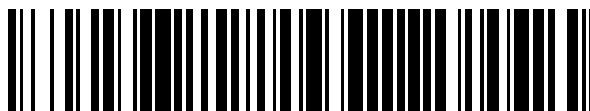


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 957**

51 Int. Cl.:

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 12/02 (2006.01)

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 10/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2014 PCT/US2014/060294**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15057580**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2014 E 14793929 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3058617**

54 Título: **Método para operar y acondicionar celdas electroquímicas que comprenden combustible electrodepositados**

30 Prioridad:

14.10.2013 US 201361890728 P

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

17.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CAMPello ESTEBARANZ, Reyes

ES 2 719 957 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

Método para operar y acondicionar celdas electroquímicas que comprenden combustible electrodepositado

5 REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud Provisional de Estados Unidos Número de Serie: 61/890.728, presentada el 14 de octubre de 2013.

10 CAMPO

La invención se refiere a celdas electroquímicas que comprenden combustible metálico electrodepositado, y más particularmente, a un método para operar y acondicionar sistemas de celda electroquímica que comprenden combustible metálico electrodepositado.

15

ANTECEDENTES

Se conocen diversos tipos de celdas electroquímicas que utilizan metal como combustible, tal como baterías de metal-aire, Pb-ácido, y Ni-Zn. Por ejemplo, una celda de metal-aire típicamente comprende un electrodo de combustible en el que el combustible metálico se oxida y un cátodo *air breathing* (de aire exterior) en el que el oxígeno del aire ambiental se reduce durante un modo de descarga. Durante un modo de carga, el combustible metálico se reduce y se electrodeposita en el electrodo de combustible, almacenando de este modo el combustible metálico para un proceso de descarga futuro. La celda electroquímica comprende un electrolito para soportar las reacciones de los iones oxidados/reducidos. Durante la descarga, la concentración de las especies metálicas reducibles en el electrolito se aumenta hacia un punto de saturación. Un reto significativo con estos tipos de celdas es la falta de uniformidad de la carga/descarga y la pasivación del electrodo debido a las altas concentraciones de los iones de combustible metálico en el electrolito, lo que da como resultado un mal comportamiento de ciclado. En el ciclado, la acumulación de combustible metálico (por ejemplo, formación de dendritas) causa problemas, incluyendo la formación prematura de conexiones eléctricas entre los electrodos, una reducción de la capacidad de carga y una baja eficiencia general de la celda en la batería.

Entre otras cosas, la presente solicitud se esfuerza en proporcionar una manera eficaz y mejorada de operar celdas electroquímicas que comprenden combustible metálico electrodepositado, minimizar la pasivación del combustible metálico en el ciclado, eliminar las áreas de acumulación de combustible metálico en el electrodo de combustible, y acondicionar de manera eficaz el electrodo de combustible hasta una condición recargable nueva.

RESUMEN

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para acondicionar un sistema de celda electroquímica que comprende al menos dos celdas electroquímicas. Cada celda comprende un electrodo de combustible para recibir el combustible metálico electrodepositado, un electrodo oxidante separado del electrodo de combustible, un electrodo de carga separado del electrodo de combustible, comprendiendo el sistema de celda un alojamiento que define una cámara interior que contiene al menos dos celdas electroquímicas y un medio iónicamente conductor que se comunica con las celdas del sistema de celda electroquímica y los electrodos para conducir iones para soportar las reacciones electroquímicas en los electrodos de combustible, oxidante y de carga, comprendiendo el medio iónicamente conductor iones de combustible metálico reducibles. El electrodo de combustible y el electrodo oxidante están configurados para oxidar, durante un modo de descarga, el combustible metálico en el electrodo de combustible y reducir un oxidante en el electrodo oxidante para generar una corriente de descarga eléctrica entre los mismos para la aplicación a una carga. El electrodo de combustible y el electrodo de carga están configurados para reducir, durante un modo de carga, una especie reducible del combustible para electrodepositar el combustible en el electrodo de combustible y oxidar una especie oxidable del oxidante mediante la aplicación de una corriente de carga eléctrica entre los mismos procedente de una fuente de alimentación. El proceso de acondicionamiento comprende la selección de los electrodos de combustible de al menos dos de los grupos de celdas electroquímicas que comprenden: una fracción cargada de los electrodos de combustible y una fracción de reinicio de los electrodos de combustible, en el que la fracción cargada de los electrodos de combustible se carga en un estado predeterminado de carga para reducir la concentración de iones de combustible metálico en solución en el medio iónicamente conductor. El proceso también comprende mantener los electrodos de combustible dentro de la fracción cargada en o por encima del estado predeterminado de carga. El proceso comprende además reiniciar los electrodos de combustible de la fracción de reinicio mientras que los electrodos de combustible en la

fracción cargada se mantienen en o por encima del estado predeterminado de carga.

De acuerdo con otro ejemplo, un sistema de celda electroquímica comprende al menos una primera celda electroquímica y una segunda celda electroquímica en un medio iónicamente conductor común. Cada una de la primera y la segunda celdas electroquímicas comprende un electrodo de combustible para recibir combustible metálico electrodepositado, un electrodo oxidante separado del electrodo de combustible, y un electrodo de carga separado del electrodo de combustible. El medio iónicamente conductor comunica los electrodos para conducir iones para soportar reacciones electroquímicas en los electrodos, y comprende iones de combustible reducible. El electrodo de combustible y el electrodo oxidante están configurados para oxidar, durante un modo de descarga, el combustible metálico en el electrodo de combustible y reducir un oxidante en el electrodo oxidante para generar una corriente de descarga eléctrica entre los mismos para la aplicación a una carga. El electrodo de combustible y el electrodo de carga están configurados para reducir, durante un modo de carga, una especie reducible del combustible para electrodepositar el combustible en el electrodo de combustible y oxidar una especie oxidable del oxidante mediante la aplicación de una corriente de carga eléctrica entre los mismos procedente de una fuente de alimentación. El sistema también incluye uno o más controladores configurados para regular la concentración de iones de combustible metálico reducibles en solución con el medio iónicamente conductor manteniendo un estado predeterminado de carga de al menos uno de los electrodos de combustible. El uno o más controladores también están configurados para iniciar un proceso de carga, descarga, o reinicio en al menos el otro electrodo de combustible.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para eliminar formaciones acumulativas dendríticas o de combustible metálico en un sistema de celda electroquímica que comprende una pluralidad de celdas. Cada celda comprende un electrodo de combustible configurado para recibir combustible metálico electrodepositado en el mismo, un electrodo oxidante separado del electrodo de combustible, y un electrodo de carga separado del electrodo de combustible; estando la pluralidad de celdas contenidas en un alojamiento que define una cámara interior que contiene un volumen de medio iónicamente conductor en la misma; comunicándose el medio iónicamente conductor con la pluralidad de celdas, comprendiendo el medio iónicamente conductor iones de combustible metálico reducibles en el mismo, y comunicándose los electrodos para soportar reacciones electroquímicas en los electrodos. El electrodo de combustible y el electrodo oxidante están configurados para oxidar, durante un modo de descarga, el combustible metálico en el electrodo de combustible y reducir un oxidante en el electrodo oxidante para generar una corriente de descarga eléctrica entre los mismos para la aplicación a una carga. El electrodo de combustible y el electrodo de carga están configurados para reducir, durante un modo de carga, los iones de combustible metálico reducibles a medida que el combustible metálico se electrodeposita en el electrodo de combustible y oxidar una especie oxidable del oxidante mediante la aplicación de una corriente de carga eléctrica entre los mismos procedente de una fuente de alimentación. El proceso incluye cargar al menos una de la pluralidad de las celdas para reducir una concentración de los iones de combustible metálico reducibles en el medio iónicamente conductor. El proceso también incluye, cuando la concentración de iones de combustible metálico reducibles está por debajo de una cantidad umbral, descargar o reiniciar al menos otra celda de la pluralidad de celdas, mientras que la al menos una pluralidad de celdas se mantiene en un estado cargado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

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

La Figura 1 representa una vista en sección transversal de un sistema de celda electroquímica que comprende cuatro celdas electroquímicas.

La Figura 2 representa un diagrama de flujo de un proceso de acondicionamiento.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Como un ejemplo no limitante, la Figura 1 ilustra una vista en sección transversal esquemática del sistema de celda electroquímica 100. Como se muestra, los componentes del sistema de celda electroquímica 100 pueden estar contenidos, al menos parcialmente, en un alojamiento asociado 102 que define una cámara de celda interior, representada generalmente en 104, configurada para contener un volumen de líquido iónicamente conductor en la misma. En una forma de realización, los alojamientos discretos 102 pueden estar unidos para compartir el volumen de líquido iónicamente conductor distribuido a través de los alojamientos 102, y puede circular entre los alojamientos

102 (por ejemplo, impulsado por una bomba de fluido). En una forma de realización, el sistema 100 utiliza un medio iónicamente conductor líquido que está contenido dentro de un alojamiento común 102, y está configurado para circular en el mismo para conducir iones dentro del sistema de celda 100. En una forma de realización, la cantidad de medio iónicamente conductor líquido dentro del alojamiento 102 puede alcanzar un nivel L. Aunque a veces el medio iónicamente conductor puede ser generalmente estacionario dentro del alojamiento 102, tal como en una zona estancada, se puede apreciar que el sistema de celda 100 se puede configurar para crear un flujo convectivo del medio iónicamente conductor. En algunas formas de realización, el flujo del medio iónicamente conductor puede ser un flujo convectivo generado por burbujas de gas desprendido en la celda 100, tal como se describe en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos Número de Serie 13/531.962; 13/532.374 y 13/666.864. Diversas porciones de la celda electroquímica 100 pueden ser de cualquier estructura o composición apropiada, incluyendo, pero sin limitación, formarse a partir de plástico, metal, resina, o combinaciones de los mismos. Por consiguiente, la celda 100 se puede ensamblar de cualquier manera, incluso formándose a partir de una pluralidad de elementos, moldeándose integralmente, etc. En diversas formas de realización, el sistema de celda electroquímica 100 puede incluir elementos o disposiciones de una o más de las Patentes de Estados Unidos Número 8.168.337; 8.309.259; 8.491.763; 8.492.052; 8.659.268 y las Solicitudes de Patente de Estados Unidos Número de Serie 12/631.484; 12/776.962; 12/885.268; 13/028.496; 13/083.929; 13/185.658; 13/230.549; 13/277.031; 13/299.167; 13/362.775; 13/526.432; 13/531.962; 13/532.374; 13/666.864; 13/668.185; 61/707.478; y 61/763.428.

En una forma de realización del sistema de celda 100, tal como el que se ilustra en la Figura 1, las celdas múltiples 110 se pueden instalar juntas en un alojamiento común 102. Tal montaje puede aumentar la densidad de energía y/o potencia, puede facilitar las direcciones de flujo deseadas basándose en las interacciones de las burbujas generadas a partir de cada celda, puede reducir los costes de producción reduciendo el número de partes discretas en el mismo, o de otro modo. El montaje de la Figura 1 contiene cuatro celdas 110 en el mismo, y por lo tanto, puede denominarse como tetracelda 100. Se apreciará que las cuatro celdas (individualmente celda 110a, 110b, 110c y 110d) definen la tetracelda 100, aunque también se pueden incluir menos celdas o celdas adicionales en otras formas de realización (es decir formando una bicelda, tricelda, pentacelda, etc.). Aunque en algunas formas de realización las celdas 110 pueden compartir electrodos comunes, en otras formas de realización, tal como las mostradas, cada celda 110a, 110b, 110c y 110d contiene su propio electrodo de combustible 112, electrodo oxidante 114 y electrodo de carga 116 asociados (es decir separados entre sí). Como se representa en la Figura 1, el electrodo de combustible 112a, el electrodo oxidante 114a y el electrodo de carga 116a están asociados con la celda 110a. De manera similar, el electrodo de combustible 112b, el electrodo oxidante 114b y el electrodo de carga 116b están asociados con la celda 110b; el electrodo de combustible 112c, el electrodo oxidante 114c y el electrodo de carga 116c están asociados con la celda 110c; y el electrodo de combustible 112d, el electrodo oxidante 114d y el electrodo de carga 116d están asociados con la celda 110d. En algunas formas de realización, sin embargo, se puede entender que un electrodo de combustible 112 de una celda 110 participa en reacciones electroquímicas con los electrodos de reducción oxidantes 114 y/o los electrodos de carga 116 asociados con otras celdas 110 (por ejemplo, el electrodo de combustible 112a asociado con la celda 110a puede estar acoplado al electrodo de reducción oxidante 114b y/o el electrodo de carga 116b asociado con la celda 110b).

Los electrodos de combustible 112 del sistema de celda 100 pueden estar soportados en la cámara de celda interior 104 para que entren en contacto por el medio iónicamente conductor. En una forma de realización, un electrodo de combustible 112 es un electrodo de combustible metálico que funciona como un ánodo cuando el sistema de celda 100 funciona en modo de descarga, o de generación de electricidad y funciona como un cátodo cuando el sistema de celda 100 funciona en modo de carga, o de consumo de electricidad. El combustible se puede proporcionar a la celda 100 como partículas suspendidas en el medio iónicamente conductor. El electrodo de combustible se puede proporcionar como un cuerpo de electrodo permeable (malla, tamiz, etc.). Un cuerpo de electrodo permeable puede incluir un tamiz que está elaborado de cualquier formación que sea capaz de capturar y retener, a través de electrodeposición, o de alguna otra manera, las partículas o iones de combustible de metal procedentes del medio iónicamente conductor que fluye a través o que de otro modo está presente dentro de la cámara de celda 104. Pueden describirse detalles adicionales con respecto a los cuerpos de electrodo permeables, configuraciones y operación de los mismos en las Patentes y Solicitudes de Patente de Estados Unidos Número de Serie 8.168.337; 8.309.259; 8.659.268; 12/885.268; 13/230.549; 13/277.031; 13/299.167.

El combustible utilizado en la celda 100 puede ser un metal, tal como hierro, cinc, aluminio, magnesio, plomo, cadmio, níquel o litio. Por metal, este término pretende incluir todos los elementos considerados como metales en la tabla periódica, incluyendo, pero sin limitación, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, lantánidos, actínidos, semimetales, metales "pobres", y metales de posttransición y de transición, ya sea de forma atómica, molecular (incluyendo hidruros metálicos), de aleación cuando se recogen en el cuerpo de electrodo. Sin embargo, la presente invención no pretende limitarse a ningún combustible específico, y se pueden usar otros.

La forma de realización ilustrada de la Figura 1 representa un electrodo de combustible individual 112 asociado con cada celda 110, sin embargo, en algunas formas de realización, el electrodo de combustible 112 puede comprender una pluralidad de cuerpos de electrodo permeables tal como los que se describen en las Patentes de Estados Unidos Número 8.309.259 y la Solicitud de Estados Unidos Número de Serie 13/299.167 y 13/230.549. Los cuerpos de electrodo pueden tener diferentes tamaños de modo que se puede utilizar una configuración de andamiaje escalonado, por ejemplo, como se describe en la Patente de Estados Unidos Número 8.659.268, en otras formas de realización los electrodos pueden tener sustancialmente el mismo tamaño. En algunas formas de realización, un electrodo de combustible común 112 puede ser el electrodo de combustible para una pluralidad de celdas adyacentes 110. Por ejemplo, en la forma de realización ilustrada, el electrodo de combustible 112a y el electrodo de combustible 112b pueden reemplazarse por un electrodo de combustible común compartido tanto por la celda 110a como por la celda 110b.

En una forma de realización, el electrodo de reducción oxidante 114 puede ser de cualquier construcción o configuración apropiada. Por ejemplo, el electrodo de reducción oxidante 114 puede estar generalmente configurado para soportar la reducción de oxígeno en el sistema de celda electroquímica 100, para crear una diferencia de potencial con el electrodo de combustible 112 durante la descarga del sistema de celda 100. En una forma de realización, el electrodo de reducción oxidante 114 puede contener una capa activa que tenga mallas o revestimientos que se pueden caracterizar como "material(es) activo(s)". El material o materiales activos facilitan las reacciones electroquímicas asociadas con la reducción del oxígeno. Por consiguiente, en una forma de realización, el electrodo de reducción oxidante 114 está posicionado en la cámara de celda 104 de tal modo que los materiales activos entren en contacto con el medio iónicamente conductor permitiendo que los iones sean conducidos hacia y/o desde el electrodo de combustible 112. En algunas formas de realización, los materiales activos del electrodo de reducción de oxígeno pueden estar formados por una mezcla de partículas o materiales de catalizador, matriz conductora y materiales hidrófobos, sinterizados para formar un material compuesto o de otro modo estratificados entre sí. En diversas formas de realización, los materiales activos se pueden construir a partir de uno o más metales y/o sus óxidos, tal como, pero sin limitación, manganeso, plata, níquel, platino, lantano, estroncio, y cobalto. Para detalles adicionales respecto a los electrodos oxidantes, se puede hacer referencia a las Solicitudes de Patente de Estados Unidos Número de Serie 13/531.962 13/553.269; 13/668.180; y 13/668.185.

En una forma de realización, el electrodo de reducción oxidante 114 se puede sellar o ensamblar de otra manera en un módulo de electrodo de reducción oxidante que está sumergido en el medio iónicamente conductor en la cámara de celda 104. Al menos un canal de aire 118 (individualmente los canales de aire 118a, 118b, 118c y 118d) se puede extender hacia el módulo del electrodo de reducción oxidante, para proporcionar aire o cualquier otro oxidante al electrodo de reducción oxidante 114. Se describen detalles adicionales de tal configuración en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Número 13/531.962.

Como se muestra, en formas de realización que contienen un electrodo de carga separado 116, el electrodo de carga 116 puede estar posicionado entre el electrodo de reducción oxidante 114 y el electrodo de combustible 112. En formas de realización de la celda 110 que carecen de un electrodo de carga separado 116, el electrodo de reducción oxidante 114 se puede utilizar tanto durante la carga como durante la descarga de la celda 110 (es decir, como un ánodo durante la carga y como un cátodo durante la descarga).

En la forma de realización ilustrada de la Figura 1, los electrodos de carga 116 están asociados con cada celda 100. Aunque en la forma de realización ilustrada el electrodo de carga 116 está separado del electrodo de combustible 112, se puede apreciar que, en algunas formas de realización, el electrodo de carga 116 puede comprender una porción del electrodo de combustible 112, lo que requiere un material eléctricamente aislante apropiado. Como se muestra, el electrodo de carga 116 dedicado puede estar posicionado generalmente entre el electrodo de combustible 112 y el electrodo de reducción oxidante 114; sin embargo, también son posibles diversas disposiciones diferentes. Un electrodo de carga 116 puede estar posicionado separado del electrodo de combustible 112. En algunas formas de realización, el electrodo de carga 116 puede ser una porción del electrodo de combustible 112 (incluyendo, por ejemplo, que sea uno o más de los cuerpos de electrodo permeables). Al igual que con el electrodo de combustible 112, el electrodo de carga 116 se puede posicionar dentro de la cámara de celda 104, para que esté en contacto con el medio iónicamente conductor. El electrodo de carga 116 puede estar configurado para que participe en la oxidación de una especie oxidante oxidable, que está presente en el medio iónicamente conductor líquido, para promover la reducción de una especie del combustible metálico oxidada y el crecimiento del combustible metálico sobre el electrodo de combustible 112 durante la carga de la celda 110. Por consiguiente, en algunas formas de realización, el electrodo de carga 116 se puede caracterizar como un electrodo que desprende oxígeno, debido a la especie gaseosa formada durante el proceso de reducción en el electrodo de carga 116 durante

la carga de la celda electroquímica 110.

En una forma de realización, las burbujas que se forman durante la carga se pueden elevar desde donde éstas se desprenden en el electrodo de carga 116 hacia el nivel de electrolito líquido L, y desarrollar un flujo del medio iónicamente conductor. Se puede apreciar que la disposición separada de los electrodos de carga 116 puede impulsar generalmente las burbujas, y, por lo tanto, el flujo, lejos uno del otro, a través de los electrodos de reducción oxidante opuestos 112, un patrón de flujo que es representado generalmente mediante las flechas 120. También son posibles diversos patrones de flujo diferentes del medio iónicamente conductor, por ejemplo, tales como los descritos en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos Número de Serie 13/532.374 y 13/666.864. Además, aunque no se ilustra en la Figura 1, en algunas formas de realización, se pueden implementar difusores, desviadores de flujo u otros cuerpos modificadores de flujo.

El medio iónicamente conductor puede ser una solución acuosa. Los ejemplos de medios adecuados incluyen soluciones acuosas que comprenden ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido tríflico, ácido nítrico, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, cloruro de sodio, nitrato de potasio, hidróxido de litio, o cloruro de litio. En algunas formas de realización, el medio iónicamente conductor es hidróxido de potasio acuoso. En una forma de realización, el medio iónicamente conductor puede comprender un electrolito. Por ejemplo, se puede usar una solución electrolítica líquida convencional, o se puede usar un líquido iónico a temperatura ambiente, como se menciona en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Número de Serie 12/776.962. En algunas formas de realización, se pueden añadir aditivos al medio iónicamente conductor, incluyendo, pero sin limitación, aditivos que aumentan el proceso de electrodeposición del combustible metálico sobre el electrodo de combustible 112, tal como se describe en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos Número de Serie 13/028.496 y 13/526.432. Dichos aditivos pueden controlar el crecimiento dendrítico de las partículas de combustible, reducir la probabilidad de que las partículas de combustible se separen del electrodo de combustible 112 durante la descarga y/o creen un contacto eléctrico no deseado entre los electrodos internos al sistema de celda 100, por ejemplo.

En diversas formas de realización no limitativas, el electrodo de combustible 112, el electrodo de reducción oxidante 114 y el electrodo de carga separado 116 pueden estar conectados mediante un sistema conmutador que puede estar configurado para conectar la celda 110 y el sistema de celda 100 a una fuente de alimentación, una carga, u otras celdas en serie y/o en paralelo. Durante la descarga, los electrodos de combustible 112 se conectan a la carga, y funcionan como un ánodo de manera que los electrones cedidos por el combustible metálico, a medida que el combustible se oxida en el electrodo de combustible 112, fluyen hacia la carga externa. Los electrodos de reducción oxidante 114 funcionan como el cátodo durante la descarga, y están configurados para recibir electrones procedentes de la carga externa y reducir un oxidante que entra en contacto con el electrodo de reducción oxidante 114, específicamente oxígeno en el aire que rodea a la celda 110, oxígeno que está siendo alimentado a la celda 110, u oxígeno reciclado desde la celda 110. Durante la carga, el electrodo de combustible 112 se conecta a la fuente de alimentación, y funciona como un cátodo de modo que el combustible oxidado dentro del medio iónicamente conductor se reduce en el electrodo de combustible 112. El electrodo de carga 116 funciona como el ánodo durante la carga, y oxida el oxidante reducido que entra en contacto con el electrodo de carga 116, específicamente desprendiendo oxígeno en el medio iónicamente conductor. Son posibles diversas configuraciones y operaciones del sistema de conmutación del mismo, tales como las descritas en la Patente de Estados Unidos Número 8.309.259 y la Solicitud de Estados Unidos Número de Serie 12/885.268; 13/083.929; 13/299.167; 13/230.549 y 13/277.031.

Se puede apreciar que las reacciones electroquímicas que tienen lugar durante la carga y descarga del sistema de celda 100 pueden ser reacciones de reducción-oxidación (redox). Por ejemplo, en una forma de realización en la que el combustible metálico es cinc, el medio iónicamente conductor puede contener iones de cinc reducibles que se van a electrodepositar como combustible de cinc en el electrodo de combustible 112. En una de dichas formas de realización, la reacción de reducción tiene lugar en el electrodo de combustible 112 (el sitio de reducción), y se puede ajustar a $\text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$. La reacción de oxidación correspondiente tiene lugar en el electrodo de carga 116, y se puede ajustar a $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$. Por lo tanto, se entiende que el electrodo de carga 116 va a producir oxígeno gaseoso dentro del sistema de celda 100, y por lo tanto se puede caracterizar como un electrodo que desprende oxígeno. Se puede apreciar que en algunas formas de realización se utilizan diferentes combustibles metálicos, y que, por lo tanto, pueden tener lugar otras reacciones, que también pueden desprender oxígeno u otros gases en el sistema de celda 100.

En una forma de realización, donde el combustible metálico es cinc, la reacción de oxidación puede corresponder a la ecuación $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. Los iones de cinc se pueden unir con los iones hidróxido en el medio iónicamente conductor, de una manera que corresponda a $\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$. El cincato (Zn(OH)_4^{2-}) puede entonces fluir

en el medio iónicamente conductor, y estar disponible para reducción hasta el combustible de cinc en el electrodo de combustible 112 durante una carga futura del sistema de celda 100.

5 Durante un proceso de descarga, la concentración de la especie metálica reducible (por ejemplo, $Zn(OH)_4^{2-}$) en el electrolito se aumenta hacia un punto de saturación. Sin quedar ligado a ninguna teoría particular, pero a medida que se aumenta la concentración de la especie metálica reducible en la solución, la resistencia electrolítica (por ejemplo, resistencia de la celda interna) se puede aumentar. En la descarga, podría ser deseable una concentración más baja de iones de combustible metálico reducible en la solución, con lo cual se aumenta a la conductividad del electrolito y la densidad de potencia del sistema de celda 100. De manera adicional, se podría evitar de manera
10 eficaz un proceso de descarga profundo para eliminar la acumulación de combustible metálico acumulado (por ejemplo, durante un reinicio del electrodo de combustible) debido a una resistencia de electrolito alta, particularmente hacia el final de la descarga profunda cuando la especie de combustible metálico está a la concentración más alta.

15 De manera adicional, la concentración alta de iones de combustible metálico en la solución que rodea al electrodo de combustible en descarga, generalmente muy por encima del nivel de saturación a una temperatura dada, puede ocasionar la formación de cortos inter-electrodo. Sin quedar ligado a ninguna teoría particular, un posible mecanismo de la formación de cortos se puede describir de la siguiente manera. Las formaciones de óxido de combustible metálico (por ejemplo, ZnO) se pueden desarrollar sobre la superficie del electrodo de combustible en descarga
20 cuando la concentración de los iones de combustible metálico en la solución circundante aumenta por encima del nivel de saturación. Durante un proceso de carga posterior, el combustible metálico se puede electrodepositar sobre estas formaciones de óxido. Hacia el final del proceso de carga a medida que la concentración de iones de combustible metálico en el electrolito cae por debajo de la saturación, la formación de óxido metálico (por ejemplo, ZnO) se puede disolver. Posteriormente en una descarga más profunda, una porción del Zn metálico localizada
25 generalmente en una capa más interior del depósito se puede disolver electroquímicamente y se puede desarrollar una formación tipo escama conductora. Después, estas escamas relativamente grandes se pueden desprender o incrustar de manera no deseada alrededor de los electrodos, formando posiblemente un corto entre los electrodos impidiendo de manera eficaz el funcionamiento del sistema de celda 100.

30 Se puede apreciar que los electrodos múltiples de las celdas 110 dentro del mismo medio iónicamente conductor del sistema de celda electroquímica 100 facilitan la regulación de la concentración de ión metálico en solución. Esta idea de mantener celdas múltiples 110 en un volumen de electrolito individual del sistema de celda 100 proporciona una oportunidad única para regular la concentración de los iones de combustible metálico en el electrolito tanto durante un modo operativo normal como durante un modo o proceso de acondicionamiento (por ejemplo, para eliminar la
35 acumulación de combustible metálico acumulado o las formaciones dendríticas). Las ventajas de esta configuración se describen en los siguientes párrafos.

Se puede apreciar que, en una forma de realización, una cantidad fija de combustible y iones de combustible metálico se puede distribuir entre el combustible metálico en los electrodos de combustible 112 de cada una de las
40 celdas 100, combustible metálico desprendido (por ejemplo, dendritas sueltas) en el líquido iónicamente conductor, y iones de combustible metálico en solución con el líquido iónicamente conductor. Por consiguiente, la carga selectiva las celdas 110 puede reducir la concentración de iones de combustible metálico en el líquido iónicamente conductor en una manera controlada. Se puede apreciar que cargar ciertas celdas 110 con respecto a otras celdas 110 se pueden utilizar de manera similar para controlar la concentración de iones de combustible metálico en el líquido
45 iónicamente conductor, así como para controlar el combustible metálico en cada celda 110. En un modo operativo normal de una forma de realización del sistema de celda 100, todas las celdas 110 pueden estar activas (por ejemplo, no mantenidas en un estado de carga predeterminado (SOC); en esta situación, se aumenta al máximo la densidad de energía, o la capacidad de carga, del sistema de celda 100. Como alternativa, una fracción predeterminada de las celdas 110 puede estar en un estado activo mientras que la fracción restante de celdas 110
50 están en un estado inactivo (por ejemplo, mantenidas en un estado cargado en un SOC predeterminado para establecer la concentración de combustible metálico en el electrolito). En esta situación, la conductividad del electrolito y/o la densidad de potencia del sistema de celda 100 se pueden aumentar como resultado de una concentración más baja de iones de combustible metálico.

55 Además de las ventajas proporcionadas por la invención en un modo operativo normal, también se facilitan los procesos de acondicionamiento del sistema de celda 100. Por ejemplo, durante un modo de acondicionamiento, una fracción predeterminada de celdas 110 se mantiene en un estado inactivo, o cargado (es decir, SOC alto), lo cual reduce la concentración de iones metálicos en solución. La fracción restante de celdas 110 después se puede reiniciar, por ejemplo, para eliminar la acumulación de combustible metálico y/o las formaciones dendríticas

asociadas con los electrodos de combustible 112. Las formas de realización de dichos procesos de acondicionamiento se describen en los siguientes párrafos. Los primeros se pueden referir como un grupo cargado y los últimos como un grupo de reinicio. Como se indica más adelante, el reinicio de las celdas 110, sin embargo, se puede lograr mediante cualquier proceso apropiado. Por ejemplo, las formas de realización de dichos procesos de reinicio pueden incluir pulsos carga-descarga, o procesos de reinicio tal como los descritos en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Número de Serie 13/277.031.

En una forma de realización representada en la Figura 2, un proceso 202 para acondicionar el sistema de celda electroquímica 100 puede comprender una primera etapa 204 de distribuir los electrodos de combustible 112 en grupos, comprendiendo los grupos un grupo cargado y un grupo de reinicio. El electrodo o los electrodos de combustible 112 asignados al grupo cargado se pueden cargar hasta un SOC predeterminado en la etapa 206. Esto tendrá el efecto de ajustar la concentración de iones de combustible metálico en el medio iónicamente conductor del sistema de celda 100. El electrodo o electrodos de combustible 112 asignados al grupo de reinicio después se pueden reiniciar de acuerdo con un proceso de reinicio apropiado en la etapa 208.

En una forma de realización, el proceso de acondicionamiento 202 puede ser iniciado como resultado de una medición de tensión, una medición de corriente, una medición de impedancia, un SOC acumulativo (Ah), una medición de temperatura, una medición de capacidad de carga, un número de ciclo, un tiempo transcurrido, un programa predeterminado, un comando de usuario manual o una combinación de los mismos. Por ejemplo, uno o más dispositivos de detección asociados con el sistema de celda 100 (por ejemplo, asociado con cada celda 110) pueden estar configurados para medir estas mediciones, y/o pueden derivar estas mediciones a partir de estas u otras mediciones. En una forma de realización, las mediciones pueden ser para una o más celdas 110 en el sistema de celda 100, o pueden ser para el sistema de celda 100 en su conjunto. En una forma de realización, el uno o más dispositivos de detección pueden estar acoplados a un controlador (por ejemplo, electrónica, circuitería, y/ uno o más procesadores) configurado para recibir los datos detectados del uno o más dispositivos de detección. En una forma de realización, el controlador puede estar configurado para causar la carga o descarga selectiva de las celdas 110, como se describe en el presente documento. En una forma de realización, el controlador puede estar configurado para continuar midiendo, calculando, o estimando las mediciones de uno o más de los electrodos de combustible 112 o cualquier otra parte en el sistema de celda 100, y puede controlar selectivamente la carga y/o descarga de las celdas 110 de acuerdo con las mediciones. En algunas formas de realización, el proceso de acondicionamiento se inicia cuando está disponible la potencia a partir de una fuente de alimentación externa. El sistema de celda 100 puede salir del proceso de acondicionamiento 212 determinando si un electrodo de combustible 112 y/o celda 110 ha sido reiniciado satisfactoriamente en la etapa 210 basándose en una medición de tensión, una medición de corriente, una medición de impedancia, un SOC acumulativo (Ah), una capacidad de carga o una combinación de las mismas. En algunas formas de realización, el sistema de celda 100 puede salir del proceso de acondicionamiento 212 basándose en un programa predeterminado, tiempo transcurrido, un comando de usuario manual, cuando no está disponible una fuente de alimentación externa, o una combinación de los mismos.

En una forma de realización, los electrodos de combustible 112 se distribuyen en grupos, comprendiendo los grupos un grupo cargado y un grupo de reinicio de acuerdo con un programa predeterminado. En otras formas de realización, la capacidad de carga de un electrodo de combustible 112 se puede detectar mediante cualquier medio apropiado, o calcular basándose en los datos medidos. En una forma de realización, si la capacidad de carga es menor que una capacidad de carga predeterminada en más de una cantidad umbral, el electrodo de combustible se puede asignar al grupo de reinicio.

En una forma de realización, se puede utilizar el número de ciclo para determinar un orden pre-programado en un proceso de acondicionamiento del sistema 100. Por ejemplo, en el sistema 100 que comprende cuatro celdas 110a-d, después de un primer número predeterminado de ciclos de carga-descarga, todas las celdas "impares" (es decir, las celdas 110a y 110c en la forma de realización ilustrada) entran a un proceso de reinicio mientras que las celdas "pares" (es decir, las celdas 110b y 110d en la forma de realización ilustrada) permanecen cargadas, ajustando de este modo la concentración de iones de combustible metálico reducibles en el electrolito. Una vez que las celdas 110a y 110c se reinician, el sistema 100 puede entrar entonces a un modo normal de carga/descarga. Después de un segundo número predeterminado de ciclos de carga-descarga, todas las celdas "pares" (es decir, las celdas 110b y 110d en el presente documento) pueden entonces comenzar el reinicio, manteniéndose todas las celdas "impares" (es decir, 110a y 110c en el presente documento) en condición cargada. Tal programa se puede repetir un número infinito de veces y en cualquier patrón alternativo apropiado. Como alternativa, las celdas 110 se pueden reiniciar en un patrón secuencial. Por ejemplo, después de un primer número predeterminado de ciclos de carga-descarga, la celda 110a comienza el reinicio mientras que todas las demás celdas 110b-d del sistema 100 permanecen cargadas. Después de un segundo número predeterminado de ciclos de carga-descarga, la celda 110b comienza el reinicio

mientras que todas las otras celdas 110a,c,d del sistema de celda 100 permanecen cargadas. Este patrón de acondicionamiento puede proceder a través de cualquier número apropiado de celdas 110 en el sistema 100.

- En algunas formas de realización, se puede determinar una medición de tensión entre el electrodo de combustible 112 y un electrodo oxidante 114 asociado durante un proceso de descarga, o entre un electrodo de combustible 112 y un electrodo de carga 116 asociado durante un proceso de carga. Al comparar esta medición de tensión con una tensión predeterminada asociada con el electrodo de combustible 112, la celda 110 y/o el electrodo de combustible 112 se pueden asignar al grupo de reinicio. Por ejemplo, si la tensión de descarga medida entre el electrodo de combustible 112a y el electrodo oxidante 114a es menor que la tensión de descarga predeterminada en más de una cantidad umbral, el electrodo de combustible 112a se puede asignar al grupo de reinicio basándose en esta comparación. Como alternativa, si la tensión de carga medida entre el electrodo de combustible 112a y el electrodo de carga 116a es mayor que la tensión de carga predeterminada en más de una cantidad umbral, el electrodo de combustible 112a puede ser asignado al grupo de reinicio.
- En algunas formas de realización, la resistencia óhmica del electrodo de combustible 112 se puede determinar a través de una medición de tensión o de corriente entre el electrodo de combustible 112 y cualquier otro electrodo apropiado asociado con el sistema de celda 100. La resistencia determinada se puede comparar con una resistencia predeterminada o valor de resistencia predeterminado; y la celda 110 y/o el electrodo de combustible 112 se pueden asignar al grupo de reinicio basándose en esta comparación. Por ejemplo, si la resistencia óhmica entre el electrodo de combustible 112a y el electrodo de carga 116a es mayor que una resistencia predeterminada medida entre los mismos dos electrodos en más de una cantidad umbral, la celda 110a se puede asignar al grupo de reinicio.

En una forma de realización, el proceso de reinicio (que puede ser un subproceso del proceso de acondicionamiento del sistema de celda 100, como se describe en el presente documento) puede comprender descargar las celdas 110 a una velocidad lo suficientemente lenta para eliminar electroquímicamente todas las formaciones de metal del combustible, por lo que se media la acumulación dendrítica metálica en los electrodos de combustible 112. Por ejemplo, la descarga puede proceder a una tensión constante seguida de una descarga a una corriente constante. La descarga a tensión constante puede ser una descarga limitada por tensión en la que la descarga avanza hasta que la corriente de descarga cae por debajo de un límite de corriente predeterminado. La descarga a corriente constante puede ser una descarga limitada por corriente en la que la descarga avanza hasta que la tensión de descarga cae por debajo de un límite de tensión predeterminado. Los límites en el proceso de reinicio se pueden definir basándose en un equilibrio óptimo entre 1) eliminación suficiente de formaciones de combustible metálico no deseadas en el electrodo de combustible 112 y 2) la factibilidad operativa (por ejemplo, finalización del procedimiento de reinicio en un tiempo apropiadamente corto para soportar la exigencia operativa). En algunas formas de realización, el límite de tensión predeterminado de la descarga a corriente constante puede ser igual al límite de corte de la etapa de descarga a tensión constante previa o cualquier otro valor predeterminado o medido apropiado.

En una forma de realización, la descarga de los electrodos de combustible dentro del grupo de reinicio puede comprender descargar los electrodos de combustible a una tensión generalmente constante hasta una densidad de corriente de descarga por debajo de aproximadamente $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, y descargar los electrodos de combustible a una corriente generalmente constante hasta una tensión de celda por debajo de aproximadamente 1 V. En una forma de realización, la densidad de corriente de la descarga de corriente puede estar por debajo de aproximadamente $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En una forma de realización, la corriente constante puede estar por debajo de aproximadamente $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En una forma de realización, la corriente constante puede estar por debajo de aproximadamente $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En una forma de realización, la descarga a la corriente generalmente constante puede ser hasta una tensión de celda de aproximadamente 0,5 V. En algunas formas de realización, la descarga de los electrodos de combustible dentro de un grupo de reinicio puede ser a una tensión generalmente constante hasta una densidad de corriente de descarga por debajo de aproximadamente $10 \text{mA}/\text{cm}^2$. En una forma de realización, la descarga de los electrodos de combustible dentro de un grupo de reinicio puede ser a una tensión generalmente constante hasta una densidad de corriente de descarga por debajo de aproximadamente $1 \text{mA}/\text{cm}^2$.

En algunas formas de realización, el procedimiento de reinicio puede comprender pulsos de carga-descarga, lo que puede hacer que se reactiven algunas películas y/o partículas de metal de combustible pasivadas, aumentando de este modo la eficacia del procedimiento. Como un ejemplo no limitante de un método de reinicio por pulsos de carga-descarga, un electrodo de combustible 112 inicialmente se puede descargar en etapas disminuyendo la corriente o tensión de descarga por un valor de etapa predeterminado, de tal modo que el combustible metálico se oxide en el electrodo de combustible 112 sin entrar al régimen de pasivación, y un oxidante se reduce en el electrodo oxidante 114. La descarga se puede interrumpir entonces como resultado de una medición de tensión

apropiada, medición de corriente, un SOC acumulativo (Ah), medición de impedancia, medición de temperatura, capacidad de carga, tiempo transcurrido, programa predeterminado, comando de usuario manual, o una combinación de los mismos. Esto puede ir seguido inmediatamente de una etapa de carga en la que se aplica una corriente eléctrica entre el electrodo de combustible 112 y el electrodo de carga 116, de tal modo que el combustible metálico se reduce en el electrodo de combustible 112 y una especie oxidable del oxidante se oxida en el electrodo de carga 116. La etapa de carga se puede interrumpir entonces como resultado de una medición de tensión, medición de corriente, un SOC acumulativo (Ah), medición de impedancia, medición de temperatura, capacidad de carga, tiempo transcurrido, programa predeterminado, comando de usuario manual, o una combinación de los mismos. Estas etapas de carga/descarga del método de pulsos para reinicio se pueden repetir cualquier número apropiado de veces para mediar eficazmente la acumulación de formaciones de combustible metálico en el electrodo de combustible 112, reiniciando de este modo el electrodo de combustible 112 para proporcionar mayor capacidad de carga y capacidad de ciclado en los modos normales de funcionamiento del sistema de celda 100.

Una vez que la concentración de ión metálico en el electrolito es regulada por el SOC del o los electrodos de combustible 112 asignados al grupo cargado, se puede utilizar cualquier proceso de reinicio apropiado que comprenda cualquier número o tipo apropiado de etapas. Por ejemplo, se puede utilizar, adicionalmente o como alternativa, un proceso de reinicio tal como el que se describe en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Número de Serie 13/277.031.

Dependiendo de la aplicación deseada en términos de su demanda de potencia o energía, el sistema de celda 100 se puede hacer funcionar en un modo de densidad de potencia alta o en modo de densidad de energía alta. Por lo tanto, se puede apreciar que la invención descrita en el presente documento esencialmente desacopla la potencia y la densidad de energía del sistema de celda 100, suministrando un grado elevado de flexibilidad.

25 **EJEMPLOS**

En una forma de realización ejemplar, se proporciona un sistema de celda electroquímica de Zn-aire como una tetracelda que comprende cuatro celdas. El medio iónicamente conductor es un electrolito que comprende Zn 1,4 M en KOH 8 M. Los iones de cinc reducibles se electrodepositan como combustible de cinc en los electrodos de combustible del sistema de celda. La capacidad de carga completa del sistema de celda es de aprox. 700 Ah (175 Ah por celda). La Tabla 1 muestra la concentración de ión de Zn regulada en el electrolito en función del número de celdas en un estado cargado (es decir, permanecen inactivas para ajustar la concentración de ión de Zn en el electrolito).

35 **Tabla 1: Molaridad del Zn en función del número de celdas mantenidas en estado cargado con concentración de electrolito inicial de Zn 1,4 M.**

Número de celdas en estado cargado	SOC del sistema de celda (Ah)	Molaridad de Zn en el electrolito	% de saturación
0	0	1,4	1,82
1	175	1,09	1,41
2	350	0,77	1
3	525	0,456	0,59

Cuando todas las celdas están en un estado activo (es decir, SOC del sistema de celda = 0 Ah), la capacidad de carga del sistema de celda está a su valor máximo de 700 Ah y la concentración inicial de ión metálico en la solución de electrolito es Zn 1,4 M. El grado de saturación de Zn está en su valor más alto de 1,82 (calculado a partir de la molaridad de Zn dividida entre 0,77 M, que es la concentración de saturación a temperatura ambiente). Si una celda se asigna a un estado cargado (es decir, SOC del sistema de celda = 175 Ah), la capacidad de carga del sistema de celda cae a 525 Ah, la concentración inicial de ión metálico en la solución de electrolito cae a Zn 1,09 M, y el grado de saturación de Zn desciende a 1,41. En esta situación, la densidad de potencia del sistema aumenta y la probabilidad de pasivación del electrodo de Zn disminuye como resultado de una concentración inferior de iones de combustible metálico en el electrolito. La densidad de potencia se maximiza y la probabilidad de pasivación del electrodo de Zn se minimiza a medida que los procesos de carga/descarga proceden sin impedimentos mediante las altas concentraciones de Zn en solución si tres celdas se mantienen en un estado cargado (es decir, SOC del sistema de celda = 525 Ah).

Las formas de realización ilustradas anteriores se han proporcionado únicamente para ilustrar los principios estructurales y funcionales de la presente invención y no pretenden ser limitantes. Por ejemplo, la presente invención se puede poner en práctica utilizando una diversidad de combustibles, oxidantes, electrolitos, y/o

configuraciones estructurales generales o materiales.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para acondicionar un sistema de celda electroquímica (100) que comprende al menos dos celdas electroquímicas (110), en el que cada celda comprende:
- 5 (i) un electrodo de combustible (112) para recibir combustible metálico electrodepositado;
(ii) un electrodo oxidante (114) separado del electrodo de combustible; y
(iii) un electrodo de carga (116) separado del electrodo de combustible;
- 10 comprendiendo el sistema de celda un alojamiento (102) que define una cámara interior (104) que contiene al menos dos celdas electroquímicas y un medio iónicamente conductor que se comunica con las celdas del sistema de celda electroquímica y los electrodos para conducir iones para soportar reacciones electroquímicas en los electrodos de combustible, oxidante y de carga, comprendiendo el medio iónicamente conductor iones de combustible metálicos reducibles;
- 15 estando el electrodo de combustible (112) y el electrodo oxidante (114) de cada celda configurados para oxidar, durante un modo de descarga, el combustible metálico en el electrodo de combustible y reducir un oxidante en el electrodo oxidante para generar una corriente de descarga eléctrica entre los mismos para la aplicación a una carga;
- y
- 20 estando el electrodo de combustible (112) y el electrodo de carga (116) de cada celda (110) configurados para reducir, durante un modo de carga, una especie reducible del combustible para electrodepositar el combustible en el electrodo de combustible y oxidar una especie oxidable del oxidante mediante la aplicación de una corriente de carga eléctrica entre los mismos procedente de una fuente de alimentación;
- en el que el proceso de acondicionamiento comprende:
- 25 (i) seleccionar de los electrodos de combustible de las al menos dos celdas electroquímicas: una fracción cargada de electrodo o electrodos de combustible y una fracción de reinicio de electrodo o electrodos de combustible, en la que la fracción cargada de electrodo o electrodos de combustible se carga a un estado de carga predeterminado para reducir la concentración de iones de combustible metálico en solución en el medio iónicamente conductor;
- 30 (ii) mantener el electrodo o electrodos de combustible dentro de la fracción cargada en o por encima del estado predeterminado de carga; y
(iii) reiniciar el electrodo o electrodos de combustible dentro de la fracción de reinicio, mientras que el electrodo o electrodos de combustible dentro de la fracción cargada se mantienen en o por encima del estado predeterminado de carga.
- 35
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el electrodo de carga (116) de cada celda (110) se selecciona del grupo que consiste en: (a) el electrodo oxidante (114), (b) un tercer electrodo, y (c) parte del electrodo de combustible (112).
- 40 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, después de seleccionar la fracción cargada de electrodos de combustible, cargar la fracción cargada al estado predeterminado de carga.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho reinicio comprende eliminar formaciones dendríticas en el electrodo o electrodos de combustible (112).
- 45
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho reinicio comprende descargar el electrodo o electrodos de combustible (112) dentro de la fracción de restablecimiento a una velocidad suficientemente lenta para eliminar las formaciones de combustible metálico en el electrodo o electrodos de combustible.
- 50
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la descarga del electrodo o electrodos de combustible (112) dentro de la fracción de reinicio a la velocidad suficientemente lenta comprende la descarga del electrodo o electrodos de combustible a una tensión generalmente constante hasta una densidad de corriente de descarga por debajo de aproximadamente $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, y la descarga del electrodo o electrodos de combustible a una corriente generalmente constante hasta una tensión de celda por debajo de aproximadamente 1 V.
- 55
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la corriente constante está por debajo de aproximadamente $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la descarga a la corriente generalmente constante es hasta una tensión de celda de aproximadamente 0,5 V.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la descarga del electrodo o electrodos de combustible (112) dentro de la fracción de reinicio a la velocidad suficientemente lenta comprende la descarga del electrodo o electrodos de combustible a una tensión generalmente constante hasta una densidad de corriente de descarga por debajo de aproximadamente 10 mA/cm².

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, utilizar, para iniciar dicho proceso de acondicionamiento, uno o más de una medición de tensión, una medición de corriente, una medición de impedancia, una medición de temperatura, una medición de capacidad de carga, un tiempo transcurrido, un programa predeterminado, y un comando de usuario manual.

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además detectar la disponibilidad de energía de una fuente de alimentación externa, e iniciar el proceso de acondicionamiento cuando la potencia de la fuente de alimentación externa está disponible.

12. Un proceso para eliminar las formaciones de acumulación dendríticas o de combustible metálico en un sistema de celda electroquímica (100) que comprende una pluralidad de celdas (110), cada una de las cuales comprende:

- (i) un electrodo de combustible (112) configurado para recibir combustible metálico electrodepositado en el mismo;
- (ii) un electrodo oxidante (114) separado del electrodo de combustible;
- (iii) un electrodo de carga (116) separado del electrodo de combustible;

estando la pluralidad de celdas contenidas en un alojamiento (102) que define una cámara interior (104) que contiene un volumen de medio iónicamente conductor en la misma;

comunicándose el medio iónicamente conductor con la pluralidad de celdas (110), comprendiendo el conductor iónico iones de combustible metálico reducibles en el mismo, y comunicando los electrodos para soportar reacciones electroquímicas en los electrodos;

estando el electrodo de combustible (112) y el electrodo oxidante (114) configurados para oxidar, durante un modo de descarga, el combustible metálico en el electrodo de combustible y reducir un oxidante en el electrodo oxidante para generar una corriente de descarga eléctrica entre los mismos para la aplicación a una carga; y

estando el electrodo de combustible (112) y el electrodo de carga (116) configurados para reducir, durante un modo de carga, los iones de combustible metálico reducibles a medida que el combustible metálico se electrodeposita en el electrodo de combustible y oxidar una especie oxidable del oxidante mediante la aplicación de una corriente de carga eléctrica entre los mismos procedente de una fuente de alimentación; comprendiendo el proceso:

- (i) cargar al menos una de la pluralidad de las celdas (110) para reducir una concentración de los iones de combustible metálico reducibles en el medio iónicamente conductor; y
- (ii) cuando la concentración reducida de iones de combustible metálico reducibles está por debajo de una cantidad umbral, descargar o reiniciar al menos otra celda de la pluralidad de celdas (110), mientras que la al menos una pluralidad de celdas se mantiene en un estado cargado.

13. El proceso de la reivindicación 12, que comprende además medir uno o más de una medición de tensión, una medición de corriente, una medición de impedancia, una medición de temperatura y una capacidad de carga asociada con una o más de la pluralidad de celdas (110), y calcular la concentración reducida de iones de combustible metálico reducibles en el medio iónicamente conductor basándose en dicha medición.

14. El proceso de la reivindicación 12, en el que el electrodo de carga (116) se selecciona del grupo que consiste en: (a) el electrodo oxidante (114), (b) un tercer electrodo, y (c) parte del electrodo de combustible (112).

15. Un sistema de celda electroquímica (100) que comprende al menos dos celdas electroquímicas (110), en el que cada celda comprende:

- (i) un electrodo de combustible (112) para recibir combustible metálico electrodepositado;
- (ii) un electrodo oxidante (114) separado del electrodo de combustible; y

(iii) un electrodo de carga (116) separado del electrodo de combustible;

comprendiendo el sistema de celda (100) un alojamiento (102) que define una cámara interior (104) que contiene al menos las dos celdas electroquímicas (110) en la misma, y un medio iónicamente conductor que se comunica con las celdas electroquímicas y los electrodos para conducir iones para soportar reacciones electroquímicas en los electrodos de combustible, oxidante y de carga, comprendiendo el medio iónicamente conductor iones de combustible metálicos reducibles; estando el electrodo de combustible (112) y el electrodo oxidante (114) de la celda configurados para oxidar, durante un modo de descarga, el combustible metálico en el electrodo de combustible y reducir un oxidante en el electrodo oxidante para generar una corriente de descarga eléctrica entre los mismos para la aplicación a una carga; y estando el electrodo de combustible (112) y el electrodo de carga (116) de la celda configurados para reducir, durante un modo de carga, una especie reducible del combustible para electrodepositar el combustible en el electrodo de combustible y oxidar una especie oxidable del oxidante mediante la aplicación de una corriente de carga eléctrica entre los mismos procedente de una fuente de alimentación; y un controlador configurado para llevar a cabo el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-14.

16. El sistema de celda electroquímica (100) de acuerdo con la reivindicación 15, el electrodo de carga (116) se selecciona del grupo que consiste en: (a) el electrodo oxidante (114), (b) un tercer electrodo, y (c) parte del electrodo de combustible (112).

17. El sistema de celda electroquímica (100) de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el electrodo de combustible (112) de la primera celda electroquímica comprende una serie de cuerpos de electrodo permeables dispuestos en una relación separada.

18. El sistema de celda electroquímica (100) de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la concentración reducida de iones de combustible metálico reducibles en solución con el medio iónicamente conductor está regulada por el uno o más controladores que se cargan o descargan, mientras que la primera celda electroquímica (110) se mantiene en o por encima del estado predeterminado de carga; y, el uno o más controladores están configurados para iniciar un proceso de carga, descarga o reinicio en al menos otro cuerpo de electrodo permeable de la primera celda electroquímica (110).

19. El sistema de celda electroquímica (100) de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el proceso de reinicio está configurado para eliminar las formaciones de combustible dendríticas o pasivadas presentes en el electrodo de combustible (112).

FIG. 1

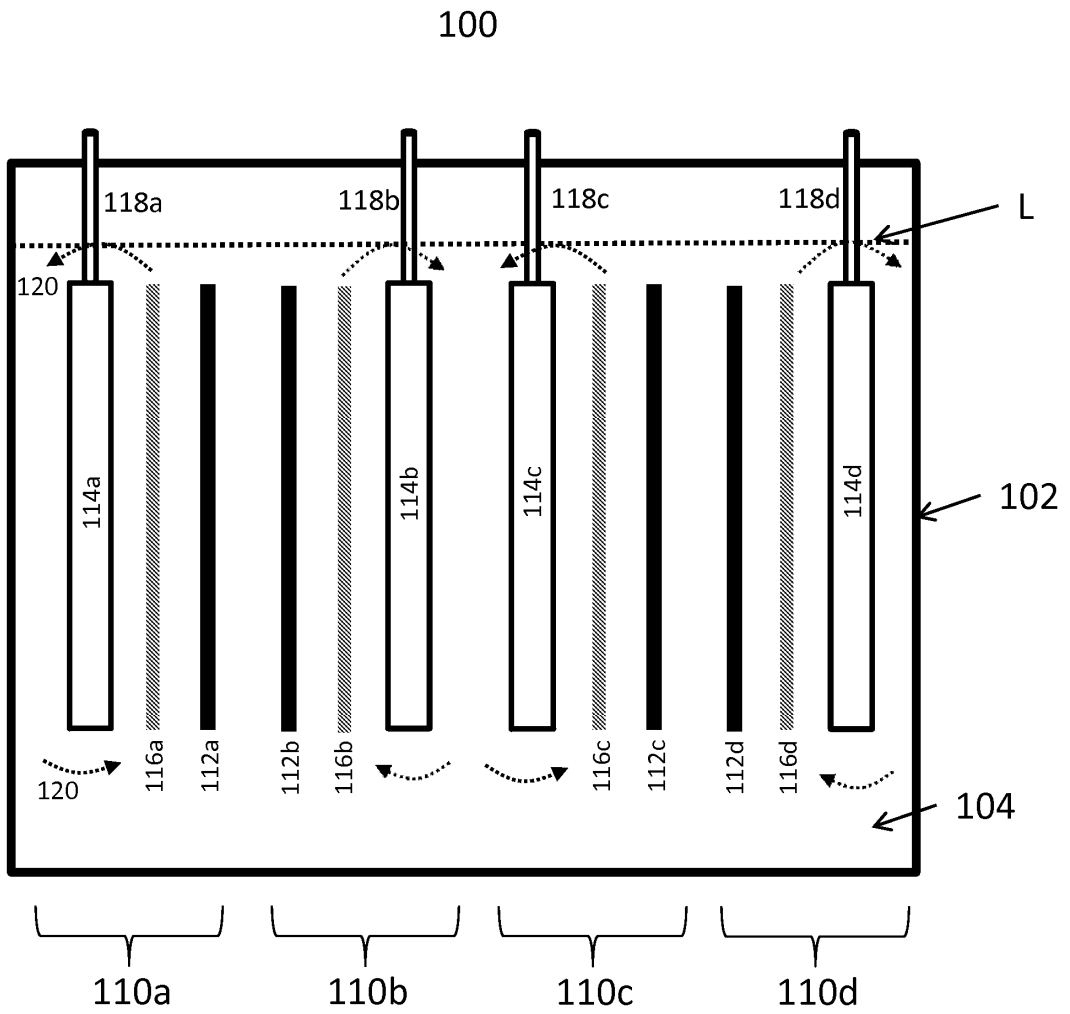


FIG. 2

