. Con estos aditivos, se puede chapar un recubrimiento de zinc fresco altamente conductor, a nivel, liso, durante cada ciclo de recarga de la celda. Esta capa de zinc está después fácilmente disponible para sufrir una oxidación fácil y formar iones zinc disueltos durante la siguiente descarga de la celda. En este sistema de batería, no se requiere que se forme ninguna forma física exacta durante el chapado con zinc. Ya que la gravedad ayuda a mantener el zinc depositado o chapado en su sitio, el fallo del electrodo metálico (muy común en otros sistemas de baterías) puede ahora ser minimizado o reducido como un modo de fallo. Esto ayuda a lograr una batería con un ciclo de vida muy prolongado.

Otra realización puede incluir otros aditivos que podrían provocar que los iones de zinc que son generados (durante la oxidación en el electrodo metálico durante la carga de la celda) permanezcan en estrecha proximidad al electrodo metálico de zinc o al colector de corriente metálico. Esto es importante debido a que estas especies de zinc serán luego fácilmente eléctricamente reducidas (sin migración excesiva) durante la carga de la celda. Podría ser por lo tanto útil tener un electrolito de aditivo soluble en agua que (una vez en contacto con los iones de Zn^{2+} formados en el electrodo metálico) puedan formar una especie de zinc insoluble que puede precipitarse hacia el fondo de las celdas horizontalmente orientadas. Las especies de zinc insolubles pueden permanecer cerca del electrodo de zinc y estar más fácilmente disponibles para la reducción electroquímica subsecuente durante la recarga de la celda. El sistema de batería puede incluir un aditivo que puede controlar la precipitación deseable. Tales aditivos pueden incluir cualquiera de las siguientes especies solubles en agua. Los ejemplos de especies solubles en agua que forman especies de zinc insolubles incluyen, pero no se limitan a: benzoatos, carbonatos, yodatos, y estearatos.

En algunas realizaciones, los aditivos que tienen cualquiera de las propiedades descritas en la presente memoria pueden incluir pero no están limitados a urea, tiourea, polietilenglicol, benzoatos, carbonatos, yodatos, estearatos, tensioactivos de catalizador soluble en agua, o aloe vera, solos o en combinación. En algunas realizaciones, la adición de extracto de aloe vera puede reducir la corrosión del zinc.

IX. Catalizadores solubles como aditivo electrolítico para mejorar la formación de oxígeno durante la recarga

Además de los catalizadores sólidos incorporados en el propio electrodo en contacto con el aire, se pueden añadir otros materiales tales como sales de manganeso solubles en agua para mejorar el funcionamiento de la celda durante la recarga. Ya que el oxígeno es generado durante la recarga de la celda, también es útil permitir que las burbujas de oxígeno escapen fácilmente. Esto puede conseguirse mediante la adición de tensioactivos que actúan como agentes antiespumantes (tales como simeticona o Dowex) para romper las burbujas generadas. El sistema de batería puede incluir un aditivo que evita la formación de espuma y que permite la liberación de gas. Los aditivos pueden incluir uno o más de los siguientes: simeticona, Dowex, aloe vera u otros tensioactivos.

El electrodo en contacto con el aire puede también ser montado con un ángulo pequeño a la paralela para ayudar a que las burbujas de oxígeno formadas abandonen un cuádrate de cuatro celdas mediante un orificio de llenado común cerca del reborde de rebose. En algunas realizaciones, el titanio expandido podría ser también dispuesto con una ligera corona negativa o el canal de alivio de gas perimetral estampado, de modo que se puede asegurar que la mayor parte del área superficial del electrodo en contacto con el aire sea conforme con el electrolito. Cualquier burbuja de aire o gases puede escapar fácilmente a través de los orificios de llenado comunes. Estas configuraciones se enfrentarán también a los problemas de tolerancia a la planitud y mitigarán los problemas de nivelación).

X. Urea como aditivo electrolítico para eliminar el cloro formado

El sistema de batería puede incluir un aditivo al electrolito para prevenir o reducir al mínimo el desprendimiento de cloro y/o hipoclorito durante la recarga de la celda. La urea puede ser añadida al electrolito acuoso de batería para controlar la generación de cloro. La urea y el cloro pueden reaccionar para formar cloruros y productos gaseosos benignos (por ejemplo, N_2 , CO_2 y H_2). Si se forma cloro libre en el electrolito durante la carga de la celda, éste puede reaccionar fácilmente con la urea soluble para formar cloruro adicional (el cual es ya un componente del electrolito). Los gases generados provenientes de la reacción del cloro con la urea no son peligrosos y pueden ser ventilados de manera segura. Si se añade urea al electrolito y no es rellenada, entonces, a medida que la celda se carga (y si se genera cloro gaseoso), la urea puede reaccionar con el cloro formado, agotarse y no estar disponible para eliminar cualquier gas de cloro generado durante los siguientes ciclos de carga.

En el diseño de celda proporcionado de acuerdo con una realización de la invención, los electrolitos pueden ser periódicamente probados y, si los niveles de cloro están por encima de un nivel predeterminado, puede añadirse urea adicional como se requiera. En algunas realizaciones, los electrolitos pueden ser manualmente probados. En otras realizaciones, se pueden proporcionar uno o más sensores para determinar automáticamente los niveles de cloro y si es necesario, añadir urea adicional para reaccionar con y eliminar el cloro. En algunas realizaciones, la urea puede ser añadida manualmente según sea necesario. En realizaciones alternativas, la urea puede ser automáticamente añadida cuando los niveles de cloro están por encima de un nivel predeterminado. En algunas realizaciones, el nivel predeterminado puede estar en el intervalo del 5 % de urea en peso, pero generalmente podrían ser unas pocas ppm de urea.

En algunas realizaciones, el sistema de electrolito de batería puede incluir un aditivo que puede evitar el desprendimiento de hidrógeno durante la carga de la celda. El aditivo puede incluir, pero no está limitado a, sales de cloruro de alto sobre-potencial de hidrógeno tales como cloruro de estaño, cloruro de plomo, cloruro de mercurio, cloruro de cadmio o cloruro de bismuto.

XI. Recarga rápida con la suspensión de zinc/electrolito

Con un diseño de celda horizontal, puede ser proporcionado un sistema donde las celdas pueden ser rápidamente recargadas (por ejemplo, para aplicaciones móviles de alto intervalo). Las partículas de cloruro de zinc formadas durante la descarga pueden ser rápidamente eliminadas de las celdas mediante la succión de esta suspensión hacia un tanque o recipiente de desecho. Este líquido de electrolito utilizado puede ser reemplazado por gránulos de zinc frescos en la suspensión de electrolito que pueden ser bombeados nuevamente hacia la celda horizontal. Las partículas de zinc sólidas pueden sedimentarse hacia el fondo de la celda (electrodo metálico). Se espera que esta recarga mecánica dure solo unos pocos minutos.

En algunas realizaciones, como se muestra en la Figura 4B, una o más celdas horizontales pueden estar dentro de un alojamiento o pueden formar parte del alojamiento de la batería. El alojamiento puede estar conectado a un tanque. En algunas realizaciones, el líquido de electrolito utilizado puede ser devuelto al tanque. El líquido de electrolito puede ser devuelto a través de una tubería de retorno, un tubo, un canal, un conducto, o cualquier otro aparato de comunicación de fluido. En algunas realizaciones, el tanque puede suministrar líquido de electrolito al alojamiento. El electrolito puede ser suministrado mediante una tubería de retorno, un tubo, un canal, un conducto, o cualquier otro aparato de comunicación de fluido. En algunas realizaciones, el mismo tanque puede recibir el líquido de electrolito utilizado y proporcionar el líquido de electrolito fresco. El líquido de electrolito puede ser a continuación reciclado dentro del sistema. En algunas realizaciones, el tanque puede tener uno o más procesos de tratamiento que pueden tratar el líquido de electrolito utilizado antes de que éste sea suministrado nuevamente al alojamiento. Por ejemplo, pueden añadirse gránulos de zinc frescos al electrolito. En otras realizaciones, se pueden utilizar diferentes tanques para recibir el líquido de electrolito utilizado y proporcionar líquido de electrolito fresco. El electrolito fresco puede entrar al sistema, y el electrolito utilizado puede ser retirado del sistema.

Las partículas de cloruro de zinc provenientes de la celda utilizada pueden ser regeneradas localmente o en alguna instalación regional (el equivalente a una refinería o granja de tanques) mediante técnicas electroquímicas bien conocidas. Tal modificación podría convertir este sistema de lo que podría ser considerado generalmente como una batería en más de una celda de tipo de flujo o una celda de combustible de zinc-aire. No obstante, todas las ventajas anteriores podrían estar disponibles, y podría conseguirse un ciclo de descarga más prolongado que un ciclo de descarga que estuviera disponible solo a partir de la cantidad de zinc que puede caber dentro de cada celda sin la

circulación del zinc externo. Otro método de reabastecimiento de combustible podría ser descrito como la transfusión de electrolito, donde el electrolito degradado puede ser intercambiado con el electrolito fresco para el reabastecimiento conveniente, rápido, similar a las estaciones de bombeo tradicionales.

5 XII. Alojamiento y conjunto de batería de ánodo metálico

Como se describió previamente, el sistema de batería de ánodo metálico puede incluir un alojamiento de batería. Este alojamiento puede tener cualquier número de configuraciones que pueden contener una o más celdas individuales encerradas. En algunas realizaciones, una celda por sí misma puede formar parte del alojamiento. Por ejemplo, las celdas pueden ser apiladas de modo que los bastidores de celda pueden formar parte del alojamiento. En algunas realizaciones, el alojamiento puede ser hermético a los fluidos. Por ejemplo, el alojamiento puede ser hermético a los líquidos y/o hermético al aire. En algunas realizaciones, el alojamiento puede incluir uno o más mecanismos de ventilación.

15 A. Alojamiento de plástico con "cuádrete" de cuatro celdas compartido y sistema de orificio de relleno/escape de electrolito

La disposición y el diseño de un bastidor de celda de plástico puede ser optimizada o mejorada en cuanto a eficiencia espacial, resistencia, moldeabilidad y pérdidas de resistencia internas mínimas o reducidas debido a la menor resistencia entre celdas.

Un diseño de bastidor de celda, de acuerdo con una realización de la invención, puede incorporar un sistema de control del electrolito, centralizado común, que puede ser compartido por cuatro celdas horizontalmente orientadas individualmente en el bastidor. En otras realizaciones, el sistema de control del electrolito centralizado puede ser compartido por cualquier número de celdas, incluyendo pero sin limitarse a uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez, once, doce, trece, catorce, quince, dieciséis, diecisiete, dieciocho, diecinueve, veinte, o más celdas. Este diseño puede permitir el espaciado "centralizado" óptimo, la capacidad de apilamiento físico y la conectividad eléctrica óptima del sistema de tubo de distribución.

La Figura 5 muestra un ejemplo de una configuración de apilamiento de batería de un sistema de almacenamiento de energía. Las paredes externas de los bastidores de plástico 500a, 500b, 500c, 500d pueden formar una pared de alojamiento 502. En algunas realizaciones, las cuatro celdas 504a, 504b, 504c, 504d pueden formar un cuádrete 504 con un sistema de control del electrolito centralizado compartido 506.

Cualquier número de celdas pueden ser apiladas una sobre la parte superior de la otra. Por ejemplo, cuatro celdas 504c, 504e, 504f, 504g pueden ser apiladas una sobre la parte superior de la otra. En algunas realizaciones, una o más, dos o más, tres o más, cuatro o más, cinco o más, seis o más, siete o más, ocho o más, nueve o más, diez o más, doce o más, quince o más, veinte o más, treinta o más, o cincuenta o más celdas pueden ser apiladas una sobre la parte superior de la otra. Uno o más pasajes del flujo de aire 508a, 508b, 508c, 508d pueden ser proporcionados para cada celda. La pluralidad de celdas verticalmente apiladas puede ser seleccionada para lograr un voltaje deseado. Si las celdas verticalmente apiladas son conectadas en serie, el número de celdas verticalmente apiladas puede corresponder a un nivel de voltaje incrementado. Como se describe en otro sitio de la presente memoria, se puede utilizar un céntrodo para crear una conexión en serie entre las celdas.

Cualquier número de cuádretes o pilas de cuádretes pueden ser proporcionados adyacentes uno al otro. Por ejemplo, un primer cuádrete 504 puede estar adyacente a un segundo cuádrete 510. Una o más hileras de cuádretes y/o una o más columnas de cuádretes pueden ser proporcionadas en un sistema de almacenamiento de energía. En algunas realizaciones, un sistema de almacenamiento de energía puede incluir una disposición de $i \times j$ de cuádretes, en la que i y j son cualquier número entero mayores que o iguales a 1, incluyendo, pero sin limitarse a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, o más. En otras realizaciones, las celdas o cuádretes pueden tener configuraciones escalonadas, configuraciones concéntricas, o estar colocados de cualquier manera uno con respecto al otro. Pueden proporcionarse o no espacios vacíos entre las celdas o cuádretes adyacentes. Como alternativa, las celdas y/o los cuádretes adyacentes pueden estar eléctricamente conectados entre sí. En algunas realizaciones, una o más celdas, o uno o más cuádretes pueden compartir un bastidor común con la celda o cuádrete adyacente. En otras realizaciones, cada celda o cuádrete puede tener su propio bastidor, el cual puede o no hacer contacto con el bastidor de la celda o cuádrete adyacente.

Como se discutió previamente, cualquier número de celdas pueden compartir un sistema de control del electrolito líquido centralizado común. Cuatro celdas cuadriláteras pueden compartir un sistema de control del electrolito centralizado, común, formando un cuádrete. En otros ejemplos, seis celdas triangulares pueden compartir un sistema de control del electrolito centralizado común o tres celdas hexagonales pueden compartir un sistema de control del electrolito centralizado común. Se puede utilizar cualquier combinación de formas de celda, en la que una esquina de una o más celdas puede compartir un sistema de control del electrolito centralizado, común. Cualquier referencia a los cuádretes puede ser aplicada a otros números o configuraciones de celdas que pueden compartir un sistema de control del electrolito centralizado común. Pueden proporcionarse conexiones conductoras de cruce horizontal y/o vertical. Esto puede proporcionar redundancia de conexión.

B. Diseño de sistema de goteo controlado por tubo de distribución y gravedad único

La Figura 6 muestra un ejemplo de un sistema de control del electrolito centralizado, para un sistema de almacenamiento de energía de acuerdo con una realización de la invención. Una pluralidad de celdas 600a, 600b, 600c pueden compartir un sistema de control del electrolito común. El sistema de control del electrolito puede incluir un reborde 602a, 602b, 602c para cada celda. El reborde puede ayudar a la contención del electrolito líquido dentro de la celda. El sistema de control del electrolito puede también incluir una o más porciones inclinadas o verticales 604a, 604b, 604c. La porción inclinada o vertical puede dirigir el electrolito para que fluya hacia la celda. En algunas realizaciones, la combinación de reborde y porción inclinada o vertical puede capturar el electrolito proporcionado desde arriba de la celda. En algunas realizaciones, pueden ser proporcionadas una o más protuberancias de soporte 606a, 606b, 606c. El sistema de control del electrolito centralizado puede también incluir una protuberancia prismática 608a, 608b, 608c que permite que el electrolito que rebosa gotee hacia las celdas subyacentes y/o a un tanque de captura de electrolito situado por debajo.

En un ejemplo, el líquido de electrolito puede ser atrapado por un reborde de rebose 602a de una primera celda 600a. El líquido de electrolito puede fluir hacia abajo de la porción inclinada o vertical 604a y quedar contenido dentro de la celda. Si el electrolito líquido rebosa de la primera celda, éste puede fluir sobre el reborde de rebose y dentro de la protuberancia prismática 608a. Después de fluir a través de la protuberancia prismática, el líquido será atrapado por el reborde 602d y la porción inclinada o vertical 604d de una segunda celda 600d situada debajo de la primera celda. El electrolito puede ahora ser capturado y contenido dentro de la segunda celda. Si la segunda celda está rebosando o posteriormente rebosa, el fluido de electrolito puede fluir a través de la protuberancia prismática 608d de la segunda celda y puede ser atrapado por una tercera celda 600e, o puede continuar fluyendo hacia abajo hacia otras celdas situadas por debajo.

Cuando se llena inicialmente un sistema de batería con el electrolito líquido, se pueden llenar primero las celdas situadas sobre la parte superior y luego el electrolito líquido puede rebosar hacia las celdas o cuádrates subyacentes, el cual puede entonces fluir dentro de las celdas o cuádrates subyacentes adicionales, por lo que son proporcionadas muchas capas de celdas verticales. Eventualmente, todas las celdas en una configuración de apilamiento vertical pueden llenarse con el electrolito y el electrolito en exceso puede ser capturado por una bandeja de depósito inferior, localizada debajo de las celdas.

Cualquiera de las características del sistema de control del electrolito pueden formar parte integral del bastidor de la celda y pueden ser separadas o separables del bastidor de la celda. En algunas realizaciones, los perfiles de los componentes pueden ser moldeados por inyección.

El sistema de control del electrolito puede manejar continuamente niveles de electrolito líquido en cada uno de los cuatro "cuádrates" de celda para asegurar un contacto eléctrico constante y uniforme con la porción inferior de cada electrodo-aire. Se puede proporcionar una cantidad suficiente de electrolito a las celdas, de modo que los electrolitos pueden hacer contacto con la porción inferior (por ejemplo, 610a) de un electrodo en contacto con el aire. En algunas realizaciones, la porción inferior puede ser un electrodo metálico/ánodo. En otras realizaciones, se puede proporcionar o no suficiente electrolito a la celda para garantizar que el electrolito haga contacto con una porción inferior 612a de una sobrecarga de electrolito- aire. La porción inferior del electrodo en contacto con el aire puede ser un cátodo durante la descarga.

La Figura 3 proporciona una vista adicional de una celda que tiene un sistema de control del electrolito en la esquina.

En realizaciones preferidas, puede configurarse una protuberancia prismática o reborde para romper o desconectar cualquier conexión potencial de líquido conductor que fluye entre las celdas. La protuberancia prismática puede romper el líquido de electrolito en gotas individuales de tamaño pequeño. La protuberancia prismática puede controlar el caudal de cualquier electrolito rebosante.

El sistema de control del electrolito puede ser útil para permitir el rebosamiento y control eficiente del electrolito. El electrolito rebosante puede ser capturado por las celdas de debajo y puede fluir hacia abajo hasta que éste es capturado por un tanque colocado debajo.

El sistema de control del electrolito puede también permitir que los gases generados, no deseados, sean ventilados de manera segura. En algunas realizaciones, los gases pueden ser ventilados a través de pasajes formados por las porciones prismáticas, ya sea de conexión hacia arriba o hacia abajo.

Ventajosamente, el sistema de control del electrolito puede reabastecer las celdas con el electrolito líquido a través de un sistema de goteo, controlado por gravedad. Las celdas pueden ser reabastecidas por el rebosamiento desde las celdas localizadas por arriba, o desde una fuente de electrolito. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 4A, el electrolito puede ser suministrado a un tanque de retención superior. El electrolito puede ser suministrado a las celdas o al tanque de retención de cualquier otra manera.

Como se proporciona en las realizaciones de la invención, el rebosamiento asistido por gravedad, junto con un orificio de relleno común para cada celda puede ser generalizado y utilizado en cualquier otro dispositivo de almacenamiento de energía donde los niveles de electrolito líquido pueden cambiar durante la carga y descarga. Tales sistemas de control de líquidos no necesitan estar limitados a las celdas de metal-aire, tales como las celdas de zinc-aire descritas aquí. Otros tipos de celdas de almacenamiento de energía pueden también beneficiarse del uso de sistemas de control de líquido, similares. Los niveles de electrolito líquido pueden ser ajustados automáticamente de modo que el líquido únicamente toca la porción inferior de cada electrodo en contacto con el aire individual.

Una modificación adicional a este diseño implica la fabricación de cada celda con un receso en forma de cavidad contenida en un lado. Esta cavidad puede funcionar como un depósito de líquido donde los volúmenes de electrolito en exceso pueden ser almacenados de manera segura, como sea necesario. Cuando los volúmenes de electrolito disminuyen, el líquido en exceso almacenado en esta cavidad puede fluir automáticamente mediante gravedad y ser utilizados para rellenar la celda garantizando de este modo que todas las partes enfrentadas al electrolito (porción inferior) del electrodo en contacto con el aire permanezcan en contacto con el electrolito líquido.

C. Diseño de compresión para fiabilidad

La Figura 5 proporciona una vista de una configuración de apilamiento de batería. Como se describió previamente, en algunas realizaciones, las superficies externas de los bastidores de las celdas pueden formar un alojamiento. En algunas realizaciones, todas las superficies de sellado críticas pueden estar bajo carga compresiva vertical para la fiabilidad a largo plazo del sellado añadido. Por ejemplo, una carga por compresión puede ser aplicada al apilamiento de celdas, lo que puede distribuir la carga por compresión a los bastidores. Esto provoca que los bastidores sean comprimidos entre sí y formen un sello. La carga compresiva puede ser proporcionada en una dirección que comprime un apilamiento de celdas entre sí. La carga compresiva puede ser proporcionada en una dirección perpendicular a un plano formado por un electrodo metálico o el electrodo en contacto con el aire de la celda. En algunas realizaciones, la carga compresiva puede ser proporcionada en una dirección vertical.

Los conjuntos de céntrodo pueden ser intercalados entre los bastidores de plástico correspondientes para formar una serie de celdas individualmente selladas. Como se describió previamente, los céntrodos pueden ser formados cuando un electrodo metálico de una celda es eléctricamente conectado al electrodo en contacto con el aire de otra celda. En una realización, esta conexión eléctrica puede formarse cuando un electrodo metálico está engarzado alrededor de un electrodo en contacto con el aire. Esto puede permitir una conexión en serie entre las celdas. En algunas realizaciones, puede ser aplicada una fuerza de compresión entre las celdas. La fuerza de compresión puede ser aplicada a la conexión entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire. La aplicación de una fuerza que une el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire puede mejorar la conexión eléctrica entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire. En algunas realizaciones, el punto de contacto del electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire puede estar intercalado entre bastidores de plástico y la carga compresiva puede proporcionar una fuerza de compresión entre los bastidores y los contactos. Puede formarse un sello hermético a los fluidos, el cual puede prevenir que el electrolito fluya desde una celda a otra a través del contacto del bastidor con el céntrodo. Este sello puede ser realizado o soportado con adhesivo.

Las paredes externas y las divisiones internas (la cuales pueden formar los bastidores de las celdas) pueden ser miembros estructurales diseñados para alojar y sellar apropiadamente los trabajos internos de cada celda, y aplicar cargas compresivas sobre juntas de celda críticas y superficies de sellado. Esto proporciona un sistema estructural fácilmente ensamblado, de diseño fiable y ventajoso cuando las celdas individuales están verticalmente apiladas. La Figura 1 y la Figura 2 muestran cómo las celdas individuales pueden ser apiladas verticalmente. En algunas realizaciones, un apilamiento puede ser cargado con una fuerza de compresión que puede ser aplicada a los bastidores y/o conexiones entre los electrodos metálicos y los electrodos en contacto con el aire.

D. El sub-conjunto de electrodo metálico, electrodo en contacto con el aire

La Figura 1 muestra una conexión entre un electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire. En algunas realizaciones, un método de conjunto por estampado engarza el electrodo metálico sobre el electrodo en contacto con el aire, formando una sección en forma de sombrero para que el aire pase a su través. En algunas realizaciones, el electrodo metálico puede estar engarzado sobre el electrodo en contacto con el aire de modo que una porción del electrodo metálico hace contacto con un borde de un primer lado del electrodo en contacto con el aire y un borde sobre un segundo lado del electrodo en contacto con el aire. En otras realizaciones, el electrodo en contacto con el aire puede estar engarzado sobre el electrodo metálico, de modo que una porción del electrodo en contacto con el aire hace contacto con un borde sobre un primer lado del electrodo metálico y un borde sobre un segundo lado del electrodo metálico. El electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire pueden estar engarzados conjuntamente de cualquier manera de modo que estos son flexionados o plegados uno sobre el otro con diversas configuraciones. En algunas realizaciones, éstos están engarzados o de otro modo acoplados entre sí, de modo que éstos hacen contacto uno con el otro sin requerir flexiones o pliegues. También se pueden utilizar otras maneras de formar una conexión eléctrica como se mencionó anteriormente.

Un conjunto de electrodo de contacto de ánodo metálico puede utilizar diferentes materiales que están engarzados para formar una conexión de flujo eléctrico a lo largo de ambos bordes de la trayectoria de aire. En algunas realizaciones, los ejemplos de materiales para el electrodo metálico pueden incluir zinc (tal como una amalgama de polvo de zinc) o mercurio. Los ejemplos de materiales para el electrodo en contacto con el aire pueden incluir carbono, teflón, o manganeso.

Un conjunto de electrodo puede ser proporcionado donde el electrodo metálico proporciona el piso sellado del recipiente de electrolito situado por encima, mientras que el electrodo en contacto con el aire forma la cubierta sellada para el depósito de electrolito situado por debajo. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 1, un electrodo metálico 104a puede formar el piso de un depósito de electrolito 106a. El electrodo en contacto con el aire 102a puede formar la cubierta para el depósito de electrolito. El electrodo metálico y/o el electrodo en contacto con el aire pueden ser sellados.

Un céntrodo formado por el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire pueden tener cualquier dimensión. Una o más de las dimensiones (por ejemplo, longitud o anchura) pueden ser de aproximadamente 1,27, 2,54, 5,08, 7,62, 10,16, 12,7, 15,24, 17,78, 20,32, 22,86, 25,4, 27,94, 30,48 cm o más.

E. Diseño conductor cruzado entre celdas

La Figura 7 muestra una vista adicional de una configuración de apilamiento de batería con conexiones de electrodo metálico-electrodo en contacto con el aire. Una configuración de un conjunto de electrodo metálico - electrodo en contacto con el aire, puede ser proporcionada donde las pestañas engarzadas vecinas u otras extensiones de los céntrodos se superponen o se tocan, creando una configuración en serie repetible, modular y horizontal y verticalmente conectada eléctricamente.

Una primera celda puede incluir miembros del bastidor 700a, 700c, y puede tener un electrodo metálico 702a. El electrodo metálico puede estar engarzado alrededor del electrodo en contacto con el aire 704b de una celda subyacente. En algunas realizaciones, el electrodo metálico de una celda vecina 702c puede estar engarzado alrededor del electrodo en contacto con el aire en su celda subyacente 704d. En algunas realizaciones, la conexión eléctrica formada por el electrodo metálico 702a y el electrodo en contacto con el aire 704b puede estar en comunicación eléctrica con la conexión eléctrica formada por el electrodo metálico 704c y el electrodo en contacto con el aire 704d. Por ejemplo, uno de los electrodos metálicos 702c puede hacer contacto con el otro electrodo metálico 702a. Como alternativa, la conexión eléctrica entre las celdas vecinas puede ser formada mediante cualquier combinación de electrodos metálicos y/o electrodos en contacto con el aire haciendo contacto uno con el otro. En algunas realizaciones, las conexiones eléctricas entre las celdas situadas por arriba y situadas por debajo y las celdas adyacentes (por ejemplo, la conexión entre 702c, 704d, 702a, 704b) puede ser proporcionada entre los bastidores (por ejemplo, 700c, 700d).

La Figura 7 muestra un ejemplo de cómo los electrodos metálicos y los electrodos en contacto con el aire pueden realizar las conexiones eléctricas mediante engarzado y plegamiento. No obstante, cualquier combinación de contactos entre los electrodos metálicos y los electrodos en contacto con el aire plegados sobre y haciendo contacto entre sí, puede ser utilizada de acuerdo con diversas realizaciones de la invención. Las posiciones de los electrodos metálicos y los electrodos en contacto con el aire pueden ser invertidas en realizaciones alternativas de la invención, y cualquier discusión relacionada con las posiciones del electrodo metálico pueden aplicarse a las posiciones del electrodo en contacto con el aire y viceversa.

Las pestañas engarzadas superpuestas o de otro modo elásticas pueden permitir una conexión eléctrica en serie o en serie-paralelo para la fiabilidad, simplicidad y flexibilidad del sistema. Por ejemplo, una ventaja de tal sistema puede ser que son necesarios menos cables y puntos de conexión debido a que cada hilera en un bastidor de celda puede ser eléctricamente conectada en serie a través de pestañas engarzadas superpuestas.

La Figura 9A proporciona una vista inferior de un conjunto de bastidor de la celda con conexiones eléctricas. Una o más celdas 900a, 900b, 900c, 900d pueden formar un cuádrate con un sistema de control del electrolito común 902. El fondo de una celda puede estar formado por un electrodo metálico. Se puede proporcionar uno o más componentes del bastidor 904a, 904b, 904c, 904d, 906a, 906b separando las celdas. En algunas realizaciones, las conexiones eléctricas entre celdas pueden ser proporcionadas para celdas adyacentes. Por ejemplo, las conexiones eléctricas pueden ser proporcionadas entre dos o más celdas dentro de una hilera, tal como entre una primera celda 900a y una segunda celda 900b. Una conexión eléctrica puede ser proporcionada cerca de un bastidor 904a entre las celdas. Las conexiones eléctricas pueden ser proporcionadas entre dos o más celdas dentro de una columna, tal como entre una primera celda 900a y una segunda celda 900c. Una conexión eléctrica puede ser proporcionada cerca de un bastidor 906a entre las celdas. Las conexiones eléctricas pueden ser proporcionadas para cualquier combinación de celdas adyacentes dentro de una hilera o columna.

En algunas realizaciones, las conexiones eléctricas no son proporcionadas entre las celdas adyacentes. En algunas realizaciones, pueden ser proporcionadas conexiones eléctricas únicamente entre celdas situadas por arriba y situadas por abajo que forman una pila.

La Figura 9B muestra una vista de un conjunto de bastidor y uno o más céntrodos. Se puede proporcionar un bastidor 880 para una o más celdas simples o cuádrates, o una pluralidad de celdas simples o cuádrates. Uno o más céntrodos 882a, 882b pueden estar formados por un electrodo metálico 884 y un electrodo en contacto con el aire 886. Se puede formar un céntrodo para que quepa dentro del bastidor. En algunas realizaciones, el bastidor puede descansar sobre los céntrodos de modo que una porción lateral del bastidor forma una pared de una celda y el electrodo metálico del céntrodo forma el piso de la celda. Una pluralidad de céntrodos adyacentes, por ejemplo, 882a, 882b pueden estar eléctricamente conectados uno al otro. Por ejemplo, un céntrodo puede tener un punto donde el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire hacen contacto uno con el otro 888. El punto de contacto de una primera celda puede hacer contacto con un punto de contacto de la segunda celda. En algunas realizaciones, el céntrodo puede estar formado de modo que un túnel de aire 890 es proporcionado entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire.

El bastidor 880 puede incluir un conjunto de distribución de electrolito 892 que puede estar formar parte integral del bastidor. El conjunto de distribución de electrolito puede incluir una ranura 894 que puede permitir que el electrolito fluya a las celdas subyacentes. El conjunto de distribución de electrolito puede incluir un borde de rebose 896 que puede determinar cuándo un electrolito rebosa hacia la ranura. En algunas realizaciones, la altura del borde de rebose puede proporcionar tolerancia para cuando las celdas o el sistema de batería completo se inclina. Incluso si el sistema de batería completo es inclinado, si el borde de rebose es suficientemente alto, dentro de las celdas se retendrá suficiente electrolito antes del rebosamiento.

El bastidor puede también incluir un saliente 898 que puede sobresalir del bastidor. El electrodo metálico 884 puede hacer contacto con el saliente. En algunas realizaciones, se puede formar un sello hermético al fluido entre el electrodo metálico y el saliente. El contacto entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire 888 puede hacer contacto con una porción inferior del bastidor 881. La porción inferior del bastidor puede descansar sobre la parte superior del punto de contacto. Una conexión hermética al fluido puede o no formarse. Una porción inferior 883 del bastidor puede descansar sobre la parte superior de un punto de contacto formado entre céntrodos adyacentes.

F. Configuración apilable y conjunto modular

La Figura 5 muestra un diseño que utiliza un componente del bastidor de plástico que esencialmente intercala los múltiples céntrodos entre dos de los bastidores comunes. Esto puede proporcionar ventajosamente un diseño simplificado. Por ejemplo, como se muestra, se puede proporcionar un bastidor formando un patrón de cuadrícula que puede abarcar múltiples celdas. Los bastidores en patrón de cuadrícula pueden ser apilados unos sobre la parte superior de los otros. En algunas realizaciones, los bastidores en patrón de cuadrícula pueden estar formados por una pieza integral simple. Como alternativa, los bastidores en patrón de cuadrícula pueden estar formados de múltiples piezas que pueden estar conectadas una a la otra. Las múltiples piezas pueden o no ser desprendibles. Los céntrodos 512a, 512b pueden ser proporcionados entre los bastidores 514a, 514b, 514c.

El diseño del bastidor puede incluir un sistema de control del agua. El sistema de control del agua puede ser proporcionado en la Figura 4, que puede mostrar entradas de agua, orificios de rebose elevados y bordes de goteo prismáticos, como se describió previamente. El sistema de control de agua puede utilizarse para garantizar un nivel deseado de electrolito dentro de una o más celdas.

Cuando está apilado, el diseño de bastidor de plástico puede formar una serie de tubos o conductos verticales que permiten que el agua rebose, goteando y rellenando el electrolito y el escape del gas. Como se discutió previamente con relación a la Figura 4 y a la Figura 6, se puede proporcionar un sistema de control del electrolito. Cuando los bastidores son apilados uno sobre el otro, el sistema de control del electrolito puede ser proporcionado para las pilas de celdas.

La configuración del conjunto de bastidor apilable puede ser modular y eficiente. Los perfiles de plástico pueden conformarse a la forma de acoplamiento del electrodo metálico debajo, y al electrodo en contacto con el aire por arriba de la celda que está por debajo de éste, lo que puede permitir una configuración modular con menos partes. La Figura 1 y la Figura 2 proporcionan un ejemplo de un apilamiento de celdas con perfiles en los bastidores que pueden ser moldeados para conformarse a la conexión del electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire. Dependiendo de la forma de la conexión entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire, los bastidores se pueden adaptar para conformarse a la forma de la conexión. En algunas realizaciones, uno o más rebordes, muescas, canales, protuberancias, u orificios pueden ser proporcionados sobre el bastidor de plástico para complementar un perfil conformado correspondiente de la conexión electrodo metálico-electrodo en contacto con el aire. En algunas realizaciones, la forma complementaria puede mantener el bastidor libre de desplazamiento horizontalmente en una o más direcciones. Cualquier perfil puede formar parte integral de la celda o ser separable de la celda. En algunas realizaciones, los perfiles del bastidor pueden ser moldeados por inyección.

G. Instalación modular y configuraciones de utilización

Se pueden conseguir múltiples configuraciones de batería modificando la escala del diseño del bastidor. Por ejemplo, el diseño del bastidor puede incluir un bastidor de celda simple, un bastidor de celda de cuádrere, o múltiples cuádretes en un bastidor simple. El diseño del bastidor para cada agrupamiento (por ejemplo, celda simple, celda de cuádrere, cuádretes múltiples) puede estar formado por una pieza integral simple. Como alternativa, el diseño del bastidor podría incluir múltiples partes.

En algunas realizaciones, también se pueden proporcionar múltiples bastidores adyacentes entre sí. Por ejemplo, se pueden proporcionar adyacentes entre sí múltiples bastidores de una sola celda, bastidores de celda de cuádrere o bastidores de múltiples cuádretes. Los bastidores proporcionados adyacentes entre sí pueden o no estar conectados entre sí utilizando un conector. En algunas realizaciones, se puede proporcionar una fuerza para mantener los bastidores uno contra el otro.

Los bastidores pueden ser apilados a cualquier altura deseada dependiendo de las demandas de energía y de almacenamiento. Cualquier número de bastidores se pueden apilar uno sobre la parte superior del otro. Por ejemplo, uno o más, dos o más, tres o más, cuatro o más, cinco o más, seis o más, siete o más, ocho o más, nueve o más, diez o más, once o más, quince o más, veinte o más, treinta o más, sesenta o más, noventa o más, 120 o más, o 150 o más bastidores pueden ser apilados uno sobre la parte superior del otro. En algunas realizaciones, cada bastidor puede ser de aproximadamente 0,175, 0,635, 1,27, 2,54, 5,08, 7,62, 10,16, 12,7, 15,24, 17,78, 20,32, 22,86, 25,4 o 30,48 cm de altura. En algunas realizaciones, una altura total de una pila de bastidores puede ser del orden de aproximadamente 2,54 cm o más, 7,62 cm o más, 15,24 cm o más, 30,48 cm o más, 60,96 cm o más, 91,44 cm o más, 152,4 cm o más, 304,8 cm o más o 609,6 cm o más.

Las pilas de bastidores individuales pueden estar orientadas en diversas direcciones para optimizar la circulación de aire. Por ejemplo, los túneles de aire pueden ser proporcionados dentro de las celdas. En algunas realizaciones, los túneles de aire pueden ser proporcionados entre las celdas. Por ejemplo, un túnel de aire continuo puede ser formado entre celdas adyacentes. Los túneles de aire pueden ser proporcionados para columnas de celdas y/o para hileras de celdas. En algunas realizaciones, estos túneles de aire pueden ser paralelos uno al otro. En otras realizaciones, uno o más túneles de aire pueden ser perpendicular uno al otro. En algunas realizaciones, los túneles de aire pueden estar formados por una línea recta, o en otras realizaciones, los túneles de aire pueden tener flexiones o curvas. En algunas realizaciones, cuando las celdas pueden estar ligeramente inclinadas, los túneles de aire pueden estar sustancialmente horizontalmente orientados pero tienen una ligera elevación y caen para acomodar la inclinación de las celdas. El aire puede fluir en la misma dirección para los túneles de aire paralelos, o puede fluir en direcciones opuestas. En algunas realizaciones, un túnel de aire puede ser confinado a un nivel simple. En otras realizaciones, pueden ser proporcionados pasajes que pueden permitir que un túnel de aire sea proporcionado sobre múltiples niveles de los apilamientos. Se puede utilizar cualquier combinación de estas configuraciones. Se puede utilizar una pila o serie de pilas en diversas configuraciones e instalarse en diversos alojamientos. Por ejemplo, las alturas en los apilamientos pueden variar. De manera similar, el número de celdas proporcionadas por nivel de un apilamiento puede variar. En algunas realizaciones, los tamaños o formas de las celdas individuales pueden ser uniformes, mientras que en otras realizaciones, los tamaños o formas de las celdas individuales pueden variar. Los tamaños del alojamiento pueden variar dependiendo del tamaño de los apilamientos. Por ejemplo, un sistema de almacenamiento de energía total puede tener una o más dimensiones (por ejemplo, altura, anchura, longitud) del orden de milímetros (mm), centímetros (cm) o metros (m). Cada dimensión puede estar dentro del mismo orden de magnitud, o puede estar dentro de órdenes de magnitud variables. Una pila o serie de pilas pueden ser configuradas como un sistema de celda de combustible mediante el intercambio o el relleno del electrolito y el empaquetamiento de dichos sistemas de soporte. Por ejemplo, un sistema de celda de combustible de zinc-aire, puede incluir la adición de zinc metálico y la eliminación del óxido de zinc. Como se mencionó previamente, se pueden añadir gránulos de zinc al electrolito. El óxido de zinc o el cloruro de zinc pueden ser llevados hacia un tanque de desecho.

H. Recipiente de carga aislado y utilización de máquina HVAC

La Figura 8A muestra un ejemplo de un recipiente de carga aislado y la utilización de la máquina HVAC para un apilamiento de batería de acuerdo con una realización de la invención. Una pluralidad de módulos 800a, 800b, 800c puede ser proporcionada dentro de un alojamiento 802. Cada módulo puede tener una bandeja superior 804, una o más pilas de celdas (las cuales pueden incluir uno o más niveles/capas de celdas simples, celdas de cuádrere y/o cualquier número de celdas) 806, y una bandeja o deslizador inferior 808. Ver también la Figura 8H. Cada pila de celdas puede tener un tubo de distribución, mediante la cual el electrolito puede ser enviado o desconectado a una pila o sección dada de un apilamiento. De modo similar, las conexiones eléctricas pueden ser segregadas y desconectadas a ciertos apilamientos.

En un ejemplo, se pueden proporcionar 16 módulos 800a, 800b, 800c de 960 celdas de cuádretes. Se pueden proporcionar dos hileras, cada una teniendo ocho módulos. En diversas realizaciones de la invención, puede ser proporcionado cualquier número de módulos, incluyendo pero no limitados a uno o más, dos o más, tres o más, cuatro o más, cinco o más, seis o más, siete o más, ocho o más, nueve o más, diez o más, doce o más, quince o

más, veinte o más, treinta o más, cincuenta o más, o cien o más módulos. En algunas realizaciones, los módulos pueden estar dispuestos en una o más hileras y/o una o más columnas. En algunas realizaciones, los módulos pueden estar dispuestos en una serie. Un alojamiento 802 puede estar formado para ajustar los módulos. En algunas realizaciones, el alojamiento puede ser de aproximadamente 12,192, 13,716, 15,24 o 15,8496 m de longitud.

Un módulo puede tener cualquier dimensión. En algunas realizaciones, un módulo puede ser de aproximadamente 1,27 m por 1,11 m. En un ejemplo, un módulo puede comprender 80 o 120 o más pilas de 15 o más o menos celdas de cuádrate. No obstante, un módulo puede estar formado por cualquier número de niveles/capas en las pilas, incluyendo pero sin limitarse a 1 o más capas, 2 o más capas, 3 o más capas, 5 o más capas, 10 o más capas, 20 o más capas, 30 o más capas, 40 o más capas, 50 o más capas, 60 o más capas, 70 o más capas, 80 o más capas, 90 o más capas, 100 o más capas, 120 o más capas, 150 o más capas, o 200 o más capas. Cada capa de pilas puede incluir cualquier número de celdas simples o en cuádrate. Por ejemplo, cada nivel/capa de pilas puede incluir 1 o más, 2 o más, 3 o más, 4 o más, 5 o más, 6 o más, 7 o más, 8 o más, 9 o más, 10 o más, 12 o más, 14 o más, 16 o más, 20 o más, 25 o más, 30 o más, 36 o más, 40 o más, 50 o más o 60 o más celdas simples o celdas de cuádrate por nivel/capa.

En algunas realizaciones, un módulo puede incluir una bandeja superior 804. La bandeja superior puede estar configurada para aceptar electrolito. En algunas realizaciones, la bandeja superior puede estar configurada para distribuir el electrolito a una o más celdas. La bandeja superior puede estar en comunicación fluida con los sistemas de control del electrolito de las celdas. En algunas realizaciones, la bandeja superior puede estar en comunicación fluida con una o más celdas. La bandeja superior puede incluir una o más protuberancias. La una o más protuberancias puede proporcionar el soporte estructural para una cubierta sobre la bandeja. La bandeja superior puede incluir uno o más canales o muescas. En algunas realizaciones, la bandeja superior puede incluir uno o más orificios o vías de paso que proporcionan comunicación fluida a las capas subyacentes.

Un módulo también puede incluir una bandeja o deslizador inferior 808. En algunas realizaciones, la bandeja o deslizador inferior puede recolectar el electrolito que puede rebosar desde las pilas superiores. La bandeja o deslizador inferior puede contener el electrolito recolectado o puede transferirlo a otro sitio.

Se puede idear un diseño modular para que quepa en diversos recipientes de carga ISO de una manera optimizada. En algunas realizaciones, un alojamiento puede ser un recipiente de carga ISO. El alojamiento puede tener una longitud de aproximadamente 6,1 m, 12,2 m, 13,7 m, 14,6 m y 16,2 m. Un recipiente ISO puede tener una anchura de aproximadamente 12,4 m. En algunas realizaciones, un recipiente puede tener una altura de aproximadamente 2,9 m o 1,3 m o 2,6 m. También se puede idear un diseño modular que quepa en cualquier otro recipiente estándar, tales como recipientes de flete por vía aérea. El diseño modular puede proporcionar flexibilidad para el sistema de almacenamiento de energía para caber dentro de los recipientes o estructuras pre-existentes.

Un diseño modular puede tener la ventaja del acoplamiento del equipo de control de refrigeración y del aire existente a los recipientes aislados como una solución de HVAC completa.

El enfriamiento convencional puede conseguirse colocando adecuadamente los orificios de enfriamiento hacia la parte externa del alojamiento.

En algunas realizaciones, un sistema de batería puede incluir uno o más módulos de batería, uno o más sistemas de control del electrolito, y uno o más conjuntos de enfriamiento de aire. En algunas realizaciones, un módulo de batería puede incluir una bandeja superior, una bandeja inferior, y una o más pilas de celdas. En algunas realizaciones, una pila de celdas puede incluir una o más capas o niveles de celdas. En algunas realizaciones, uno o más niveles o capas de celdas pueden incluir una celda simple, un cuádrate de celdas, una pluralidad de celdas, o una pluralidad de cuádretes de celdas. Por ejemplo una capa puede ser estar hecha de una serie $m \times n$ de celdas o una serie $m \times n$ de cuádretes, en donde m y/o n pueden ser independientemente seleccionados de cualquier número entero mayor que o igual a 1, incluyendo pero sin limitarse a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 o más. Cada módulo puede incorporar una o más partes de un sistema de control del electrolito. En algunas realizaciones, cada cuádrate puede compartir una o más partes de un sistema de control del electrolito.

En algunas realizaciones, un módulo puede ser un módulo de 50 kW/300 kWh. En otras realizaciones, un módulo puede tener cualquier otra potencia/energía. Por ejemplo, un módulo puede proporcionar 10 kW o más, 20 kW o más, 30 kW o más, 50 kW o más, 70 kW o más, 100 kW o más, 200 kW o más, 300 kW o más, 500 kW o más, 750 kW o más, 1 MW o más, 2 MW o más, 3 MW o más, 5 MW o más, 10 MW o más, 20 MW o más, 50 MW o más, 100 MW o más, 200 MW o más, 500 MW o más, o 1000 MW o más. Un módulo puede también proporcionar 50 kWh o más, 100 kWh o más, 200 kWh o más, 250 kWh o más, 300 kWh o más, 350 kWh o más, 400 kWh o más, 500 kWh o más, 700 kWh o más, 1 MWh o más, 1,5 MWh o más, 2 MWh o más, 3 MWh o más, 5 MWh o más, 10 MWh o más, 20 MWh o más, 50 MWh o más, 100 MWh o más, 200 MWh o más, 500 MWh o más, 1000 MWh o más, 2 000 MWh o más o 5000 MWh o más.

La Figura 8B muestra las porciones inferiores de los módulos de batería de acuerdo con una realización de la invención. Las porciones inferiores pueden incluir una o más pilas 820 las cuales pueden incluir una o más capas/niveles 836 de celdas. El módulo de batería puede incluir un soporte 824 de la pila de baterías por debajo de las capas de celdas. El soporte de la pila puede soportar la pila bajo un tanque inferior 822. El tanque inferior puede estar configurado para contener el electrolito que puede fluir desde las pilas. El soporte de la pila puede estar configurado para prevenir que el electrolito haga contacto con el fondo de las pilas, tal como un electrodo en contacto con el aire en el fondo de la pila. En otras realizaciones, el soporte de pila puede permitir que el electrolito haga contacto con el fondo de la pila pero puede proporcionar el soporte para mantener el soporte de pila suspendido sobre las porciones de tanque inferior.

En algunas realizaciones, el tanque de almacenamiento de electrolito, inferior, que puede ser termoconformado, puede recibir el rebosamiento de electrolito y favorecer la circulación del electrolito dentro del sistema de batería. Por ejemplo, el tanque inferior puede dirigir el electrolito hacia un tanque de pruebas y luego hacia un tanque superior, el cual puede distribuir el electrolito hacia una o más pilas. El tanque inferior se conecta fluidamente a uno o más miembros de distribución de fluido 826 que pueden incluir tubos, canales o cualquier otro pasaje para la distribución del fluido, conocidos en la técnica.

Una pila 820 dentro de un módulo de batería puede incluir una o más capas o niveles 836. Un nivel o capa puede incluir un bastidor 830. El bastidor puede ser moldeado por inyección o formado de cualquier otra manera. En algunas realizaciones, se puede proporcionar un bastidor simple que forma parte integral por capa o nivel. En otras realizaciones se pueden proporcionar múltiples bastidores o porciones separables de bastidores por capa o nivel. En algunas realizaciones, un bastidor puede incluir una porción de un sistema de control del electrolito 832. El sistema de control del electrolito puede estar formando parte integral del bastidor. Cuando las capas de los bastidores son apiladas verticalmente, las porciones del sistema de control del electrolito pueden llegar a alinearse verticalmente y permitir que el electrolito sea distribuido a las celdas 834 dentro de las capas.

Una celda 834 puede formarse al estar rodeada por un bastidor 830 y soportada por un electrodo 828. En realizaciones preferibles, la superficie del electrodo que forma la porción inferior de la celda puede ser un electrodo metálico. Un electrolito puede fluir hacia la celda y ser soportado por el electrodo y contenido por el bastidor. Cualquier rebosamiento del electrolito puede fluir hacia el sistema de control del electrolito 832 y puede ser distribuido a una celda subyacente o puede fluir por toda la vía hacia el tanque inferior 822.

La Figura 8C muestra una pluralidad de módulos de batería en un sistema de batería. En algunas realizaciones, un sistema de batería puede incluir un alojamiento que puede incluir un piso 840 o base o una o más paredes 842 o coberturas. Como se mencionó previamente, en algunas realizaciones, un alojamiento puede ser un recipiente estándar, tal como un recipiente de transporte.

Un sistema de batería puede incluir un sistema de control del electrolito. En algunas realizaciones, un sistema de control del electrolito puede incluir uno o más tanques 844a, 844b que pueden favorecer la circulación del electrolito dentro del sistema o una reserva o suministro de agua para asegurar una mezcla homogénea del consistente cuando se produce evaporación. Estos tanques pueden facilitar la filtración del electrolito dentro del sistema o facilitar la provisión de aditivos al electrolito dentro del sistema. En algunas realizaciones, se puede utilizar una o más bombas, válvulas, o diferenciales de presión tales como una fuente de presión positiva, o una fuente de presión negativa dentro del sistema de electrolito, con lo cual se facilita la circulación de electrolito. En algunas realizaciones, el tanque puede tener una entrada y/o salida desde el sistema. La entrada y/o salida puede ser utilizada para eliminar los materiales de desecho filtrado, para proporcionar aditivos, ventilar gases o el fluido en exceso, o para proporcionar fluido fresco hacia el sistema. En algunas realizaciones, uno o más miembros de conducción de electrolito 846 pueden ser proporcionados dentro del sistema de batería. El miembro de conducción de electrolito puede ser un tubo, un canal, o cualquier otro conjunto capaz de transportar el fluido desde el tanque hacia los tanques superiores de las pilas directamente o a través de un tubo de distribución. Los miembros de conducción de electrolito pueden transferir el electrolito desde un tanque 844a, 844b hacia uno o más módulos 850. En algunas realizaciones, el electrolito puede ser transferido a una bandeja o tanque superior del módulo. En algunas realizaciones, los miembros de conducción de electrolito pueden ser utilizados para transferir el electrolito desde un módulo hacia un tanque 844a, 844b. El miembro conductor de electrolito puede transferir el electrolito desde una bandeja o tanque inferior de un módulo a un tanque 844a, 844b.

El sistema de batería puede incluir un conjunto de flujo de aire. El conjunto de flujo de aire puede provocar que el aire circule dentro del sistema de batería. En algunas realizaciones, el conjunto de flujo de aire puede provocar que el aire fluya dentro de los módulos. En algunas realizaciones, el conjunto de flujo de aire puede provocar que el aire fluya en túneles de aire entre las celdas. En algunas realizaciones, uno o más túneles de aire pueden ser proporcionados entre cada capa de una pila. En algunas realizaciones, los túneles de flujo de aire pueden estar horizontalmente orientados. En algunas realizaciones, los túneles de flujo de aire pueden ser sustancialmente orientados de manera horizontal y/o pueden tener una ligera inclinación (por ejemplo, 1 a 5 grados). Un conjunto de flujo de aire puede incluir un ventilador, una bomba, diferencial de presión tal como una fuente de presión positiva o una fuente de presión negativa, o cualquier otro conjunto que pueda provocar que el aire fluya. En algunas realizaciones, un conjunto de flujo de aire puede provocar que el aire fluya dentro de túneles de uno o más módulos.

En algunas realizaciones, el aire puede fluir entre túneles de diferentes módulos. Las celdas pueden estar configuradas de modo que los túneles de aire se puedan formar de forma continuada entre celdas adyacentes y/o módulos adyacentes. En otras realizaciones, se puede producir una interrupción en el túnel entre celdas y/o entre módulos.

5 En algunas realizaciones, el sistema de batería puede incluir también uno o más bancos inversores 848. El banco inversor puede convertir la corriente DC en corriente AC.

10 La Figura 8D muestra una vista superior de un sistema de batería que incluye una pluralidad de módulos de batería. Como se describió previamente, un alojamiento puede ser proporcionado para el sistema de batería. El alojamiento puede incluir un piso 860 y/o una cubierta o puerta 862 la cual puede incluir paredes o techo. Se pueden proporcionar uno o más tanques 864 o miembros conductores de electrolito 866 tal como un tubo. El miembro conductor de electrolito puede conectar fluidamente el tanque con uno o más módulos 870. En algunas realizaciones, cada módulo puede ser conectado directamente fluidamente al tanque a través del miembro conductor de electrolito. En algunas otras realizaciones, uno o más módulos pueden ser indirectamente conectados al tanque a través de otros módulos. En algunas realizaciones, un miembro conductor de electrolito puede ser conectado a uno o más módulos en la parte superior del módulo. El miembro conductor de electrolito puede estar configurado para proporcionar el electrolito a una bandeja superior de uno o más módulos.

20 Cualquier número de módulos 870 puede ser proporcionado dentro de un sistema de batería. Por ejemplo, uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez, once, doce, trece, catorce, quince, dieciséis, diecisiete, dieciocho, diecinueve, veinte, veintiuno, veintidós, veintitrés, veinticuatro, veinticinco, veintiséis, veintisiete, veintiocho, veintinueve, treinta, o más módulos pueden ser proporcionados dentro de un sistema de batería. En algunas realizaciones, un sistema de batería puede ser un recipiente de almacenamiento de energía de 1 MW, de 6 horas.

25 En otras realizaciones, el sistema de batería puede ser de 100 kW, 200 kW, 300 kW, 500 kW, 700 kW, 1 MW, 2 MW, 3 MW, 5 MW, 7 MW, 10 MW, 15 MW, 20 MW, 30 MW o más. En algunas realizaciones, el sistema de batería puede ser un sistema de 1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas, 5 horas, 6 horas, 7 horas, 8 horas, 9 horas, 10 horas, 11 horas, 12 horas, 13 horas, 14 horas, 15 horas o más.

30 En algunas realizaciones, para un módulo estándar, se pueden aplicar una o más de las siguientes características: el sistema puede tener características tales como 500k - 2 MW, 2-12 MWH y se prevé que el sistema podría tener un bajo costo. Tales características se proporcionan únicamente a modo de ejemplo. No se pretende limitar esta invención.

35 Los módulos pueden tener cualquier configuración dentro del sistema de batería. Por ejemplo, se puede proporcionar una o más hileras y/o columnas de módulos. En algunas realizaciones, se puede proporcionar dos hileras de 12 módulos cada una.

40 En algunas realizaciones, un miembro conductor de electrolito puede ser un tubo que puede pasar sobre cada módulo. En algunas realizaciones, el tubo puede comunicarse fluidamente con cada módulo en la parte superior del módulo. El tubo puede transferir el electrolito hacia la bandeja superior de cada módulo. En algunas realizaciones, el tubo puede pasar como un tubo recto sobre una primera hilera de módulos, que puede flexionarse y girar alrededor y pasar como un tubo recto sobre una segunda hilera de módulos. Como alternativa, el tubo puede tener cualquier otra configuración flexionada o en zigzag.

45 En algunas realizaciones, el sistema de batería puede también incluir uno o más bancos inversores 868. El banco inversor puede convertir la corriente DC a AC.

50 La Figura 8E muestra un ejemplo de un sistema de batería que incluye un conjunto de flujo de aire. Un conjunto de batería puede tener un recipiente con un extremo frontal y un extremo posterior. En algunas realizaciones, el recipiente puede estar térmicamente aislado y/o eléctricamente aislado. En algunas realizaciones, el recipiente puede ser un recipiente estándar, tales como aquellos previamente descritos, o un recipiente refrigerado. En algunas realizaciones, el recipiente puede ser de aproximadamente 13,4 m de longitud.

55 Uno o más módulos pueden estar contenidos dentro del recipiente. En algunas realizaciones, se pueden proporcionar hasta 36 módulos dentro del recipiente. Los módulos pueden estar dispuestos en el recipiente de modo que se proporcionan dos hileras de módulos, teniendo cada hilera 12 módulos. De este modo, un sistema de batería puede tener una disposición que es de 12 módulos de profundidad y 2 módulos de anchura. En algunas realizaciones, se pueden proporcionar 1800 celdas de cuádrate por módulo. Un módulo puede ser de 120 celdas de altura (por ejemplo, que tiene 120 capas o niveles) y puede tener 15 celdas de cuádrate por capa o nivel. En algunas realizaciones, un sistema de batería puede tener un total de aproximadamente 50.000 celdas de cuádrate.

60

65 La Figura 8E proporciona un ejemplo de un conjunto de flujo de aire. Un conjunto de flujo de aire puede ser proporcionado dentro de un recipiente. El piso del recipiente A puede incluir barras t, muescas, canales, protuberancias, rebordes, u otras formas. Se puede proporcionar un tubo de distribución de flujo de aire inferior B o en algunos recipientes refrigerados puede utilizarse el piso en T. En algunas realizaciones, el aire en el tubo de

distribución inferior puede fluir lateralmente. En algunas realizaciones, el aire puede fluir hacia un pasadizo central C del conjunto de flujo de aire. En algunas realizaciones, el aire puede elevarse en el pasadizo central. Se puede proporcionar uno o más túneles de aire D para uno o más módulos. El túnel de aire puede tener orientación horizontal. Los túneles de aire pueden ser proporcionados como parte de los céntrodos de las celdas. El aire puede fluir desde el pasadizo central hacia uno o más túneles de aire los cuales canalizan el aire lateralmente entre las celdas.

Desde un túnel de aire D, el aire puede fluir lateralmente hacia un pasadizo periférico E. Se pueden proporcionar uno o más pasadizos periféricos. En algunas realizaciones, se pueden proporcionar dos pasadizos periféricos E, F. El aire puede elevarse a lo largo de los pasadizos periféricos. Un pasadizo periférico puede ser proporcionado entre un módulo K y una pared I del recipiente. En algunas realizaciones, del sistema de circulación o expulsión de aire o de ventilador, se puede proporcionar un tubo de distribución de aire superior H con un alojamiento de tubo de distribución de aire superior G. El tubo de distribución de aire superior puede recibir el aire desde los pasadizos periféricos. En algunas realizaciones, un bloqueador J puede ser proporcionado para evitar que el aire se eleve desde el pasadizo central directamente hacia el tubo de distribución de aire superior. Esto puede forzar el flujo de parte del aire hacia los túneles de aire. En realizaciones alternativas, parte del aire puede elevarse desde el pasadizo central hacia el tubo de distribución superior. En algunas realizaciones, el aire puede fluir longitudinalmente a lo largo del tubo de distribución de aire superior. Por ejemplo, el aire puede fluir desde un lado del recipiente con el área de utilidad hacia el otro extremo del recipiente.

La Figura 8F proporciona una vista adicional de un conjunto de flujo de aire. Un conjunto de flujo de aire puede ser proporcionado dentro de un recipiente. El piso del recipiente A puede incluir barras en T, muescas, canales, protuberancias, rebordes u otras formas. El aire puede fluir a lo largo de los espacios proporcionados sobre el piso entre los perfiles de piso. Un pasaje de flujo de aire inferior o túnel B puede ser proporcionado. En algunas realizaciones, el aire en el pasaje inferior puede fluir lateralmente. En algunas realizaciones, el aire puede fluir hacia un pasadizo central C del conjunto de flujo de aire. En algunas realizaciones, el aire puede elevarse en el pasadizo central. Se pueden proporcionar uno o más túneles de aire D para uno o más módulos. Los túneles de aire pueden tener una orientación horizontal. Los túneles de aire pueden ser proporcionados como parte de los céntrodos de las celdas. El aire puede fluir desde el pasadizo central, hacia uno o más túneles de aire, los cuales canalizan el aire lateralmente entre las celdas.

A partir de un túnel de aire D, el aire puede fluir lateralmente hacia un pasadizo periférico E. Se puede proporcionar uno o más pasadizos periféricos. En algunas realizaciones, se pueden proporcionar dos pasadizos periféricos. El aire puede elevarse a lo largo de los pasadizos periféricos. Un pasadizo periférico puede ser proporcionado entre un módulo y una pared de recipiente I. En algunas realizaciones, se puede proporcionar un tubo de distribución de aire superior J con un alojamiento de tubo de distribución de aire superior. El tubo de distribución de aire superior puede recibir el aire desde los pasadizos periféricos. En algunas realizaciones, se puede proporcionar un bloqueador H para evitar que el aire se eleve desde el pasadizo central directamente hacia el tubo de distribución de aire superior. Esto puede forzar el flujo de parte del aire hacia los túneles de aire. En realizaciones alternativas, parte del aire puede elevarse desde el pasadizo central hacia el tubo de distribución superior. En algunas realizaciones, el aire puede fluir longitudinalmente a lo largo del tubo de distribución de aire superior. Por ejemplo, el aire puede fluir desde un lado del recipiente con el área de utilidad hacia el otro extremo del recipiente.

Un tanque de suministro de electrolito superior G puede proporcionarse como parte de un módulo. Un tanque de recepción de electrolito inferior F, puede también proporcionarse como parte del módulo. En algunas realizaciones, el recipiente I puede descansar sobre una superficie K.

En algunas realizaciones, el aire de suministro puede ser aire proporcionado a través del piso y el tubo de distribución inferior. El aire de suministro puede después elevarse a través del pasadizo central y fluir a través de los túneles de aire. El aire de retorno puede elevarse a través de los pasadizos periféricos y fluir a través del tubo de distribución superior. En realizaciones alternativas de la invención, el aire puede fluir en otras direcciones (por ejemplo, puede ser suministrado desde el tubo de distribución superior y puede fluir a través de los túneles de aire en direcciones opuestas).

La Figura 8G muestra un ejemplo alternativo de una configuración de flujo de aire. En algunas realizaciones, el aire puede fluir longitudinalmente a lo largo del recipiente y no necesita ser dividido lateralmente. El aire puede o no ser circulado nuevamente longitudinalmente a lo largo del recipiente.

En algunas realizaciones, los módulos pueden estar colocados sobre el piso del recipiente. En algunas realizaciones, el piso del recipiente puede tener una barra en forma de T en el piso. En algunas realizaciones, el piso puede tener una o más muescas, canales, ranuras, protuberancias, o rebordes, que pueden soportar los módulos al tiempo que proporcionan espacio debajo de los módulos. En algunas realizaciones, el aire puede fluir dentro del espacio debajo de los módulos. Esto puede facilitar la regulación de la temperatura.

En algunas realizaciones, se puede proporcionar un área de utilidad dentro del recipiente y adyacente a los módulos. Por ejemplo, los módulos pueden estar colocados dentro de un recipiente para proporcionar un área de utilidad de

1,82 m por 2,1 m. En algunas realizaciones, un usuario puede ser capaz de acceder al área de utilidad. El usuario puede ser capaz de entrar al recipiente en el área de utilidad. En algunas realizaciones, el área de utilidad puede ser proporcionada en el extremo posterior del recipiente.

En algunas realizaciones, una cámara de entrada de aire puede ser proporcionada dentro de un recipiente. La cámara de entrada de aire puede sobresalir desde una pared del recipiente en el extremo frontal. La cámara de entrada de aire puede ser curvada y puede encontrarse con un módulo aproximadamente a mitad de camino. En algunas realizaciones, un suministro de aire puede ser proporcionado en una porción de la cámara de entrada de aire y en la otra porción de la cámara puede existir una entrada de aire. Por ejemplo, un suministro de aire puede ser proporcionado en el lado inferior de la cámara de entrada de aire y una entrada de aire puede ser proporcionada en una porción superior de la cámara de entrada de aire, o viceversa. En algunas realizaciones, el suministro de aire puede incluir aire tratado frío. El suministro de aire puede fluir en una primera dirección horizontal a través de los módulos proporcionados sobre el lado de suministro de la cámara de entrada de aire. Por ejemplo, si el suministro de aire es proporcionado sobre el lado inferior de la cámara de entrada de aire, el aire puede fluir en la primera dirección horizontalmente a través de la mitad inferior de los módulos. El aire puede fluir a través de uno o más túneles de aire de los módulos.

Cuando el aire llega al área de utilidad en el otro extremo del recipiente, el aire puede viajar hacia la otra porción de los módulos. Por ejemplo, el aire puede elevarse hacia la mitad superior de los módulos y fluir en una segunda dirección nuevamente hacia la parte superior de la cámara de entrada de aire. En algunas realizaciones, la segunda dirección puede ser horizontal y/o puede ser opuesta a la primera dirección. El aire puede llegar a la entrada de aire de retorno en la porción superior de la cámara de entrada de aire. La cámara de entrada de aire puede ser proporcionada en un extremo frontal del recipiente. Como alternativa, el aire no necesita circular hacia atrás y puede ser aceptado por una entrada en el lado del área de utilidad del recipiente. El lado del área de utilidad del recipiente puede o no proporcionar un segundo suministro de aire que puede fluir hacia atrás hacia el primer suministro de aire. Una unidad portadora puede también ser proporcionada en el extremo frontal del recipiente. La unidad portadora puede aceptar la entrada de aire y puede enfriarlo, puede variar y/o mantener la temperatura del aire, puede filtrar el aire y/o puede variar o mantener la composición del aire.

XIII. Balance de las configuraciones de planta

A. Sistemas de circulación y tratamiento del electrolito

Como se describió previamente, y se mostró en la Figura 4A, se puede proporcionar un sistema de circulación y tratamiento del electrolito que consiste en varios componentes. En algunas realizaciones, puede ser proporcionado un balance separado de planta (sistema de control del aire y agua/electrolitos). El sistema de circulación y tratamiento del electrolito puede incluir uno o más de los siguientes:

- a) Un dispositivo para desionizar y/o filtrar cualquier agua antes de que entre al sistema.
- b) Un tanque químico para introducir y mezclar diversas sales y otras sustancias químicas con el agua desionizada. Esto puede formar una porción de electrolito.
- c) Un tanque o serie de tanques que mide y trata el electrolito de la batería.
- d) Una bomba o serie de bombas que distribuye el electrolito a todo lo largo del sistema de batería.
- e) Diversos sensores que miden y monitorizan el volumen total del electrolito, la temperatura, los niveles de pH y otras medidas del funcionamiento del sistema.
- f) Líneas de suministro y retorno que distribuyen el electrolito líquido hacia y desde la batería.
- g) Diversos sensores y válvulas para controlar el flujo del electrolito líquido y para controlar las conexiones eléctricas desde una caja de control.

La Figura 8H proporciona un ejemplo de un sistema de batería dentro de un recipiente. Pueden proporcionarse uno o más tanques (por ejemplo, tanque de tratamiento/retención, tanque de electrolito) y pueden ser conectados a uno o más módulos a través de conectores de fluido y válvulas. Por ejemplo, el electrolito puede ser proporcionado a través de un tubo de distribución y luego ser individualmente dividido en conectores de fluido separados que transfieren el electrolito a cada uno de los módulos dentro del sistema. Por ejemplo, cada tanque superior de un módulo dentro del sistema puede estar en comunicación fluida con el tubo de distribución y puede recibir fluido desde ésta. En algunas realizaciones, se puede proporcionar una o más interfaz de usuario.

En algunas realizaciones, se puede proporcionar una división hermética al aire entre los módulos y el resto del recipiente. Por ejemplo, se puede proporcionar un área de servicio o de utilidad de modo que pueda tener acceso un operador u otro usuario. Por ejemplo, se puede proporcionar un pasadizo de servicio donde puede entrar un operador u otro usuario. En algunas realizaciones, el área de servicio o de utilidad puede incluir los tanques, la interfaz de usuario, o los controles electrónicos. En un ejemplo, la división hermética al aire puede separar el área de servicio o de utilidad de los módulos.

B. Sistemas de circulación y acondicionamiento de aire

La Figura 8A muestra un ejemplo de un recipiente de carga aislado y la utilización de la máquina HVAC de acuerdo con una realización de la invención. Un sistema de almacenamiento de energía puede incluir un sistema de circulación y acondicionamiento de aire que consiste en varios componentes. La Figura 8E proporciona un ejemplo de un sistema de circulación de aire.

Se puede proporcionar una serie de cámaras de entrada de flujo de aire para controlar y distribuir el flujo de aire uniformemente entre las celdas. El enfriamiento por aire forzado puede ser más efectivo que la conexión, especialmente cuando se acopla con buenos disipadores térmicos internos y diseños de alojamiento del estilo de cámara de entrada de aire. El aire caliente puede ser retirado de los recintos del equipo por ventiladores o sopladores los cuales pueden también extraer el aire más frío hacia el recinto a través de las ventilaciones. Dependiendo de los requisitos de enfriamiento, se puede mover a través del recinto volúmenes bajos a altos de aire.

En algunas realizaciones, pueden proporcionarse uno o más sensores de temperatura. En función de la temperatura detectada por el sensor de temperatura, los ventiladores o sopladores pueden variarse y/o mantenerse para controlar la velocidad del flujo de aire. Se puede proporcionar un sistema de ventilador, el cual fuerza el aire a través de la batería.

El sistema puede incluir un sistema de procesamiento y filtración de aire fresco para introducir oxígeno, mientras que filtra los contaminantes no deseados. En algunas realizaciones, puede ser deseable tener un contenido más alto de oxígeno que el aire ambiental.

Se puede proporcionar un sistema HVAC, el cual mide y controla la temperatura del aire dentro del alojamiento de la batería.

El sistema puede incluir también un sistema de control de la humedad que humidifica o deshumidifica el aire dentro el alojamiento de la batería. Se pueden proporcionar uno o más sensores de humedad. El sistema de control de humedad puede variar y/o mantener la humedad del aire en función de las mediciones provenientes de los sensores de humedad.

En algunas realizaciones, se puede proporcionar una serie de sensores que se comunican con otros diversos sistemas.

C. Conectividad eléctrica y control

Se puede proporcionar un sistema que facilite el flujo de energía dentro de la batería y distribuya la energía entre la batería y la red eléctrica u otra fuente de energía. En algunas realizaciones, el sistema eléctrico puede determinar si se proporciona o no un flujo de energía entre la batería y la red eléctrica u otra fuente de energía o disipador. El sistema eléctrico puede determinar la dirección y/o la cantidad de flujo de energía entre la batería y la fuente de energía o el disipador.

D. Sistemas de medición y de control

Un sistema de medición centralizado puede estar comprendido por diversos sensores que están conectados a un sistema de control informatizado. En algunas realizaciones, el sistema de control informatizado puede incluir uno o más procesadores y memoria. El sistema de control informatizado puede recoger las mediciones obtenidas de los diversos sensores. El sistema de control informatizado puede realizar uno o más cálculos basándose en las mediciones. Se puede implementar cualquier algoritmo, cálculo u otras etapas usando medios tangibles legibles por ordenador, los cuales pueden incluir instrucciones lógicas, de código, para realizar tales etapas. Tales medios legibles por ordenador pueden ser almacenados en la memoria. Uno o más procesadores pueden acceder a tal memoria e implementar las etapas en ésta.

Un sistema de control informatizado puede estar conectado a otros diversos sistemas mecánicos. En algunas realizaciones, el sistema de control informatizado puede instruir a uno o más sistemas mecánicos a realizar una acción. Por ejemplo, el sistema de control informatizado puede instruir a una bomba a bombear un mayor volumen de electrolito hacia una bandeja superior. El sistema de control informatizado puede instruir a una o más válvulas, las cuales pueden efectuar la distribución del electrolito entre la pluralidad de módulos. En otro ejemplo más, el sistema de control informatizado puede provocar que un ventilador sople a una velocidad más lenta. En algunas realizaciones, el sistema de control informatizado puede emitir una o más instrucciones en función de las mediciones recibidas desde uno o más sensores. Se puede proporcionar cualquier instrucción por un controlador mediante una conexión alámbrica o inalámbrica.

Un sistema de control informatizado puede estar conectado a un teléfono y/o a una red de comunicaciones celulares. En algunas realizaciones, el sistema de control informatizado puede incluir un dispositivo de procesamiento, tal como un ordenador. Cualquier descripción de un dispositivo de procesamiento, o cualquier tipo

específico de dispositivo de procesamiento puede incluir, pero no se limita a, un ordenador personal, un ordenador servidor o un ordenador portátil; asistentes digitales personales (PDA) tales como un dispositivo basado en Palm o un dispositivo Windows; teléfonos tales como teléfonos móviles o teléfonos portátiles indicadores de localización (tales como GPS); un dispositivo de itinerancia, tales como un dispositivo de itinerancia conectado a la red; un dispositivo inalámbrico tal como un dispositivo de correo electrónico inalámbrico u otro dispositivo capaz de comunicarse inalámbricamente con una red de ordenadores o cualquier otro tipo de dispositivo en red que pueda comunicarse sobre una red y manejar las transacciones electrónicas. En algunas realizaciones, el sistema de control informatizado puede incluir múltiples dispositivos. En algunos casos, el sistema de control informatizado puede incluir una arquitectura de cliente-servidor. En algunas realizaciones, los dispositivos de procesamiento pueden ser especialmente programados para realizar una o más etapas o cálculos o realizar cualquier algoritmo. Un sistema de control informatizado puede comunicarse sobre cualquier red, incluyendo pero sin limitarse a, redes de comunicación celular, otras redes telefónicas, una red de área local (LAN), o una red de área ancha (tal como la Internet). Se puede proporcionar cualquier comunicación a través de una conexión alámbrica y/o una conexión inalámbrica.

En algunas realizaciones, un usuario puede interactuar con el sistema de control informatizado. El usuario puede estar alejado del sistema de control informatizado y puede comunicarse con el sistema de control informatizado a través de una red. En una alternativa, el usuario puede estar conectado localmente a una interfaz de usuario del sistema de control informatizado.

E. Instalación ambiental y configuraciones de alojamiento

En general, las baterías modulares y sus sistemas no están limitados por tamaño, volumen o escala. Armarios industriales comunes, contenedores, edificios y otras estructuras pueden estar configurados para alojar la batería y sus sistemas.

La batería y sus sistemas de soporte pueden estar configurados para configuraciones móviles y estacionarias. Por ejemplo, la batería y sus sistemas de soporte podrían ser proporcionados en edificios, contenedores de transporte, buques y automóviles, por ejemplo.

XIV. Configuración de celda de combustible

De acuerdo con algunas realizaciones de la invención, el sistema de almacenamiento de energía descrito en otro sitio, puede ser utilizado en una configuración de celda de combustible. En una configuración de celda de combustible, cada celda puede estar soportada por válvulas de entrada de suministro y de salida de drenaje, para la transferencia o la transfusión de electrolito. En algunas realizaciones, éste puede utilizar el sistema de transferencia de electrolito de una batería de flujo basada en la gravedad. Por ejemplo, una entrada de suministro puede ser proporcionada por encima de una celda y una salida de drenaje puede ser proporcionada por debajo de la celda. En otras realizaciones, los grupos de celdas (tales como cuádretes o capas) pueden estar soportados por una entrada de suministro y salida de drenaje.

Una configuración de celda de combustible puede proporcionar mecanismos que retiran el electrolito agotado y añaden electrolito fresco a través de un orificio de transferencia o transfusión remota y conveniente.

XV. Adopción por el mercado y escenarios de adaptación

Un sistema de almacenamiento de energía, el cual puede incluir las realizaciones descritas en otro sitio de la presente memoria, puede utilizarse ventajosamente con generadores de energía verde. Los ejemplos de generadores de energía verde pueden incluir granjas eólicas, granjas solares o granjas de mareas. También se puede utilizar un sistema de almacenamiento de energía con generadores de energía tradicionales, tales como los generadores de vapor por combustible fósil o generadores nucleares. En algunas realizaciones, un sistema de almacenamiento de energía puede almacenar energía a partir de un generador. En otras realizaciones, éste puede ser capaz de suplementar o de desplazar la energía producida por un generador.

Un sistema de almacenamiento de energía puede ser utilizado en la distribución de energía. Por ejemplo, éste puede ser utilizado con redes eléctricas regionales, redes eléctricas locales, almacenamiento remoto y almacenamiento móvil.

Un sistema de almacenamiento de energía también puede tener aplicaciones en el almacenamiento, control y respaldo de la energía. Por ejemplo, el almacenamiento de energía puede ser utilizado para aplicaciones gubernamentales y militares, aplicaciones comerciales e industriales, aplicaciones comunitarias e institucionales, aplicaciones residenciales y personales (celda de combustible o batería). En algunas realizaciones, la energía en exceso puede ser almacenada en un sistema de almacenamiento de energía y utilizada cuando sea necesario. El sistema de almacenamiento de energía puede ser de energía densa para ser localizado en subestaciones suburbanas o en sótanos urbanos.

Se pueden proporcionar al sistema de almacenamiento de energía aplicaciones para el transporte. Por ejemplo, el sistema de almacenamiento de energía puede ser utilizado como fuente de energía para locomotoras y trenes. El sistema de almacenamiento de energía puede ser utilizado también para el transporte de carga (en tierra o por agua). El sistema de almacenamiento de energía también puede ser utilizado para el tránsito y transporte colectivo. Por ejemplo, el sistema de almacenamiento de energía puede ser proporcionado como una celda o una batería de combustible en vehículos de transporte colectivo. De manera similar, el sistema de almacenamiento de energía puede tener aplicaciones automovilísticas y puede ser proporcionado como una celda o una batería de combustible para un vehículo automotriz. Preferiblemente, el sistema de almacenamiento de energía en un vehículo puede ser recargable.

XVI. El diseño de celda piramidal de cuatro lados aplanado compensa el cambio en los volúmenes del electrolito

En las celdas de zinc-aire recargables, los volúmenes de electrolito generalmente no permanecen constantes.

Durante la descarga de la celda, a medida que el zinc metálico (con densidad relativamente alta) es convertido en especies de zinc de menor densidad, los volúmenes de electrolito pueden incrementarse. Durante la carga de la celda, ocurre la reacción inversa y los volúmenes de electrolito pueden disminuir. Los volúmenes de electrolito pueden también disminuir debido a la evaporación del agua.

Estos cambios en los volúmenes de electrolito pueden afectar de manera adversa al funcionamiento de la celda. Si los volúmenes de electrolito se vuelven demasiado bajos, puede existir insuficiente electrolito conductor entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire. Esto puede provocar un incremento en la resistencia de la celda lo cual a su vez podría afectar de manera adversa al funcionamiento de la celda. De manera similar, si los volúmenes de electrolito aumentan demasiado, el electrolito en exceso puede ser forzado dentro de los poros del electrodo en contacto con el aire. El electrolito que penetra y que inunda los poros del electrodo en contacto con el aire evita que el oxígeno gaseoso se difunda fácilmente (y que se reduzca electroquímicamente) dentro de los poros. Adicionalmente, el aumento de volumen del electrolito aplica presión sobre el electrodo en contacto con el aire y podría provocar deterioro mecánico del electrodo. Esto provoca que el funcionamiento de la celda se deteriore.

El control de estos volúmenes de electrolito constantemente cambiantes en una pila de baterías llena en funcionamiento se puede lograr gracias a que tiene un mecanismo de retroalimentación que puede compensar automáticamente los cambios en los volúmenes de electrolito. Cuando se necesita electrolito adicional por parte de las celdas (por ejemplo, durante la carga de la celda cuando los niveles de electrolito disminuyen), el electrolito puede gotear lentamente desde un depósito hacia las celdas individuales. Durante la descarga de la celda, a medida que se expanden los volúmenes de electrolito, el electrolito en exceso dentro de las celdas puede ser desviado a través de un orificio de rebose a un depósito para el almacenamiento.

Las realizaciones previamente descritas pueden incluir un diseño horizontal, de cuatro celdas que incorpora un orificio de llenado y un orificio de salida localizados en la unión donde se encuentran cuatro celdas colocadas horizontalmente. Este orificio de llenado/salida hueco puede permitir que el electrolito gotee dentro y fuera de las celdas individuales, según sea necesario. A medida que varios de estos conjuntos de cuatro celdas son apilados uno sobre la parte superior del otro, el orificio de llenado/salida del conjunto superior de cuatro celdas puede ser colocado exactamente por encima del conjunto inferior de cuatro celdas. De esta manera, varios conjuntos de cuatro celdas apilados verticalmente pueden compartir un orificio de llenado/salida común que está conectado a un depósito común.

Otro diseño horizontal de cuatro celdas puede ser proporcionado de acuerdo con otra realización de la invención. El diseño horizontal puede implicar el ensamblaje de un conjunto de cuatro celdas de modo que cada celda en este conjunto esté ligeramente en pendiente (inclinado) hacia arriba (sobre un lado únicamente) hacia el orificio de llenado/salida. Esto puede compensar físicamente el desprendimiento de gas al permitir que el gas escape más fácilmente.

La Figura 10 ilustra la vista superior (mirando hacia abajo) sobre cuatro celdas (Celda 1, Celda 2, Celda 3, Celda 4) en un conjunto horizontal. Las celdas pueden estar colocadas de modo que compartan un orificio de llenado y salida común (indicado por 0). La esquina de cada celda individual está ligeramente inclinada hacia arriba hacia el 0. De este modo, la esquina de cada celda individual más alejada de 0 puede estar inclinada hacia abajo.

Otra manera más de visualizar este diseño podría ser imaginar cuatro celdas individuales colocadas como una pirámide de cuatro lados (la parte superior de la pirámide podría ser el punto donde las cuatro celdas se reúnen), pero en vez de una forma inclinada hacia arriba como en una pirámide típica, esta pirámide está aplanada hasta que los ángulos inclinados están únicamente a 1-5 grados de la horizontal. Este ángulo de inclinación de cada celda individual en el conjunto de cuatro celdas puede tener cualquier valor, incluyendo, pero sin limitarse a, 0,25 grados o menos, 0,5 grados o menos, 0,75 grados o menos, 1 grado o menos, 2 grados o menos, 3 grados o menos, 4 grados o menos, 5 grados o menos, 6 grados o menos, 7 grados o menos, 10 grados o menos. Preferiblemente, cada celda puede estar inclinada en el mismo ángulo, mientras que en otras realizaciones, las celdas individuales

pueden estar inclinadas en diversos ángulos. Este diseño de pirámide aplanada de cuatro lados está destinado a ayudar en el control del electrolito y al desprendimiento de gas durante los ciclos de descarga/carga.

Esto se muestra en la lista lateral de la Figura 11B. Aquí, cada una de las celdas 1150a, 1150b, 1150c en un conjunto de apilamiento puede estar ligeramente inclinada hacia arriba desde la horizontal hacia el orificio de llenado. En algunas realizaciones, se puede proporcionar una inclinación de aproximadamente 1,5 grados. Un tanque de agua superior 1152 puede tener uno o más tubos de drenaje 1154. Los tubos de drenaje pueden permitir que una cantidad controlada de electrolito fluya desde el tanque de agua superior hacia las celdas situadas por debajo. En algunas realizaciones, pueden proporcionarse tubos de drenaje de 1,9 cm de diámetro interno.

El diseño puede incluir uno o más espaciadores 1156 dentro de un tubo de distribución 1158. Este tubo de distribución puede proporcionar un espacio vacío entre el tanque de agua superior y las celdas subyacentes. En algunas realizaciones, un espaciador puede ayudar a sustentar el espacio entre el tanque de agua superior y las celdas individuales. En algunas realizaciones, el espaciador puede proporcionar soporte entre las celdas y el tanque de agua superior.

Uno o más perfiles de control de flujo 1166 pueden controlar la velocidad de flujo del electrolito que es proporcionado desde un tanque de agua superior hacia las celdas subyacentes. En algunas realizaciones, el perfil de control de flujo puede sobresalir o puede estar verticalmente alineado. El perfil de control de flujo puede descomponer el electrolito en pequeñas gotas. En algunas realizaciones, el perfil de control de flujo puede evitar que se forme una conexión eléctrica entre el electrolito y el tanque de agua superior y el electrolito en cualquier celda subyacente individual. Una gota proveniente del perfil de control de flujo puede ser atrapada por una celda subyacente. En algunas realizaciones, las celdas subyacentes pueden tener un orificio con una porción de rebose. Los perfiles de control de flujo pueden estar alineados verticalmente sobre la porción de rebose. Los orificios de las celdas alineadas verticalmente también pueden estar alineados. En algunas realizaciones, la gota puede fluir hacia el conjunto de electrolito 1160 de la celda. El electrolito proveniente de una celda superior puede fluir hacia una celda inferior. En algunas realizaciones, cada celda puede tener un perfil de control de flujo de celda 1164 que puede controlar también el flujo del electrolito que es proporcionado a las celdas subyacentes. El perfil de control de flujo de la celda puede descomponer el electrolito en gotas y evitar que se forme una conexión eléctrica entre el electrolito y la celda y el electrolito en la celda subyacente. En algunas realizaciones, los perfiles de control de flujo pueden estar en alineación vertical sustancial con los perfiles de control de flujo de las celdas situadas por arriba y/o por debajo. Como alternativa, éstos pueden tener una alineación escalonada o de otro tipo. Entre celdas se pueden proporcionar una o más vías de aire 1162.

Como se ha descrito previamente, las celdas individuales pueden estar inclinadas, de modo que la porción de una celda que recibe electrolito puede estar inclinada hacia arriba. El electrolito puede fluir desde la porción de la celda que recibe el electrolito hacia el otro extremo de la celda.

Una orientación de celda ligeramente inclinada tiene varias ventajas distintas cuando las celdas son ensambladas en un apilamiento. Una primera ventaja es que todavía se mantiene una resistencia de celda constante y reproducible, entre el electrodo metálico y el electrodo en contacto con el aire. Esto ayuda a mantener la resistencia del electrolito bajo un control estrecho.

Una segunda ventaja implica el control de la formación de burbujas de gas. Durante los ciclos de carga de la celda, a medida que se introduce agua, se generan necesariamente burbujas de oxígeno gaseoso. Este diseño de electrodo inclinado puede permitir que estas burbujas de gas generadas migren fácilmente hacia la porción superior del electrodo, cerca de la esquina de electrodo donde éstas pueden ser eliminadas de forma segura. Al conseguir que las burbujas de gas migren fácilmente hacia un lado se elimina un posible problema de aumento de la resistencia del electrolito debido a las burbujas de gas atrapadas en el electrolito. Un diseño inclinado puede ser ligeramente angulado para permitir el escape de gas y facilitar el flujo de la suspensión en una configuración de batería de flujo.

Una tercera ventaja que es que durante los ciclos de carga (cuando el electrolito es añadido desde el depósito hacia cada celda individual), un diseño de celda inclinada permite que el electrolito añadido entre fácilmente y llene cada celda individual.

El ángulo de inclinación para cada celda no necesita ser grande. Es evidente que si los ángulos de inclinación de las celdas individuales fueran demasiado grandes, cualquier electrolito añadido podría fluir hacia el fondo de la celda e inundar la porción inferior de los electrodos en contacto con el aire.

Un ángulo de inclinación preferible puede estar dentro del intervalo únicamente de 1-5 grados respecto a la horizontal. Esto puede ser lo suficientemente bajo como para que el electrolito sustancialmente no se recoja en el fondo de cada celda sino que cualquier burbuja de gas generada será desviada y elevada hacia la abertura superior del conjunto y salir fácilmente.

La Figura 11A muestra una vista superior de un sistema de almacenamiento de energía de acuerdo con una realización de esta invención. En algunas realizaciones, el sistema de almacenamiento de energía puede funcionar

- como una celda de flujo directo. En otra alternativa, no es necesario que funcione como una celda de flujo directo. Un tanque de agua superior puede tener un piso 1100. Se puede proporcionar un tubo de drenaje 1102, lo que permite que el electrolito fluya hacia una o más celdas situadas por debajo. En algunas realizaciones, se puede proporcionar uno o más perfiles de control de flujo 1104 para controlar la velocidad de flujo del electrolito que pasa a las celdas subyacentes. En algunas realizaciones, el perfil de control de flujo puede descomponer el electrolito en gotas pequeñas. En algunas realizaciones, se puede proporcionar un perfil de control de flujo para cada celda subyacente. Por ejemplo, si cuatro celdas horizontalmente orientadas (formando un cuádrate plano) están compartiendo un sistema de control del electrolito común, se pueden proporcionar cuatro perfiles de control de flujo. Cada perfil de control de flujo puede sobresalir sobre su propia celda correspondiente. Se puede proporcionar cualquier número de perfiles de control de flujo, los cuales pueden o no corresponder al número de celdas subyacentes en la capa directamente situada por debajo. Por ejemplo, se puede proporcionar uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez, o más perfiles de control de flujo.
- Una celda de cuádrate también puede tener una porción central que puede estar inclinada hacia abajo hacia una celda. Cualquier electrolito que pueda caer sobre la porción central puede fluir hacia abajo y hacia una celda subyacente. En algunas realizaciones, la parte central puede ser moldeada por inyección.

XVI. Ejemplo

- En un ejemplo, se puede haber proporcionado una celda de prueba. La Figura 13 muestra un ejemplo del voltaje de la celda a lo largo del tiempo de acuerdo con una realización de la invención. Se proporcionó un tiempo de prueba de 350.000 segundos para demostrar que este sistema funciona como se describe.
- Con la primera celda de prueba se obtuvo un intervalo de voltaje estable. No existió degradación física en la primera versión de la celda. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 13, el voltaje permaneció relativamente estable durante 350.000 segundos. Durante la mayor parte del tiempo, el voltaje fue cíclico entre 0,9 y 2,1 voltios.

REIVINDICACIONES

1. Una celda anódica metálica recargable eléctricamente que comprende:

- 5 un electrodo metálico **(102, 202)**;
 un electrodo en contacto con el aire **(104, 204)** que comprende al menos un colector de corriente que tiene una
 capa externa resistente a la corrosión que comprende carburo de titanio, una capa interna conductora que
 comprende titanio y una membrana hidrófoba permeable al aire;
 10 un electrolito acuoso **(106, 206)** situado entre el electrodo metálico **(102, 202)** y el electrodo en contacto con el
 aire **(104, 204)**; y en donde el electrodo metálico **(102, 202)** entra directamente en contacto con el electrolito
 acuoso **(106, 206)** y sin un material de conducción iónica y eléctricamente aislante entre el electrodo en contacto
 con el aire **(104, 204)** y el electrolito acuoso **(106, 206)**,
caracterizada por que
 15 un bastidor **(100, 200)** soporta tanto el electrodo metálico **(102, 202)** como el electrodo en contacto con el aire de
 modo que el electrodo metálico **(102, 202)** y el electrodo en contacto con el aire **(104, 204)** están situados a una
 distancia fija entre sí para definir un espacio en el cual está contenido el electrolito acuoso **(106, 206)**,
 comprendiendo el bastidor un sistema de control del electrolito integralmente formado en el bastidor **(100, 200)**,
 comprendiendo el sistema de control del electrolito:
- 20 un orificio de drenaje o de llenado (J);
 un reborde de rebose (L) configurado para capturar y contener el electrolito acuoso **(106, 206)** dentro de la
 celda cuando el electrolito acuoso **(106, 206)** rebosa de uno de un tanque de electrolito superior (H) o de una
 celda superpuesta verticalmente apilada sobre el electrodo en contacto con el aire **(104, 204)** de la celda,
- 25 en donde un rebosamiento del electrolito acuoso **(106, 206)** dentro de la celda fluye sobre el reborde de rebose
 (L) y entra dentro del orificio de drenaje o de llenado (J), permitiendo al orificio de drenaje o de llenado (J) que el
 rebosamiento del electrolito acuoso **(106, 206)** gotee hacia uno de un tanque de captura de electrolito o una
 celda subyacente apilada verticalmente debajo del electrodo metálico **(102, 202)** de la celda.

- 30 2. La celda de la reivindicación 1, en la que el electrodo en contacto con el aire y el electrodo metálico están
 conectados en una configuración bipolar.

3. La celda de la reivindicación 1, en la que el bastidor está hecho al menos parcialmente de un material polimérico o
 de plástico.

- 35 4. La celda de la reivindicación 1, en la que el electrodo en contacto con el aire está en una orientación horizontal y
 está situado por encima del electrodo metálico.

- 40 5. La celda de la reivindicación 1, en la que el electrolito es un electrolito a base de cloruro acuoso que tiene un pH
 en el intervalo de 3 a 10.

6. La celda de la reivindicación 1, en la que el electrolito comprende un aditivo que incluye una o más de las
 siguientes sales de cloruro con alto sobrepotencial de hidrógeno: cloruro de estaño, cloruro de plomo,
 mercuriocloruro, cloruro de cadmio, cloruro de indio o cloruro de bismuto.

- 45 7. Un conjunto de batería secundario que comprende:

una primera celda que tiene

- 50 un primer electrodo metálico **(102, 202)**,
 un primer electrodo en contacto con el aire **(104, 204)** que comprende al menos un colector de corriente que
 tiene una capa externa resistente a la corrosión que comprende carburo de titanio, una capa interna
 conductora que comprende titanio y una membrana hidrófoba permeable al aire,
 electrolito **(106, 206)** entre ellos, y
 55 un primer bastidor **(100, 200)** que soporta tanto el primer electrodo metálico **(102, 204)** como el primer
 electrodo en contacto con el aire **(104, 204)** a una distancia fija entre sí para definir un primer espacio en el
 que está contenido el electrolito, incluyendo el primer bastidor **(100, 200)** un primer labio de rebose (L)
 configurado para mantener un nivel constante del electrolito **(106, 206)** dentro de la primera celda;

- 60 una segunda celda que tiene

- un segundo electrodo metálico **(102, 202)**,
 un segundo electrodo en contacto con el aire **(104, 204)** que comprende al menos un colector de corriente
 que tiene una capa externa resistente a la corrosión que comprende carburo de titanio, una capa interna
 conductora que comprende titanio y una membrana hidrófoba permeable al aire, y
 65 un segundo bastidor **(100, 200)** que soporta tanto el segundo electrodo metálico **(102, 202)** como el segundo

electrodo en contacto con el aire **(104, 204)** a una distancia fija entre sí para definir un segundo espacio entre ellos, incluyendo el segundo bastidor **(100, 200)** un segundo labio de rebose (L) configurado para capturar el rebosamiento del electrolito **(106, 206)** que fluye sobre el primer labio de rebose (L) y contener el electrolito capturado **(106, 206)** dentro del segundo espacio,

en donde el electrodo metálico **(102, 202)** de la primera celda entra en contacto con el electrodo que entra en contacto con el aire **(104, 204)** de la segunda celda de modo que se forma un túnel de aire **(108, 208)** entre el electrodo metálico **(102, 202)** de la primera celda y el electrodo en contacto con el aire **(104, 204)** de la segunda celda, y en donde tanto el electrodo metálico **(102, 202)** como el electrodo en contacto con el aire **(104, 204)** de las celdas primera y segunda están alojados en una orientación sustancialmente horizontal.

8. El conjunto de batería de la reivindicación 7, en el que el electrodo metálico de la primera celda entra en contacto con el electrodo en contacto con el aire de una segunda celda mediante un engarce mecánico alrededor de los bordes del electrodo en contacto con el aire de la primera celda, formando así un cátrodo.

9. El conjunto de batería de la reivindicación 7, en el que el cátrodo proporciona una conexión en serie entre la primera celda y la segunda celda.

10. El conjunto de batería de la reivindicación 7, en el que el gas fluye en una dirección horizontal dentro del túnel de aire.

11. El conjunto de batería de la reivindicación 7, que comprende además:

una tercera celda que tiene

un electrodo metálico,
un electrodo en contacto con el aire que comprende al menos un colector de corriente que tiene una capa externa resistente a la corrosión que comprende carburo de titanio, una capa interna conductora que comprende titanio y una membrana hidrófoba permeable al aire, y
electrolito entre ellos; y

una cuarta celda que tiene

un electrodo metálico,
un electrodo en contacto con el aire que comprende al menos un colector de corriente que tiene una capa externa resistente a la corrosión que comprende carburo de titanio, una capa interna conductora que comprende titanio y una membrana hidrófoba permeable al aire, y
electrolito entre ellos,

en donde el electrodo metálico de la tercera celda se engarza mecánicamente alrededor del borde del electrodo en contacto con el aire de la cuarta celda, de modo que se forma un túnel de aire entre el electrodo metálico de la tercera celda y el electrodo en contacto con el aire de la cuarta celda, formando así un segundo cátrodo, y en donde el segundo cátrodo está en contacto eléctrico con el primer cátrodo, proporcionando así la conexión eléctrica entre el primer cátrodo y el segundo cátrodo.

12. El conjunto de batería de la reivindicación 7, que comprende además una bandeja de recogida de electrolito líquido situada por debajo de la segunda celda.

13. El conjunto de batería de la reivindicación 7, que comprende además un conjunto de suministro de electrolito impulsado por gravedad que proporciona electrolito a la primera y a la segunda celdas.

14. El conjunto de batería de la reivindicación 13, en el que la primera y la segunda celdas están orientadas horizontalmente e inclinadas hacia arriba cerca del conjunto de suministro de electrolito en un ángulo de 1 a 5 grados respecto a la horizontal.

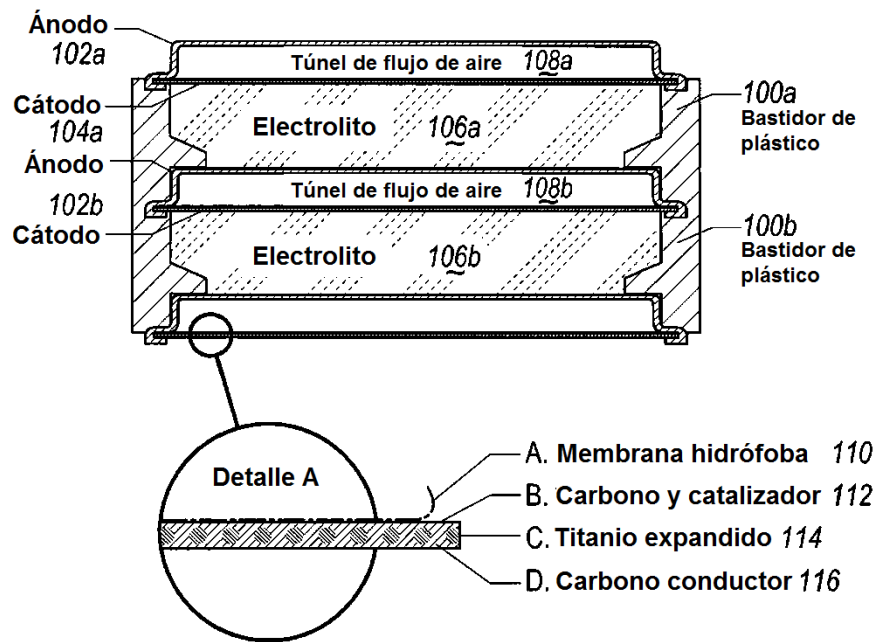


FIG. 1

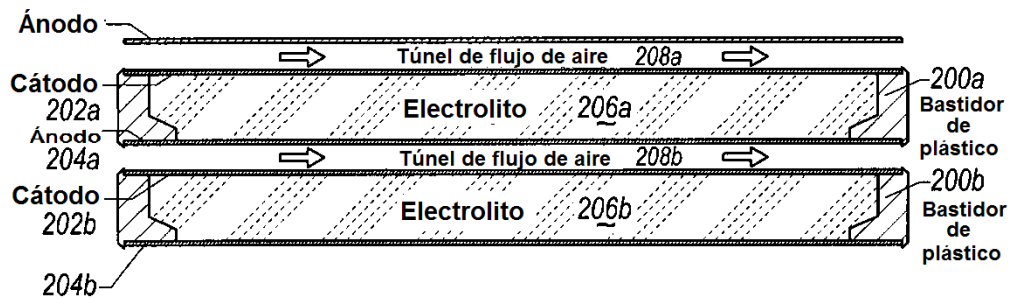


FIG. 2

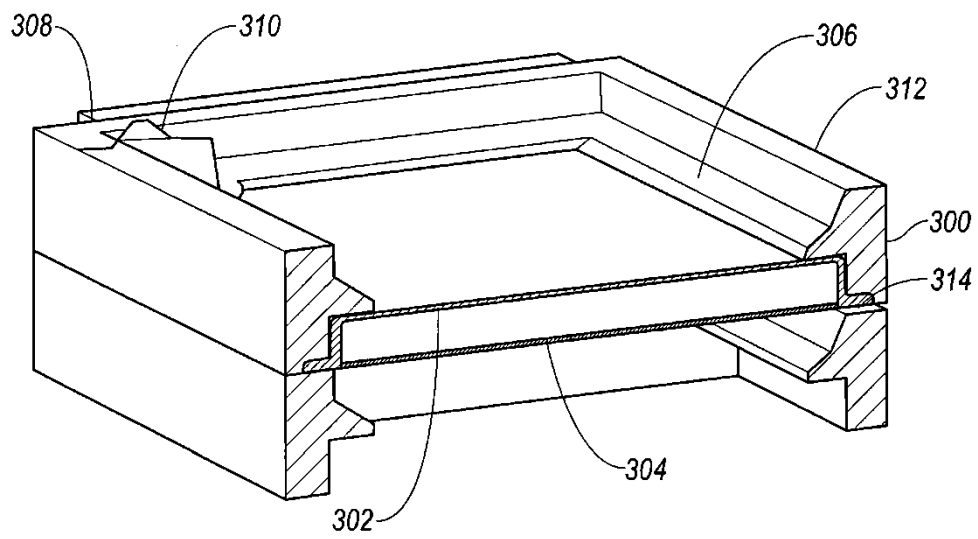


FIG. 3

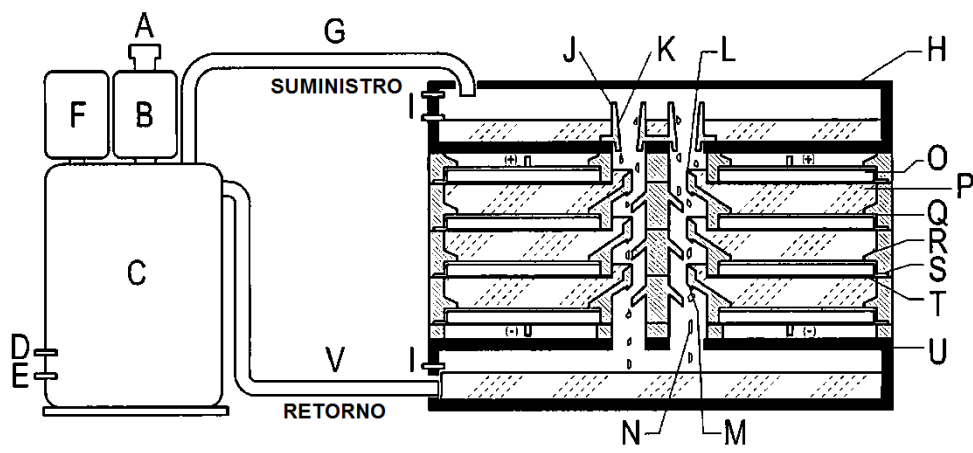


FIG. 4A

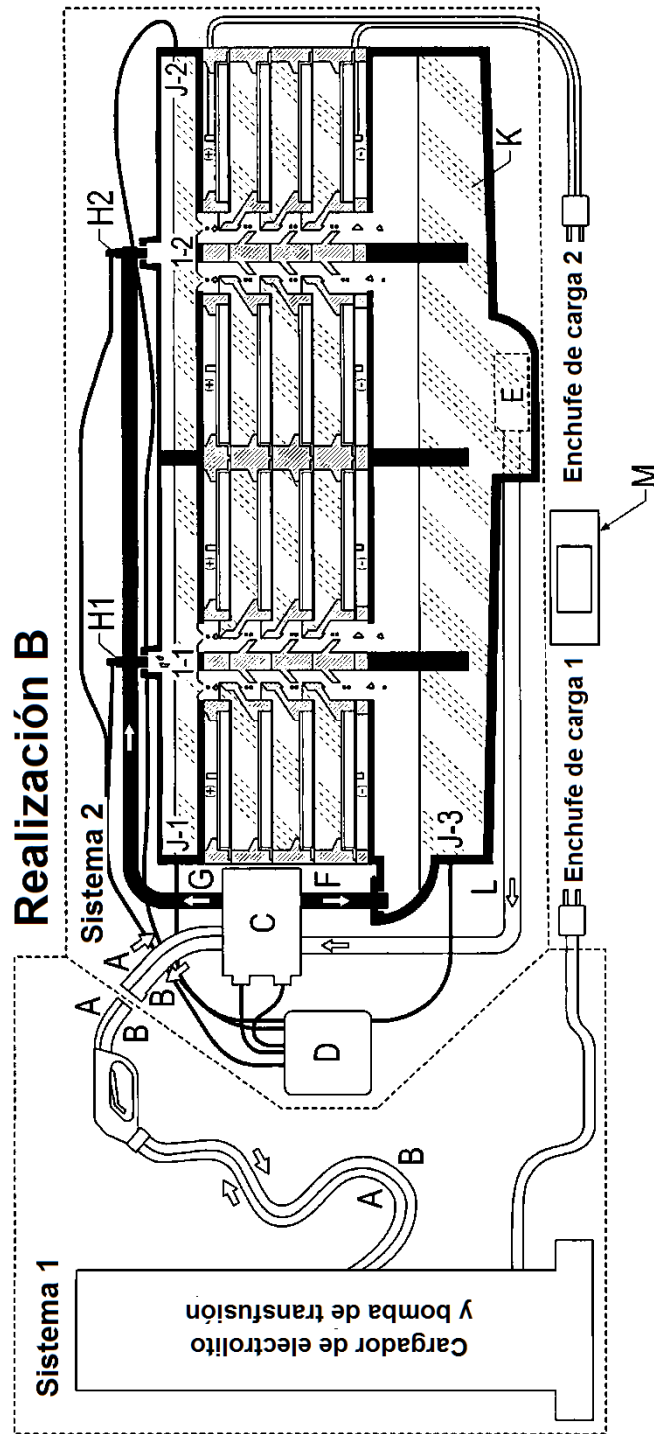


FIG. 4B

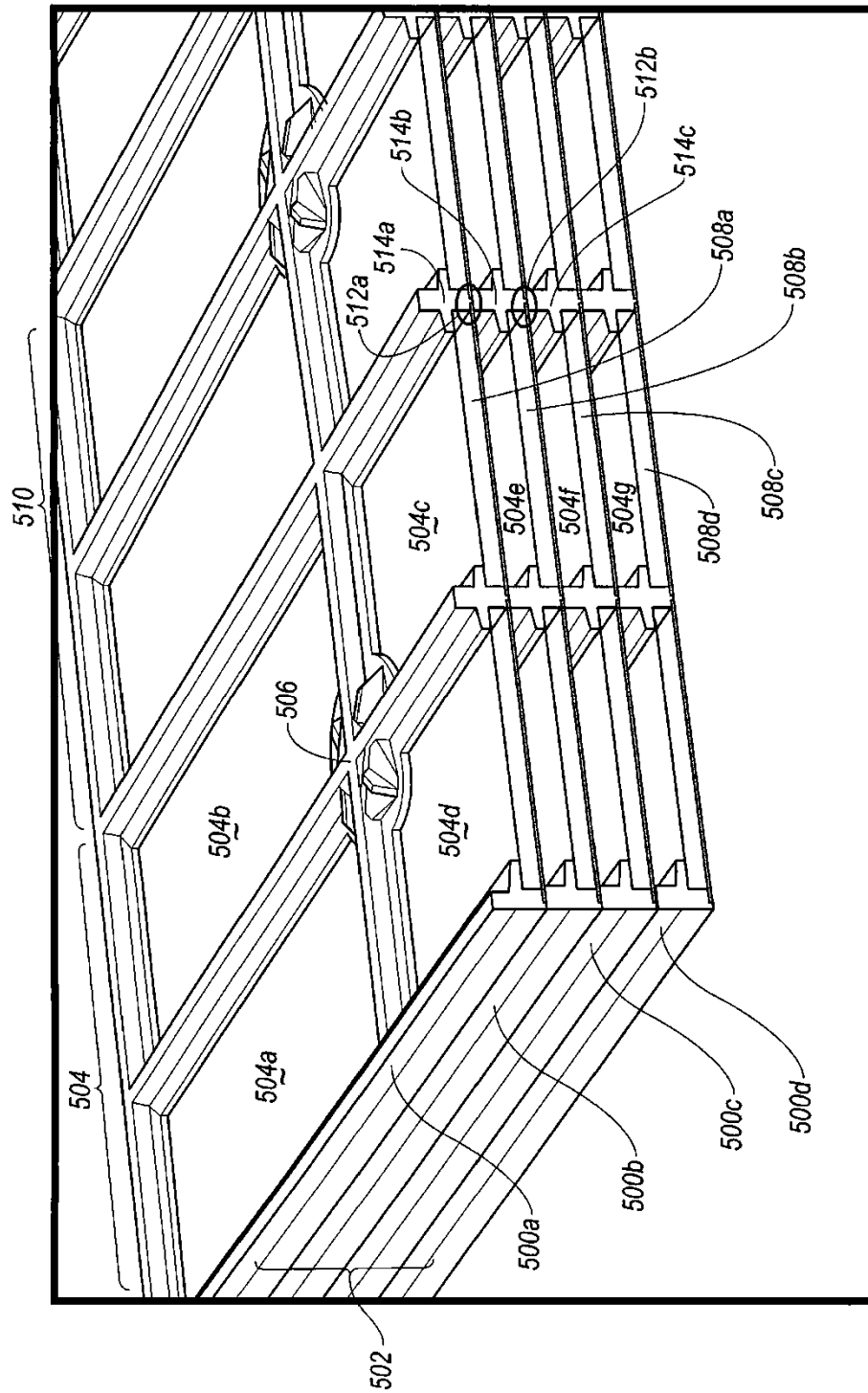


FIG. 5

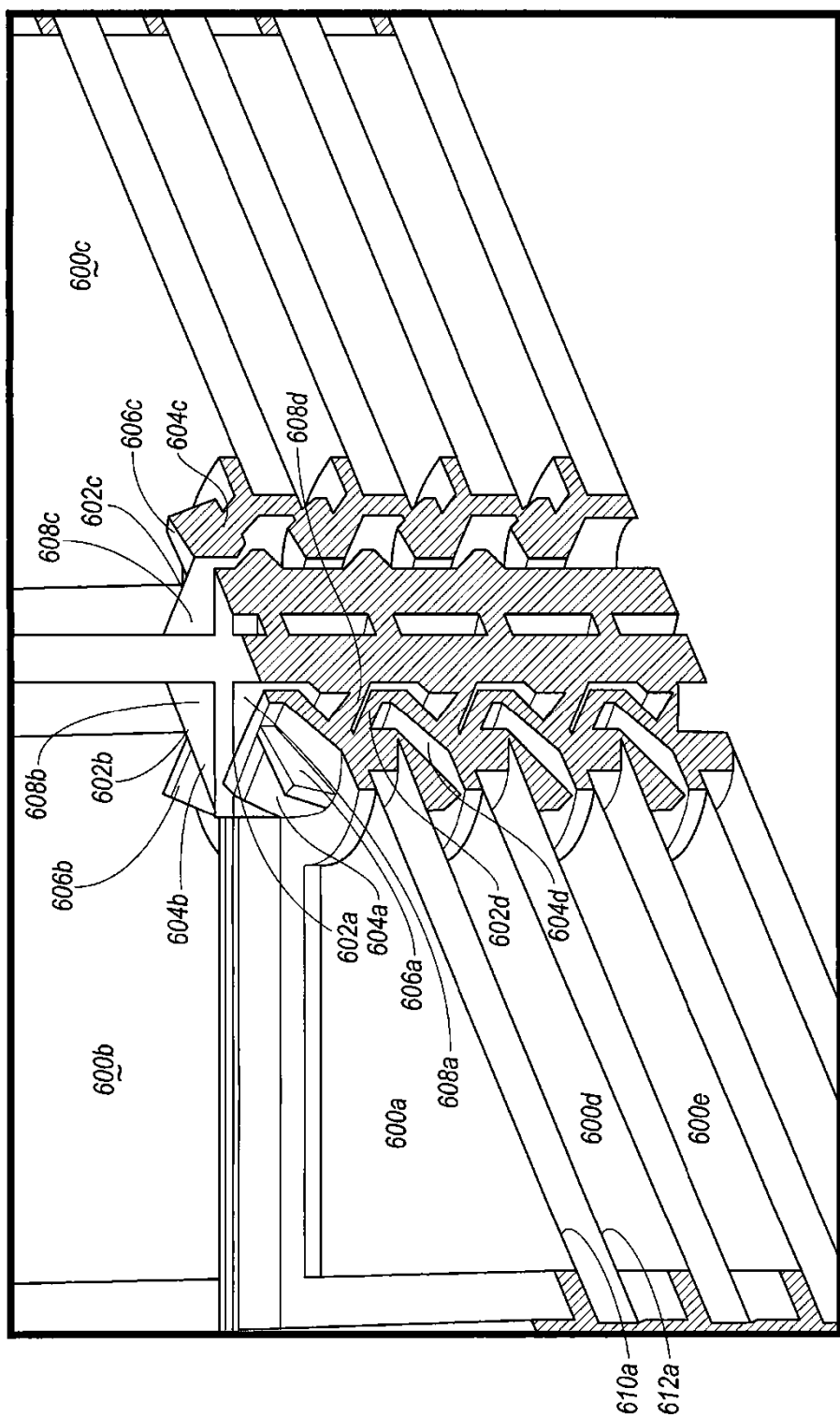


FIG. 6

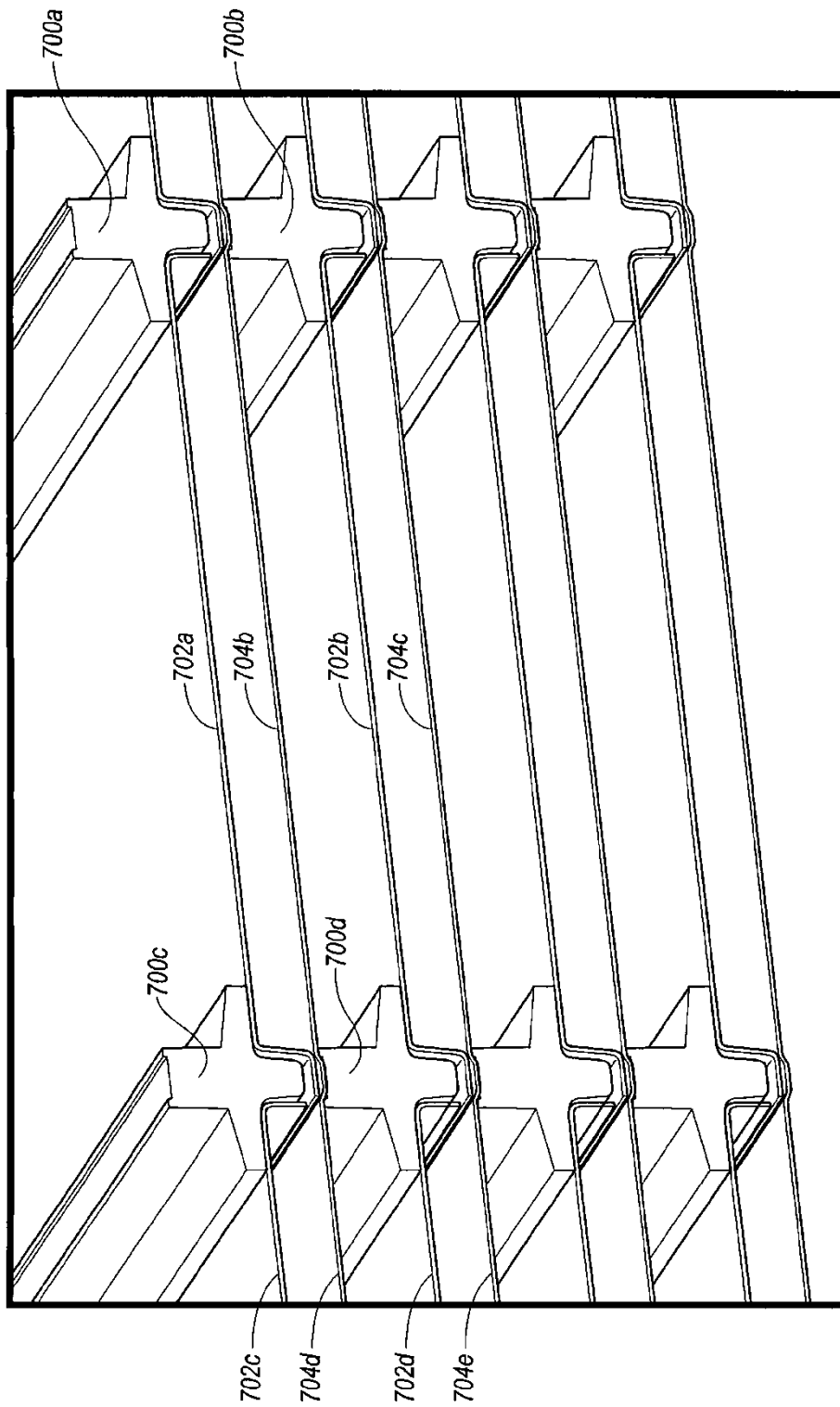
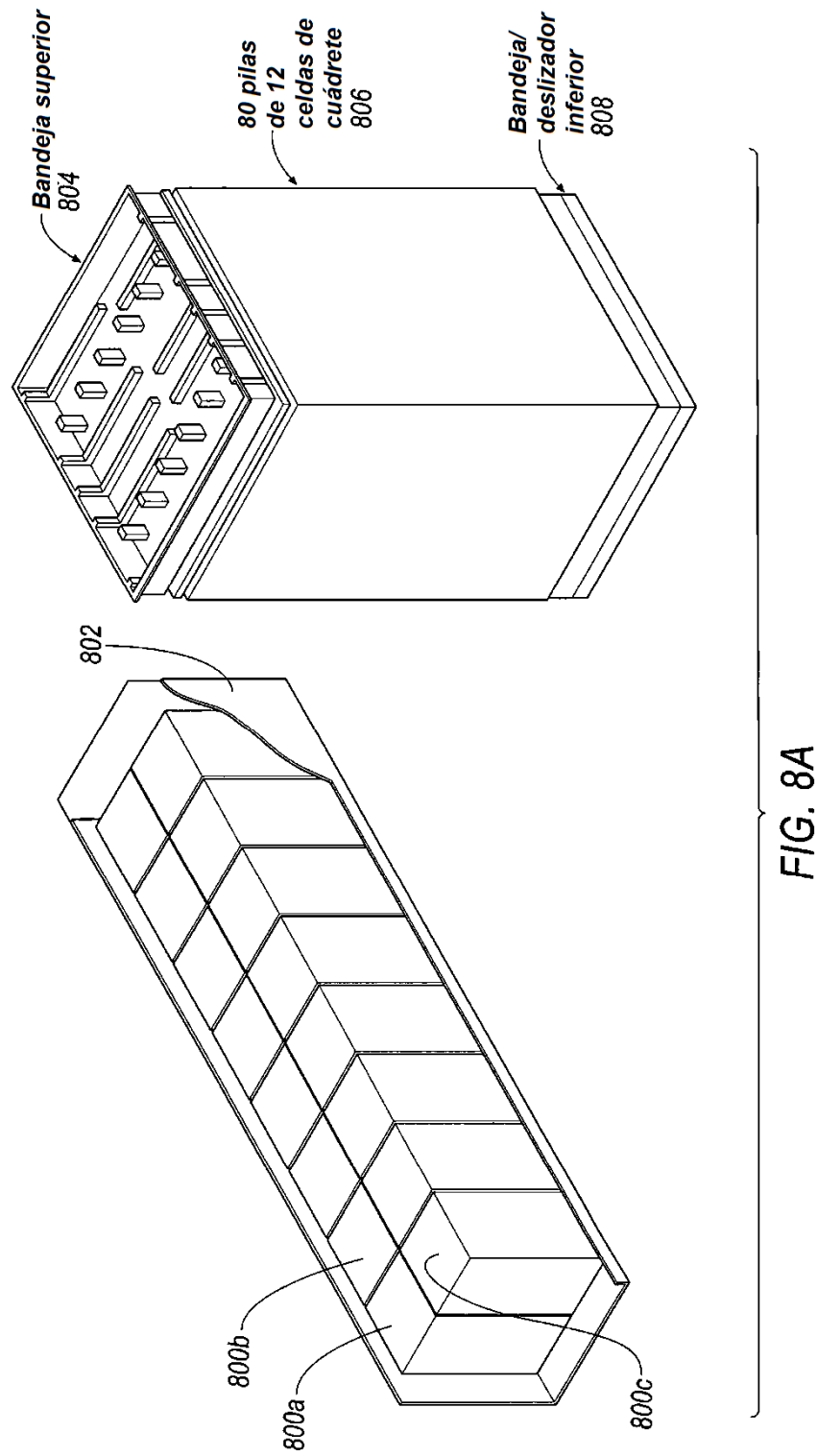


FIG. 7



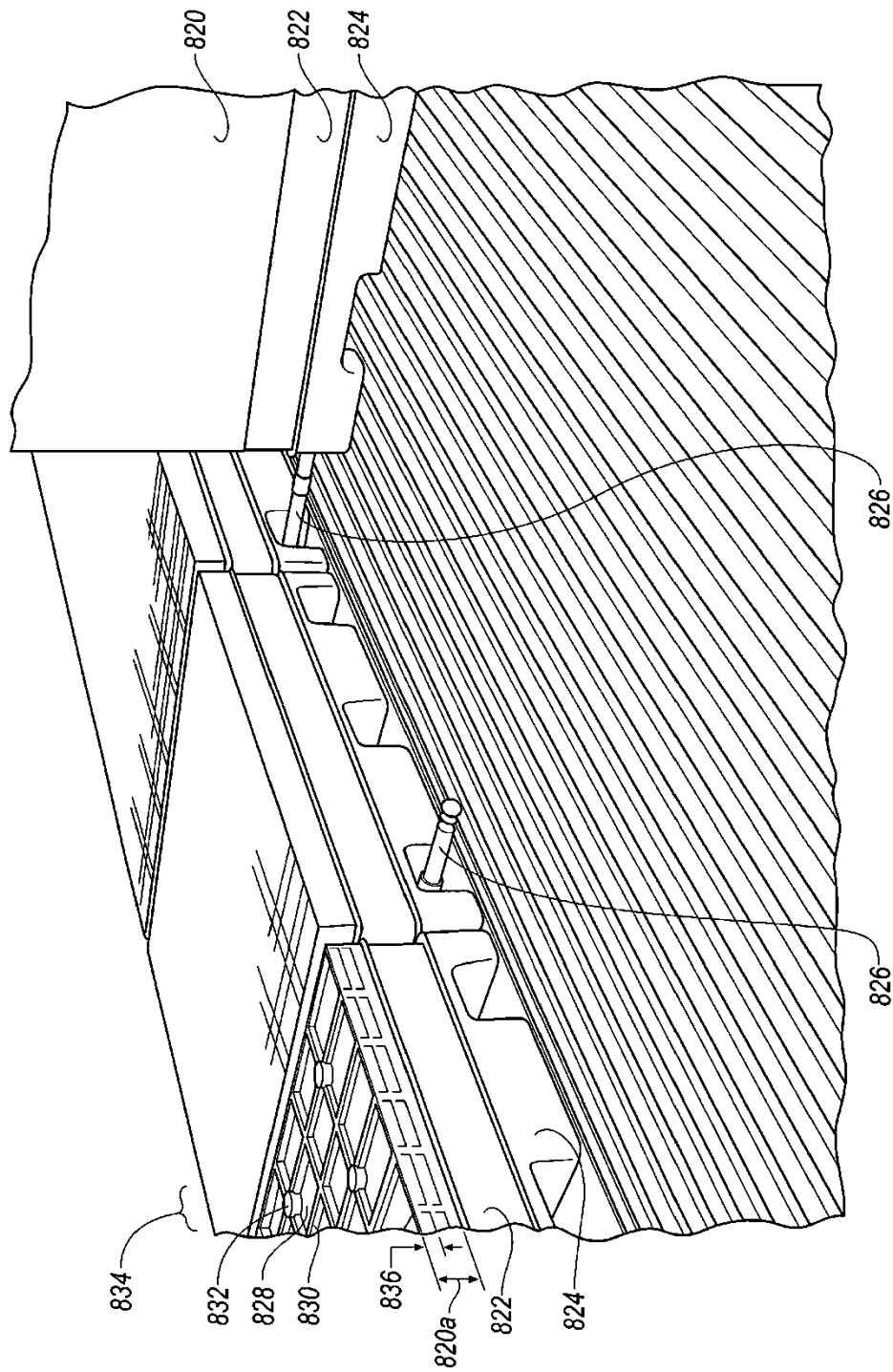
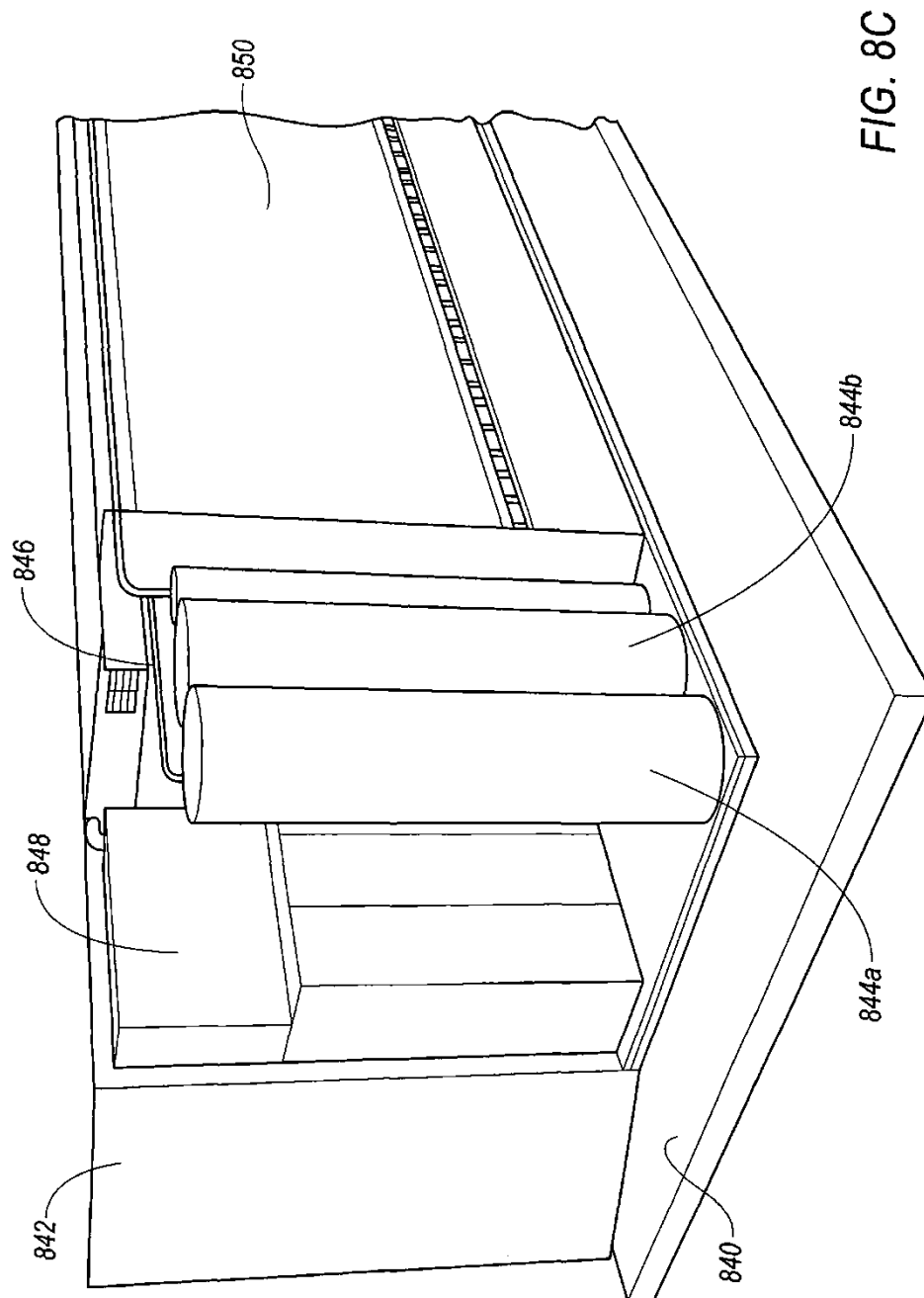


FIG. 8B



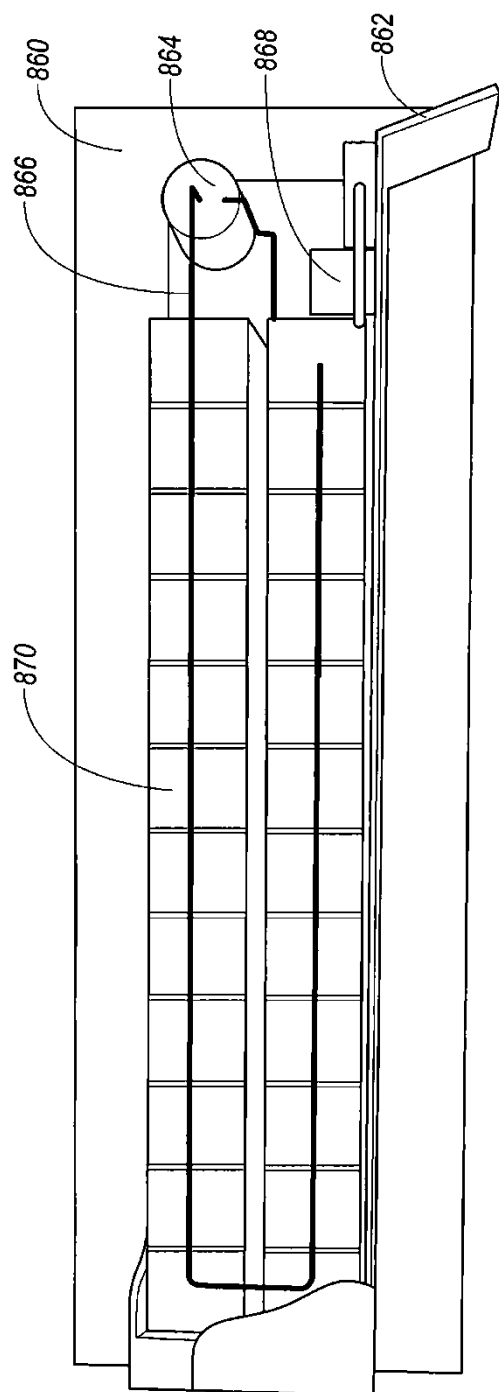


FIG. 8D

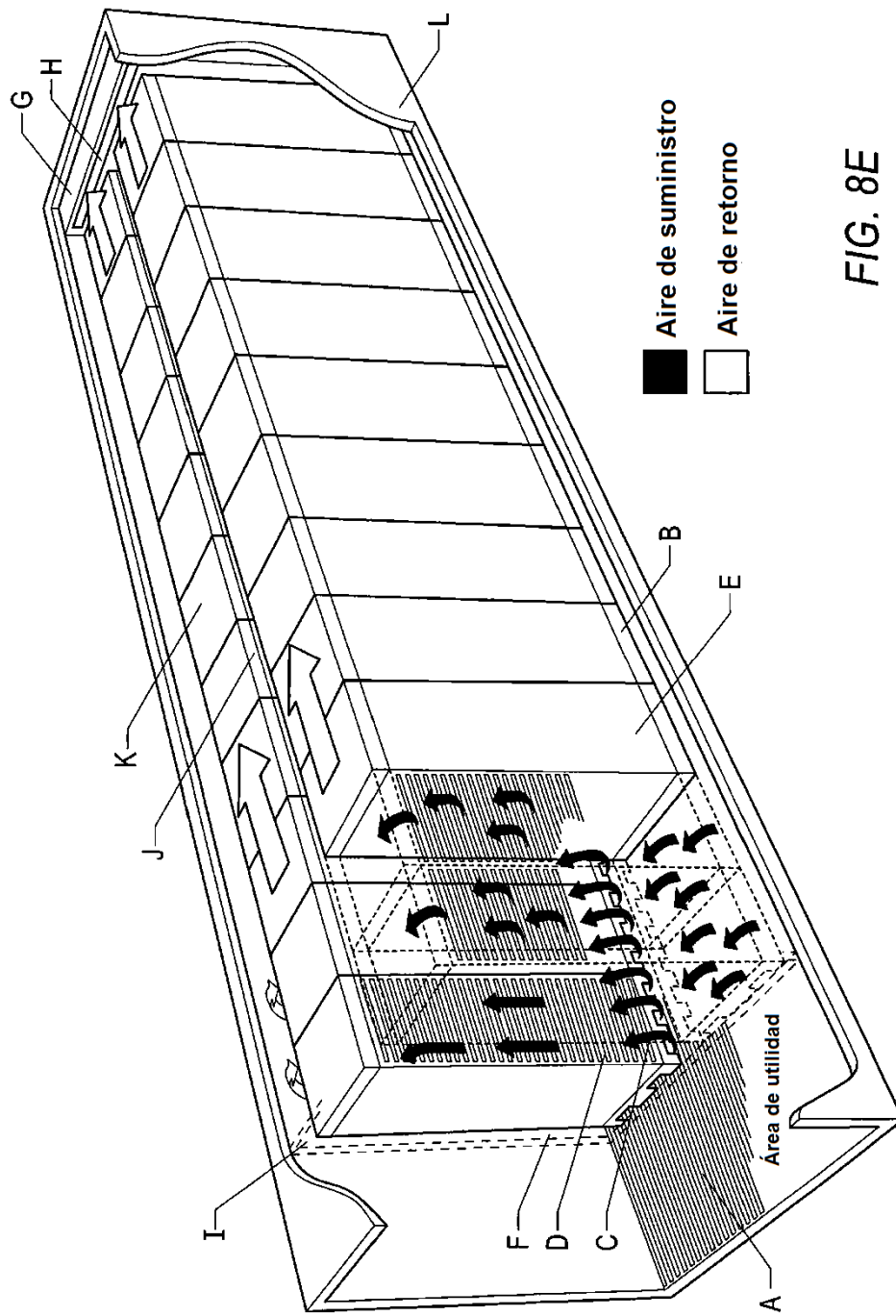
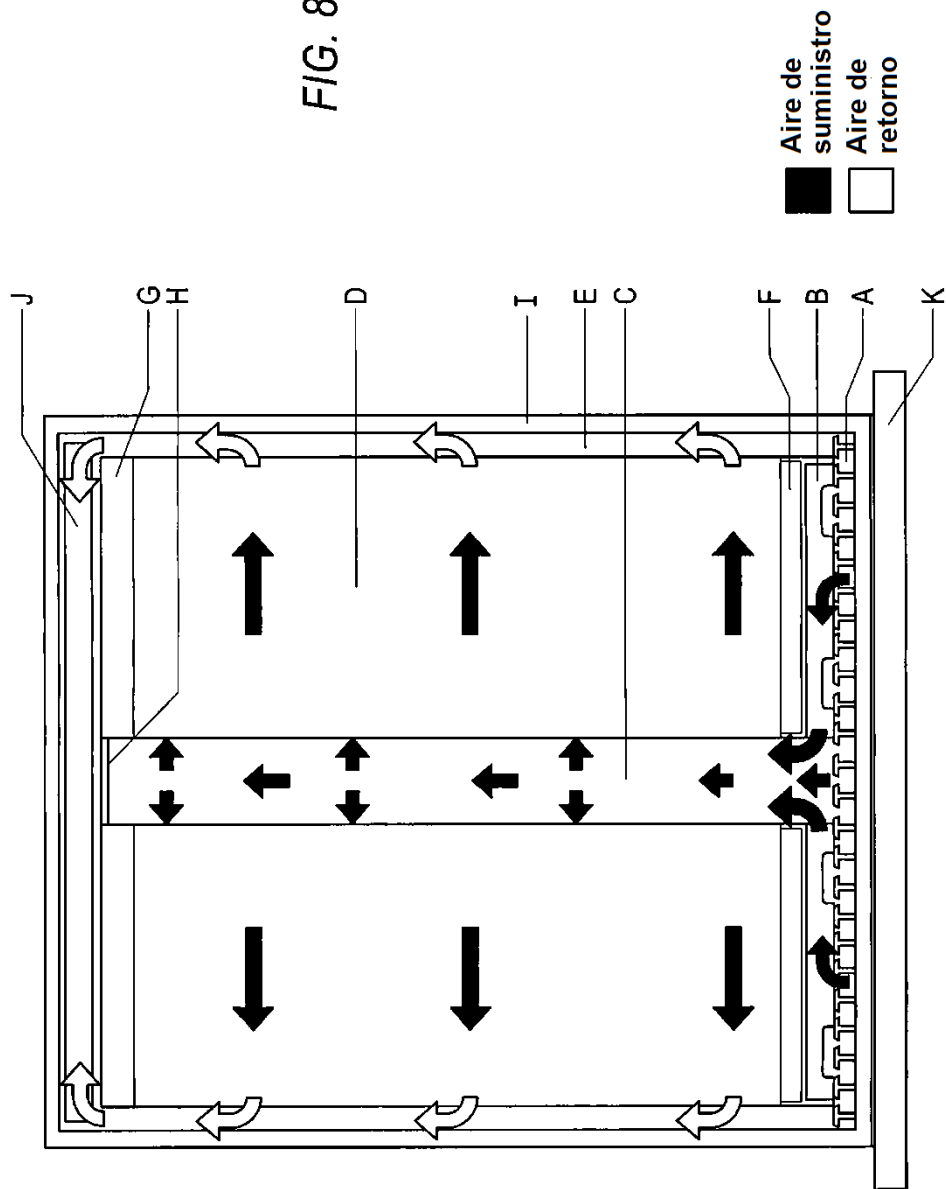


FIG. 8F



DISEÑO DEL RECIPIENTE Y SISTEMA DEL AIRE

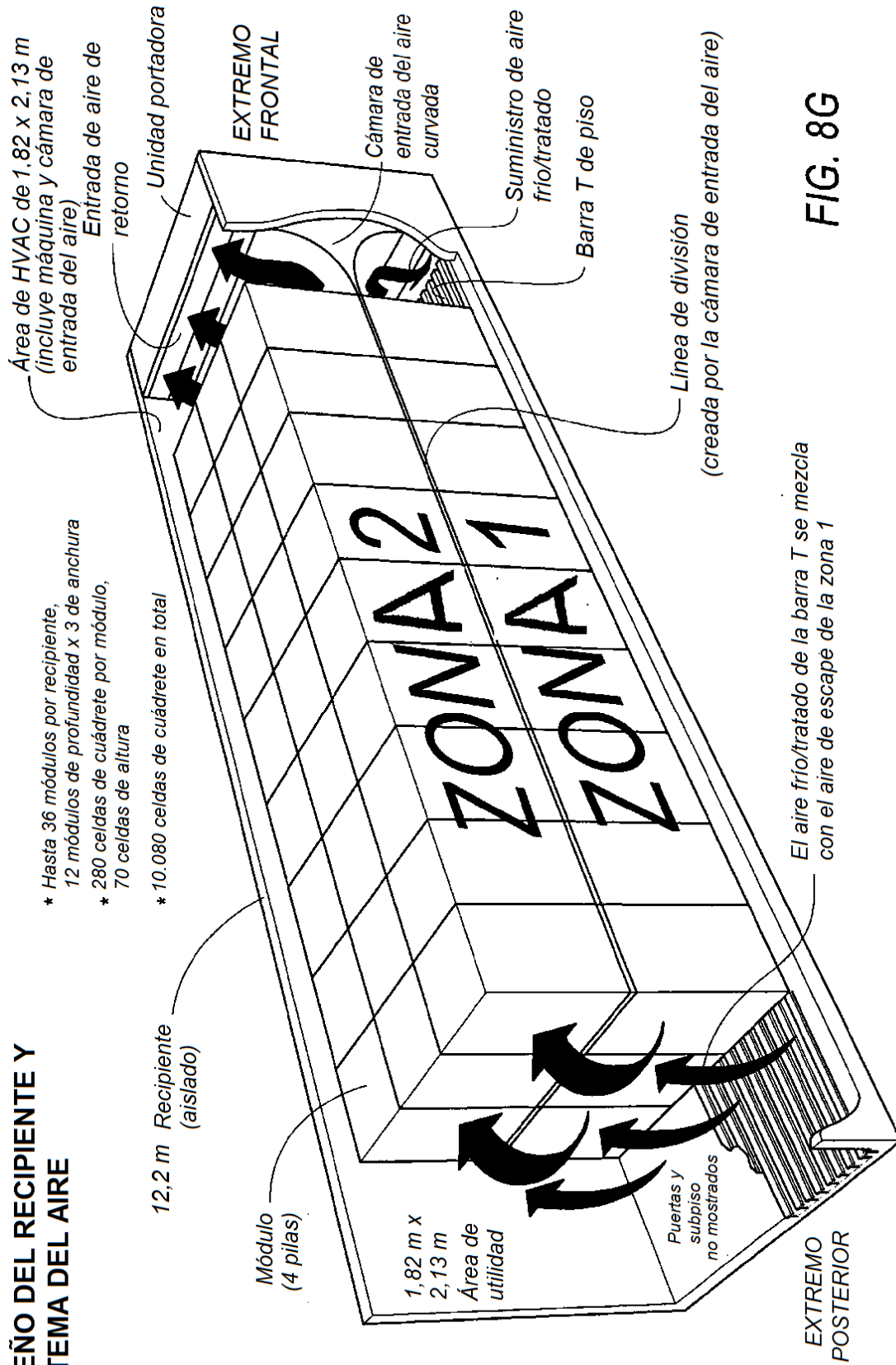


FIG. 8G

NOTA: Longitud del recipiente acortada y paredes eliminadas por motivos de claridad

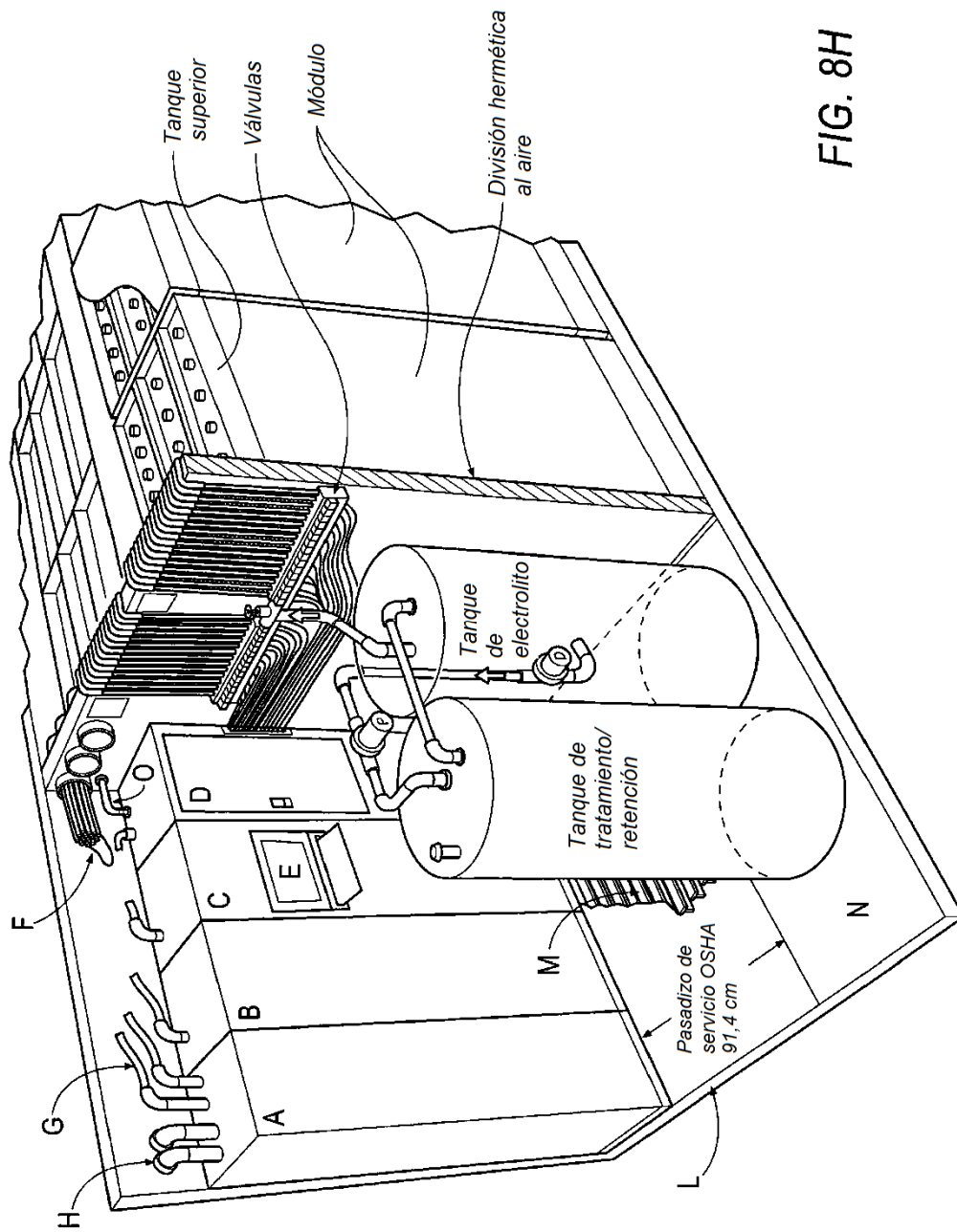


FIG. 8H

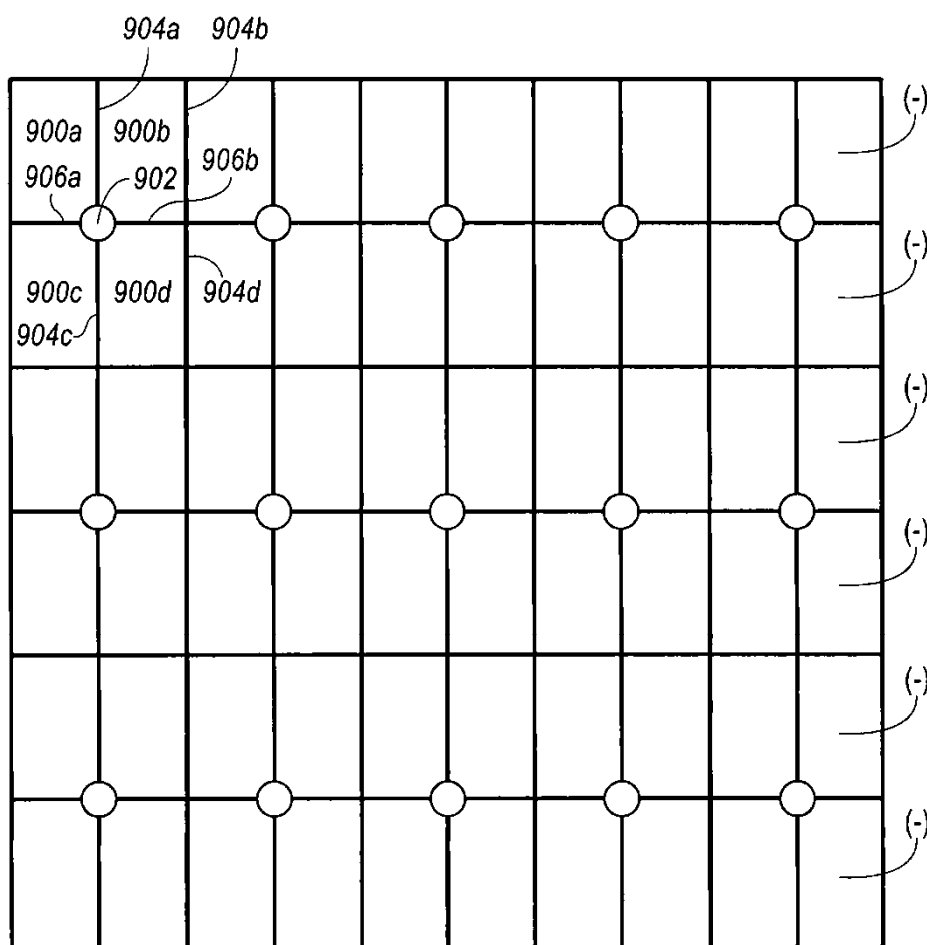


FIG. 9A

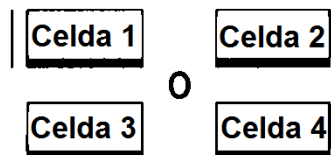
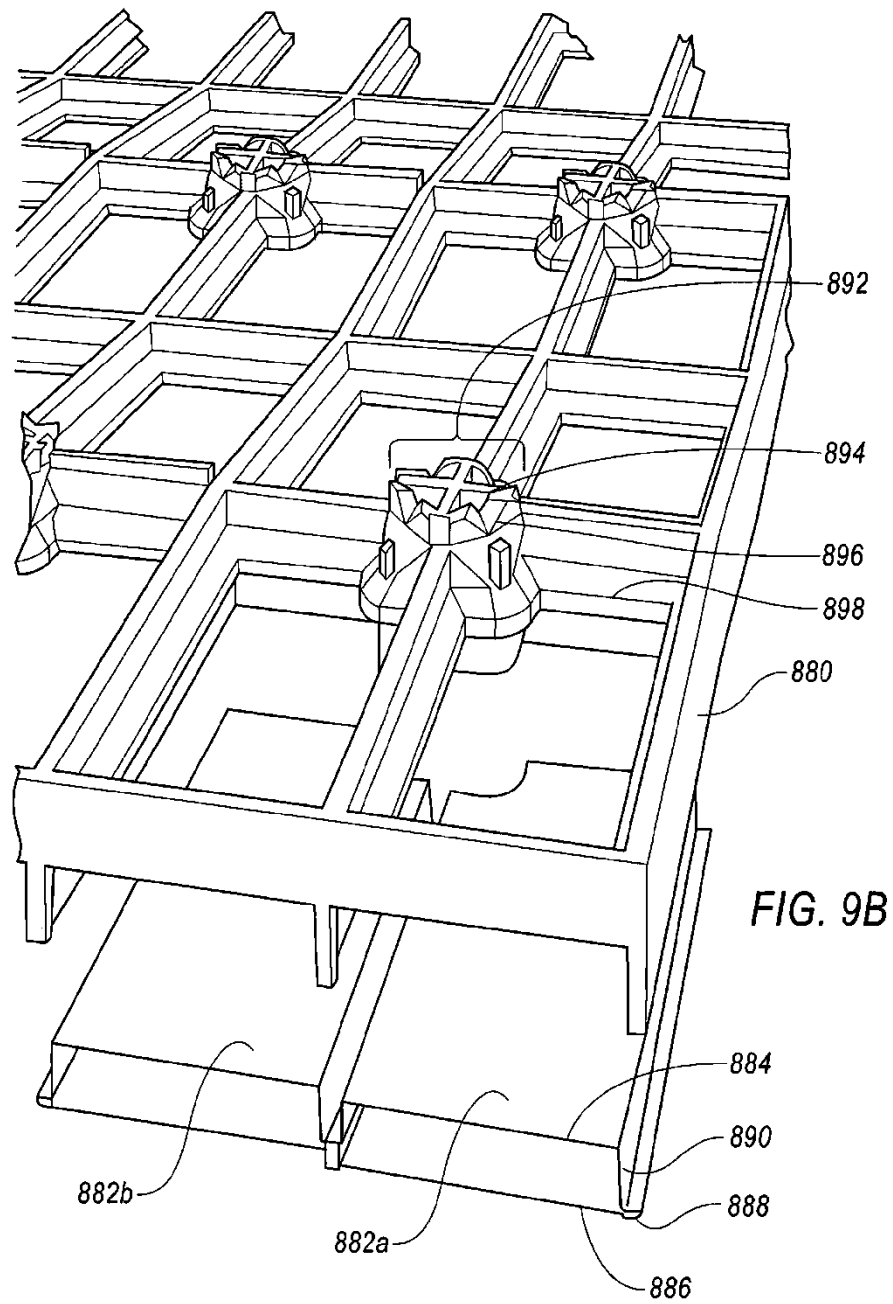


FIG. 10

VISTA SUPERIOR

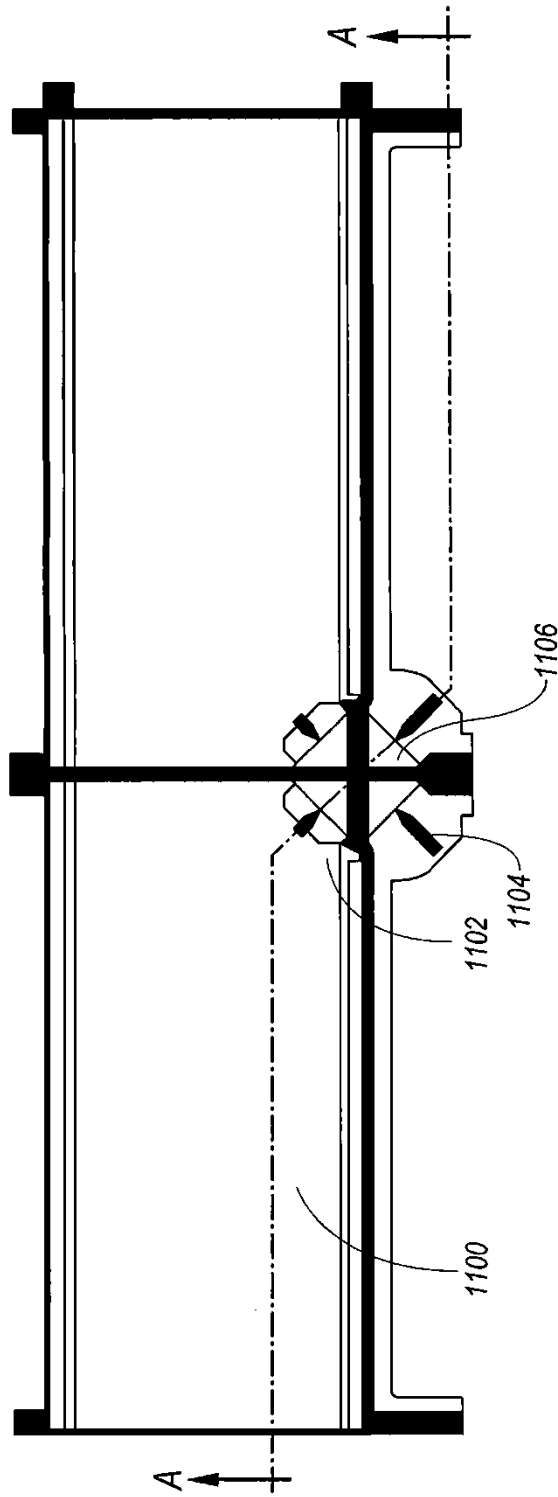


FIG. 11A

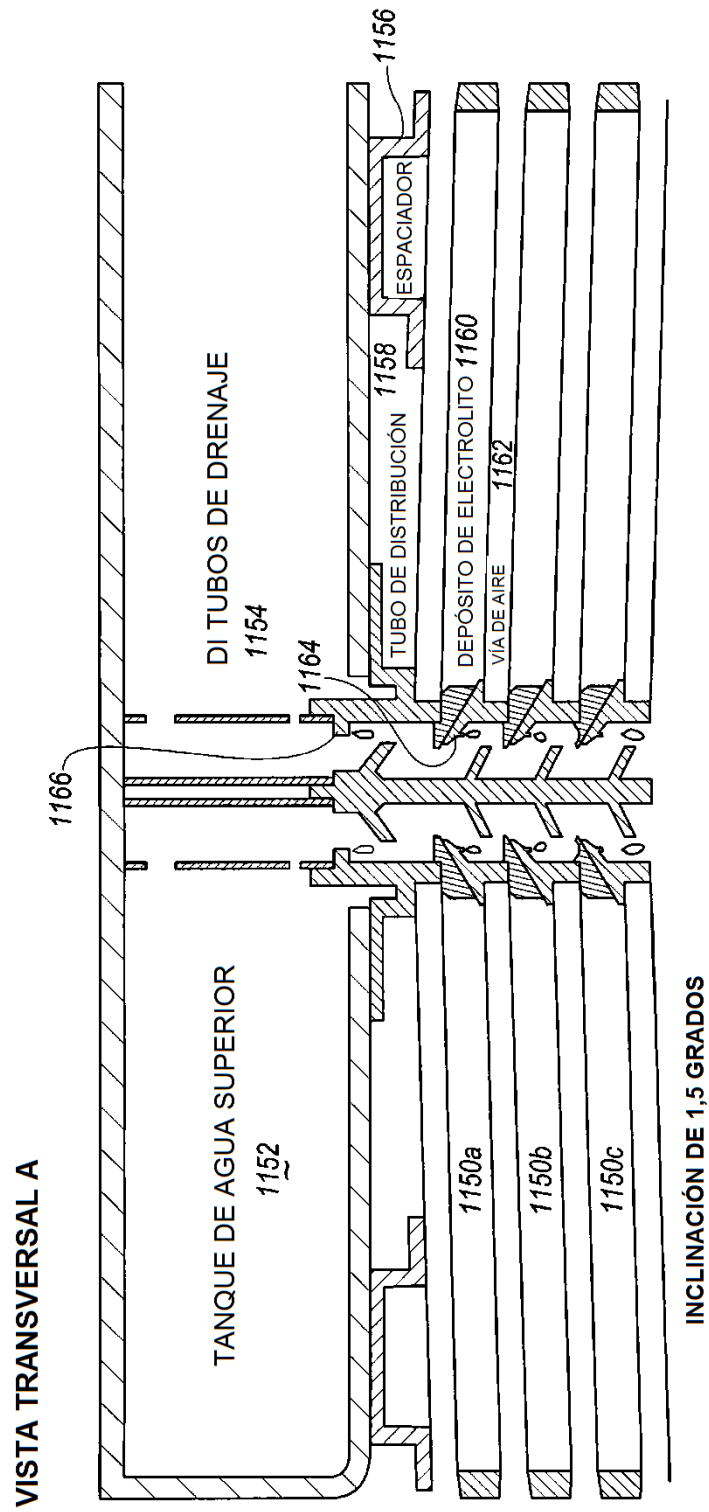


FIG. 11B

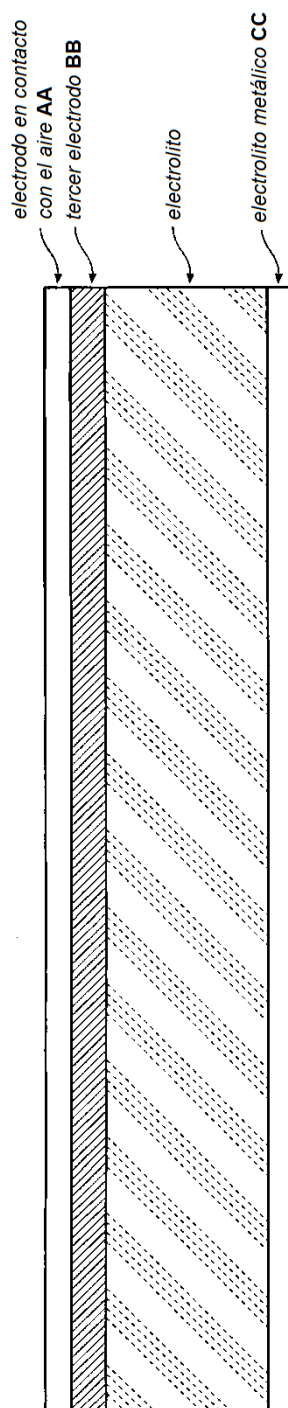


FIG. 12

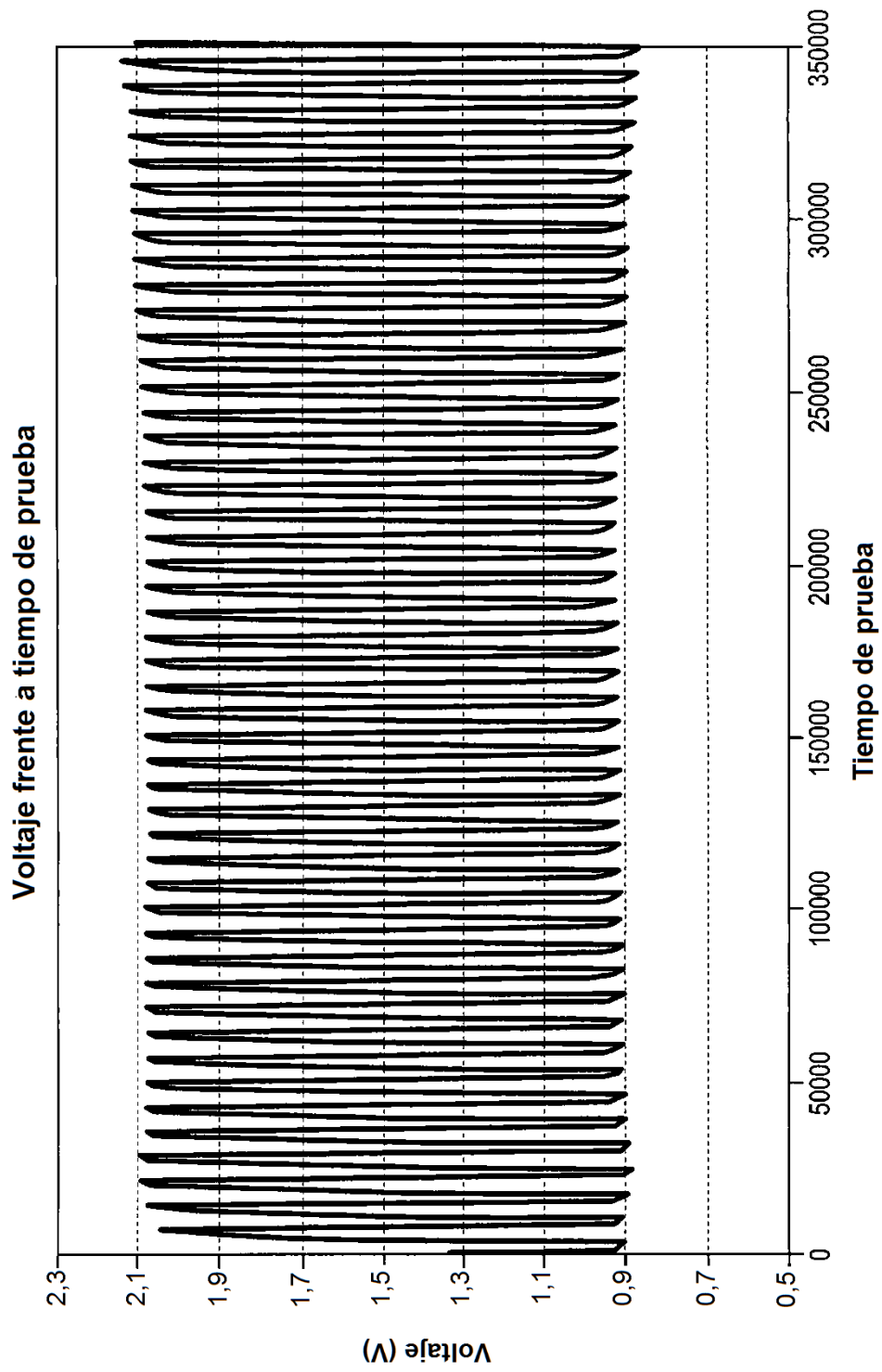


FIG. 13