

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 715**

51 Int. Cl.:

H01M 2/38	(2006.01)
H01M 10/04	(2006.01)
H01M 10/44	(2006.01)
H01M 12/08	(2006.01)
H01M 10/06	(2006.01)
H01M 10/30	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2016 PCT/US2016/023439**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2016 WO16149702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2016 E 16716984 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3271957**

54 Título: **Celda electroquímica que comprende un combustible electrodepositado**

30 Prioridad:

19.03.2015 US 201562135511 P

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

08.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRISHNAN, RAMKUMAR;
FRIESEN, CODY;
HAYES, JOEL;
TRIMBLE, TODD y
FRIESEN, GRANT**

74 Agente/Representante:

CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes

ES 2 726 715 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 electroquímica que comprende un combustible electrodepositado

5 REFERENCIA CRUZADA A UNA SOLICITUD RELACIONADA

Esta solicitud de patente reivindica la prioridad de la solicitud de patente provisional 62/135.511, presentada el 19 de marzo de 2015.

10 CAMPO

La invención se refiere a celdas electroquímicas que comprenden combustible metálico electrodepositado, y más particularmente a la configuración y el funcionamiento de sistemas de celdas electroquímicas para producir de manera reversible un revestimiento metálico de combustible más uniforme.

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. Al mismo tiempo, se genera gas oxígeno cuando el electrodo de carga oxida los iones del oxidante disociados del óxido metálico. La celda electroquímica comprende un electrolito para soportar las reacciones de los iones oxidados/reducidos. Se divulgan ejemplos para dichas celdas en los documentos DE 16 71 929 A1 y FR 2 998 719 A1.

El combustible metálico electrodepositado se deposita como resultado del campo eléctrico establecido en el electrolito. La distribución de la corriente eléctrica sobre el electrodo de combustible afecta al espesor resultante y la uniformidad del combustible metálico galvanizado en su superficie. Por ejemplo, los bordes y las esquinas del electrodo de combustible se caracterizan generalmente por campos eléctricos más altos que se traducen en potenciales más altos, mayores tasas de electrodeposición de combustible metálico y, por lo tanto, una mayor probabilidad de formación de dendritas.

Entre otras cosas, la presente solicitud se esfuerza por proporcionar una forma eficaz y mejorada de operar celdas electroquímicas que comprende combustible metálico electrodepositado para producir de manera reversible un revestimiento metálico de combustible más uniforme.

RESUMEN

40

Un aspecto de la invención proporciona un sistema de celdas electroquímicas que comprende: una pluralidad de celdas electroquímicas, en el que cada celda electroquímica comprende: un electrodo de combustible; un electrodo oxidante separado del electrodo de combustible; un primer electrodo de carga posicionado entre el electrodo oxidante y el electrodo de combustible; un segundo electrodo de carga posicionado en el lado del electrodo oxidante opuesto al lado orientado hacia el electrodo de combustible; un tercer electrodo de carga posicionado entre los electrodos de combustible de celdas electroquímicas separadas; un medio iónicamente conductor común a la pluralidad de celdas electroquímicas y en contacto con los electrodos de cada una; y una pluralidad de conmutadores, estando cada conmutador asociado con uno de los electrodos y acoplado operativamente a un controlador, en el que el controlador está configurado para controlar las operaciones de descarga y carga de las celdas controlando un estado abierto y un estado cerrado para cada conmutador de la pluralidad de conmutadores, de tal forma que al menos uno de la pluralidad de conmutadores esté en un estado abierto y al menos uno de la pluralidad de conmutadores esté en un estado cerrado durante cada una de las operaciones de descarga y carga.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método para cargar o descargar dicho sistema de celdas electroquímicas, comprendiendo el método: utilizar el controlador para controlar selectivamente las operaciones de descarga y carga del sistema de celdas electroquímicas.

Aún otro aspecto proporciona un método para descargar un sistema de celdas electroquímicas que comprende una pluralidad de celdas electroquímicas, en el que cada celda electroquímica comprende: un electrodo de combustible;

un electrodo oxidante separado del electrodo de combustible; un primer electrodo de carga posicionado entre el electrodo oxidante y el electrodo de combustible; un segundo electrodo de carga posicionado en el lado del electrodo oxidante opuesto al lado orientado hacia el electrodo de combustible; un medio iónicamente conductor común a la pluralidad de celdas electroquímicas y en contacto con los electrodos de cada una; una pluralidad de
 5 conmutadores, estando cada conmutador asociado con uno de los electrodos y acoplado operativamente a un controlador, en el que el controlador está configurado para seleccionar entre varios modos de carga diferentes controlando un estado abierto y un estado cerrado para cada conmutador de la pluralidad de conmutadores, de tal forma que al menos uno de la pluralidad de conmutadores esté en un estado abierto y al menos uno de la pluralidad de conmutadores esté en un estado cerrado durante cada uno de los varios modos de carga diferentes;
 10 comprendiendo el método: utilizar el controlador para descargar el sistema de celdas electroquímicas y cargar al menos una de la pluralidad de celdas electroquímicas en el sistema durante un periodo de tiempo mientras se descargan las celdas electroquímicas restantes en el sistema; en el que la carga de la al menos una celda electroquímica comprende aplicar corriente eléctrica entre uno o más de los electrodos de combustible a un potencial catódico y uno de los electrodos de carga a un potencial anódico para generar un flujo convectivo en al
 15 menos una celda electroquímica a medida que se desprende el oxígeno del medio iónicamente conductor y se carga el electrodo de combustible.

Se observa que durante la descarga, la convección puede generarse de forma continua o intermitente al elegir cualquiera de los modos descritos anteriormente utilizando el controlador.

20 Otras características y ventajas de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, los dibujos adjuntos y las reivindicaciones adjuntas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25 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:

30 La Figura 1 representa una vista esquemática en sección transversal de un sistema de celdas electroquímicas que comprende dos celdas electroquímicas de acuerdo con una forma de realización.
 La Figura 2 representa un sistema que comprende múltiples biceldas conectadas o sistemas conectados como se representa en la Figura 1, de acuerdo con una forma de realización.
 La Figura 3 representa una vista esquemática de una batería de acuerdo con una forma de realización.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Como una forma de realización ejemplar no limitante de la invención, la Figura 1 ilustra una vista esquemática en sección transversal del sistema de celdas electroquímicas 100. Como se muestra, los componentes del sistema de
 40 celdas electroquímicas 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 medio 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
 45 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 celdas 100. Más específicamente, como se explica más adelante, de acuerdo con formas de realización, el alojamiento común 102 está configurado para albergar dos celdas 110a y 110b, o una bicelda, de manera que el medio iónicamente conductor es común a ambas celdas 110a y 110b. En una forma de realización, la cantidad de
 50 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 celdas 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 Patentes
 55 de Estados Unidos N.º 8.906.563 y 9.269.996 y la Solicitud de Patente de Estados Unidos N.º 20130115523. 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 celdas

electroquímicas 100 puede incluir elementos o disposiciones de una o más de las Patentes de Estados Unidos
 Números 8.168.337; 8.309.259; 8.491.763; 8.492.052; 8.659.268; 8.877.391; 8.895.197; 8.911.910;
 9.105.910; 9.105.946; 9.178.207; 9.269.995; 9.269.996; Publicaciones de Estados Unidos Números 20100316935;
 20110070506; 20110250512; 20120321969; 20130115523; 20130115526; 20140091631; 20140227615; y
 5 20150104679.

En una forma de realización del sistema de celdas 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
 10 a partir de cada celda, y/o 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 dos celdas 110a y 110b en el mismo (que también
 pueden denominarse subceldas) y, por lo tanto, el sistema puede denominarse bicelda 100. Se puede apreciar que
 las dos subceldas (individualmente celda 110a y 110b) definen la bicelda 100, y están contenidas en un medio
 iónicamente conductor común, como se ilustra en la Figura 1, aunque también se pueden incluir celdas adicionales
 15 en otras formas de realización (es decir, formando una tricelda, una quadcell, una pentacelda, etc.). En otras
 formas de realización, cada celda 110a y 110b puede alojarse en alojamientos separados, definiendo cada uno una
 cámara de celda interior configurada para contener un volumen distinto de medio iónicamente conductor. Los
 alojamientos separados se pueden unir para compartir el volumen de líquido iónicamente conductor distribuido a
 través de los alojamientos. En tal configuración, las celdas pueden compartir componentes electrónicos comunes,
 20 conmutadores, circuitería y/o controlador, por ejemplo.

En algunas formas de realización, las celdas 110 pueden compartir electrodos comunes. En otras formas de
 realización, tales como la mostrada en la Figura 1, cada celda 110a y 110b contiene su propio electrodo de
 combustible asociado 112a y 112b, electrodo oxidante 114a y 114b, y electrodos de carga 116a1, 116a2 y 116b1 y
 25 116b2 (es decir, que pueden estar separados entre sí). Como se representa en la Figura 1, el electrodo de
 combustible 112a, el electrodo oxidante 114a y los electrodos de carga 116a1 y 116a2 están asociados con la celda
 110a. De manera similar, el electrodo de combustible 112b, el electrodo oxidante 114b y los electrodos de carga
 116b1 y 116b2 están asociados con la celda 110b. El electrodo de carga 116ab3 es un electrodo común compartido
 por ambas celdas 110a y 110b. En algunas formas de realización, el electrodo de carga común 116ab3 no necesita
 30 estar presente. En algunas formas de realización, 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). Aunque las celdas 110a y 110b se describen como celdas diferentes, en uno o más modos, los
 35 electrodos de las mismas pueden funcionar colectivamente como una celda individual. Por ejemplo, los electrodos
 de combustible 112a y 112b pueden descargarse juntos y los electrodos oxidantes 114a y 114b pueden reducir un
 oxidante juntos. Las celdas 110a y 110b se describen como celdas diferentes porque, como se analizará más
 adelante, también pueden operarse por separado en uno o más modos diferentes. Por lo tanto, la referencia a estas
 celdas como diferentes o separadas no significa que estén completamente separadas o diferentes en un sentido
 40 electroquímico en todos los modos. Como se mencionará más adelante, las celdas que son diferentes en un sentido
 electroquímico pueden compartir electrodos comunes. Por ejemplo, dos electrodos oxidantes que comparten un
 electrodo de combustible común aún pueden ser dos celdas porque hay diferentes parejas electroquímicas.

Los electrodos de combustible 112a y 112b del sistema de celdas 100 pueden estar soportados en la cámara de
 45 celda interior 104 para que entren en contacto por el medio iónicamente conductor. En una forma de realización,
 cada electrodo de combustible 112a y 112b es un electrodo de combustible metálico que funciona como un ánodo
 cuando el sistema de celdas 100 funciona en modo de descarga, o de generación de electricidad y funciona como
 un cátodo cuando el sistema de celdas 100 funciona en modo de carga, o de consumo de electricidad. El
 combustible se puede proporcionar a la bicelda 100 como partículas suspendidas en el medio iónicamente
 50 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
 55 electrodo permeables, configuraciones y operación de los mismos en las Patentes y las Solicitudes de Patente de
 Estados Unidos N.º 8.168.337; 8.309.259; 8.659.268; 20110070506; 9.178.207; 9.105.946; 8.911.910.

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 postransición 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.

5

La forma de realización ilustrada de la Figura 1 representa un solo electrodo de combustible 112a y 112b asociado con cada celda 110a y 110b, sin embargo, en algunas formas de realización, los electrodos de combustible 112a y 112b pueden comprender una pluralidad de cuerpos de electrodos permeables separados, tal como se describe en las Patentes de Estados Unidos N.º 8.309.259 y 8.911.910 y 9.178.207. 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 N.º 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 puede ser el electrodo de combustible para una pluralidad de celdas adyacentes 110a, 110b. 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 la celda 110b, y el electrodo de carga común 116ab3 no necesita estar presente.

Los electrodos de reducción de oxidante 114a y 114b pueden ser de cualquier construcción o configuración apropiada. En una forma de realización, cada electrodo de reducción oxidante 114a y 114b puede estar generalmente configurado para soportar la reducción de oxígeno en el sistema de celdas electroquímicas 100, para crear una diferencia de potencial con el electrodo de combustible 112a y 112b durante la descarga del sistema de celdas 100. Este electrodo de reducción oxidante puede utilizarse en una celda electroquímica de metal-aire. En otras formas de realización, la reducción de oxidante puede configurarse para otros tipos de celdas electroquímicas tales como Ni-Zn, plomo-ácido, Ag-Zn y Ni-Cd.

20

En una forma de realización, cada electrodo de reducción oxidante 114a y 114b 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, los electrodos de reducción oxidante 114a y 114b están posicionados 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 112a y 112b. 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 con respecto a los electrodos oxidantes, se puede hacer referencia a las Publicaciones de Solicitudes de Patente de Estados Unidos N.º 20130115523, 20130022881, 20130115525, y 20130115526.

En una forma de realización, los electrodos de reducción oxidante 114a y 114b se pueden 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 (representado individualmente como los canales de aire 118a y 118b en la Figura 1) puede extenderse hasta el módulo de electrodo de reducción de oxidante, para proporcionar aire o cualquier otro oxidante a los electrodos de reducción de oxidante 114a y 114b. Se describen detalles adicionales de tal configuración en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N.º 20130115523.

Como se muestra, en formas de realización que contienen al menos un electrodo de carga separado, los electrodos de carga 116a1, 116a2 y 116b1 y 116b2 pueden colocarse en diversas ubicaciones. En la forma de realización ilustrada de la Figura 1, se posiciona un electrodo de carga entre cada electrodo de reducción de oxidante y el electrodo de combustible. En particular, el electrodo de carga 116a2 se posiciona entre el electrodo de reducción de oxidante 114a y el electrodo de combustible 112a en la celda 110a. De manera similar, el electrodo de carga 116b2 se posiciona entre el electrodo de reducción de oxidante 114b y el electrodo de combustible 112b en la celda 110b. Este posicionamiento evita que la formación de dendritas pase de un electrodo de combustible 112a, 112b a su respectivo electrodo de reducción de oxidante 114a, 114b. Esto se debe a que el crecimiento de combustible hacia el electrodo de reducción de oxidante 114a, 114b entrará en contacto primero con el electrodo de carga 116a2 y 116b2 y, por lo tanto, cortocircuitará los electrodos de carga y combustible. Entre las diversas funciones, los electrodos de carga 116a2 y 116b2 también pueden proporcionar circulación a través del desprendimiento de gas del medio iónicamente conductor a través del desprendimiento de oxígeno durante la recarga.

50

55

Además, en la forma de realización ilustrada de la Figura 1, otro electrodo de carga separado asociado con cada celda 110a y 110b se posiciona en el lado distal del electrodo de reducción de oxidante que está opuesto al lado orientado hacia el electrodo de combustible. Concretamente, el electrodo de carga 116a1 se posiciona en el lado distal del electrodo de reducción de oxidante 114a que está opuesto al lado orientado hacia el electrodo de combustible 112a en la celda 110a. De manera similar, el electrodo de carga 116b1 se posiciona en el lado distal del electrodo de reducción de oxidante 114b que está opuesto al lado del electrodo de combustible 112b en la celda 110b. La posición de los electrodos de carga 116a1 y 116b1 en el lado distal del electrodo de reducción de oxidante 114a y 114b permite la aplicación de corriente eléctrica a cada electrodo de carga 116a1 y 116b1, de manera que cada segundo electrodo de carga puede funcionar como el ánodo y los electrodos de combustible 112a y 112b pueden funcionar como el cátodo. Entre las diversas funciones, los electrodos de carga 116a1 y 116b1 también pueden afectar a la circulación del medio iónicamente conductor.

La forma de realización ilustrada de la Figura 1 incluye además un electrodo de carga común 116ab3 posicionado entre los electrodos de combustible 112a y 112b. El electrodo de carga 116ab3 proporciona un campo eléctrico más uniforme para los electrodos de combustible 112a y 112b y también es capaz de reducir o bloquear el crecimiento áspero o dendrítico entre los electrodos de combustible.

Como con los electrodos de combustible 112a y 112b, los electrodos de carga 116a2 y 116b2 y 116a1 y 116b1 pueden posicionarse dentro de la cámara de celda 104, de modo que estén en contacto con el medio iónicamente conductor. Los electrodos de carga 116a1, 116a2 y 116b1, 116b2 pueden configurarse para participar en la oxidación de una especie de oxidante oxidable, que está presente en el medio líquido iónicamente conductor, para promover la reducción de una especie de combustible metálico oxidado y el crecimiento del combustible metálico en los electrodos de combustible 112a y 112b durante la carga de cada celda 110a y 110b. Por consiguiente, en algunas formas de realización, los electrodos de carga 116a2 y 116b2 se pueden caracterizar como un electrodo que desprende oxígeno, debido a las especies gaseosas (O_2) formadas durante el proceso de reducción en los electrodos de carga 116a2 y 116b2 durante la carga de las celdas electroquímicas 110a y 110b.

Las burbujas formadas durante la carga pueden elevarse desde donde se desprenden en los electrodos de carga 116a1, 116a2 y 116b1, 116b2 hacia el nivel de electrolito líquido L, y desarrollar un flujo del medio iónicamente conductor. En una forma de realización, se puede formar un patrón de flujo que generalmente se representa mediante flechas 120. También son posibles diversos patrones de flujo diferentes del medio iónicamente conductor, por ejemplo, tal como los descritos en las Patentes de Estados Unidos N.º 8.906.563 y 9.269.996, incorporadas previamente en el presente documento en su totalidad. 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 patrón de flujo formado puede depender de qué electrodos de carga están recibiendo un potencial anódico para desprender una especie gaseosa (por ejemplo, O_2) y, por lo tanto, se pueden crear diferentes patrones de flujo en diferentes modos.

El medio iónicamente conductor puede ser una solución acuosa. Los ejemplos de medios adecuados incluyen soluciones acuosas que comprenden ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido triflórico, ácido nítrico, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, cloruro de sodio, nitrato de potasio, 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, puede usarse una solución electrolítica líquida convencional, o se puede usar un líquido iónico a temperatura ambiente, como se menciona en la Patente de Estados Unidos N.º 8.895.197, incorporada previamente por referencia anteriormente. 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 los electrodos de combustible 112a y 112b, tal como se describe en las Patentes de Estados Unidos N.º 8.877.391 y la Publicación N.º 20120321969, incorporadas previamente por referencia anteriormente. Dichos aditivos pueden controlar el crecimiento dendrítico de las partículas de combustible, reducir la probabilidad de que las partículas de combustible se separen de los electrodos de combustible 112a y 112b durante la descarga y/o creen un contacto eléctrico no deseado entre los electrodos internos al sistema de celdas 100, por ejemplo.

En diversas formas de realización no limitantes, cada electrodo de combustible 112a y 112b, cada electrodo de reducción de oxidante 114a y 114b, y cada electrodo de carga separado 116a1, 116a2, 116b1, 116b2 se pueden conectar mediante un sistema de conmutación (ilustrado esquemáticamente en la Figura 1) que puede configurarse para conectar cada celda 110a y 110b y el sistema de celdas 100 a una fuente de alimentación PS, una carga u otras celdas en serie y/o en paralelo. Un experto en la técnica debe entender que la carga es una carga externa y, por ejemplo, puede tomar el lugar de la fuente de alimentación ilustrada PS durante la descarga.

5 Durante la descarga, los electrodos de combustible 112a y 112b se conectan a la carga y funcionan como ánodos de manera que los electrones emitidos por el combustible metálico, a medida que el combustible se oxida en los electrodos de combustible 112a y 112b, fluyan hacia la carga externa. Los electrodos de reducción de oxidante 114a y 114b funcionan como cátodos durante la descarga, y están configurados para recibir electrones de la carga externa y reducir un oxidante que entra en contacto con los electrodos de reducción de oxidante 114a y 114b, específicamente oxígeno en el aire que rodea las celdas 110a y 110b, suministrándose oxígeno a las celdas 110a y 110b, o reciclándose el oxígeno de las celdas 110a y 110b.

10 La reacción de descarga también puede comprender un electrodo de combustible que oxida el combustible y un electrodo oxidante que participa en la reacción de reducción. Estas reacciones incluyen reacciones electroquímicas que se producen en celdas de baterías tales como baterías de Pb-ácido, Ni-Zn, Ni-Cd, Ni-Fe, pero sin limitación a estas baterías. Una forma de realización de ejemplo que se describe en mayor detalle a continuación con referencia a la Figura 3.

15

Durante la carga, cada electrodo de combustible 112a y 112b se conecta a la fuente de alimentación PS a través de los conmutadores S_{112a} y S_{112b} , respectivamente, y funcionan como cátodos de manera que se reduzca una especie de combustible (por ejemplo, iones de combustible oxidados) dentro del medio iónicamente conductor y se electrodeposite en los electrodos de combustible 112a y 112b. Los electrodos de carga 116a2 y 116b2 están acoplados a la fuente de alimentación PS mediante los conmutadores S_{c1} y S_{c2} para que funcionen como ánodos durante la carga, y oxidar las especies oxidantes (por ejemplo, iones de oxígeno reducido) en el medio iónicamente conductor que entra en contacto con los electrodos de carga 116a2 y 116b2, específicamente desprendiendo oxígeno en el medio iónicamente conductor. Son posibles diversas configuraciones del sistema de conmutación y operaciones del mismo, tales como las descritas en las Patentes de Estados Unidos N.º 8.309.259, 8.911.910, 9.105.946, y 9.178.207 y las Publicaciones de Solicitud de Estados Unidos N.º 20110070506 y 20110250512.

En la forma de realización ilustrada en la Figura 1, los conmutadores S_{a1} , S_{a2} , S_3 , S_{b2} , y S_{b1} están asociados con los electrodos de carga 116a1, 116a2, 116a3, 116b2, y 116b1, respectivamente. Los conmutadores S_{112a} y S_{112b} están asociados con los electrodos de combustible 112a y 112b, respectivamente. Los conmutadores S_{c1} y S_{c2} están asociados con los electrodos de carga y pueden proporcionar corriente eléctrica al electrodo o electrodos de carga y/o entre el electrodo o electrodos de carga y el electrodo o electrodos oxidantes. Los conmutadores proporcionan (o limitan) la conexión eléctrica entre los electrodos y el controlador, la fuente de alimentación PS, y/o la carga. La representación de los conmutadores en la Figura 1 es solamente una representación esquemática y, por lo tanto, no pretende limitar ninguna posición, ubicación o asociación de los conmutadores (con un electrodo respectivo).

35

Los conmutadores S_{a1} , S_{a2} , S_3 , S_{b2} , S_{b1} , S_{c1} , S_{c2} , S_{112a} , y S_{112b} pueden controlarse por un controlador. Es decir, el controlador está configurado para controlar un estado abierto y un estado cerrado para cada uno de los conmutadores. Como se explica en más detalle a continuación, durante un modo de carga, el controlador está configurado para aplicar una corriente eléctrica (de la fuente de alimentación PS) entre al menos un electrodo de carga y un electrodo de combustible, funcionando el electrodo o electrodos de carga como un ánodo y funcionando el electrodo de combustible como un cátodo, de manera que los iones de combustible metálico reducibles en el medio iónicamente conductor se reducen y se electrodepositan como combustible metálico en forma oxidable en el electrodo de combustible. El controlador está configurado para aplicar selectivamente la corriente eléctrica al menos a un electrodo de carga, basándose en al menos un parámetro de entrada, para aumentar la uniformidad del combustible metálico que se electrodeposita en el electrodo de combustible al afectar a la velocidad y la densidad del crecimiento del combustible metálico electrodepositado en el electrodo de combustible. El controlador puede ser de cualquier construcción y configuración. Puede comprender un circuito cableado que simplemente manipula los conmutadores en función de una entrada que determina si la celda debe estar en modo de descarga o carga. El controlador también puede incluir un microprocesador para ejecutar decisiones más complejas, como una opción. El controlador también puede funcionar para gestionar la conectividad entre la carga y la fuente de alimentación PS.

El controlador también puede estar conectado operativamente a un sensor (no mostrado en la Figura 1). El sensor puede detectar una condición de la celda electroquímica que incluye una tensión, una capacidad de carga acumulada, una impedancia, una corriente y una resistencia. El sensor puede detectar otras condiciones de la celda electroquímica. El controlador puede usar la condición detectada por el sensor como una entrada en la determinación del funcionamiento de la celda. El controlador puede usar, como alternativa, un parámetro de entrada introducido por un usuario para operar la celda. El controlador puede configurarse para comparar una propiedad de celda con un parámetro límite. La propiedad de la celda puede incluir una tensión, una capacidad de carga acumulativa, una impedancia entre electrodos, una pendiente de las tensiones de los electrodos, una tasa de cambio

de pendiente, una corriente, una resistencia a un electrodo de detección, o un evento de cortocircuito.

En cualquier forma de realización, los conmutadores S_{a1} , S_{a2} , S_3 , S_{b2} , S_{b1} , S_{c1} , S_{c2} , S_{112a} , y S_{112b} (o cualquier otro conmutador descrito en el presente documento) puede ser de cualquier tipo, y el término conmutador pretende describir, en términos generales, cualquier dispositivo capaz de cambiar entre los modos o estados descritos. Por ejemplo, cualquiera o todos los conmutadores S_{a1} , S_{a2} , S_3 , S_{b2} , S_{b1} , S_{c1} , S_{c2} , S_{112a} , y S_{112b} pueden ser del tipo unidireccional de un solo polo como se muestra en la forma de realización de la Figura 1. Los conmutadores pueden ser del tipo de relé pivotante, deslizante o de enclavamiento. Además, también se pueden usar conmutadores basados en semiconductores u otros de estado sólido. Los conmutadores pueden activarse eléctricamente (relé electromecánico) o magnéticamente o por otros métodos conocidos por los expertos en la técnica. Se puede usar cualquier otro tipo de conmutador adecuado, y los ejemplos en el presente documento no son limitativos.

Se puede apreciar que las reacciones electroquímicas que tienen lugar durante la carga y descarga del sistema de celdas 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 los electrodos de combustible 112a y 112b. En una forma de realización de este tipo, la reacción de reducción tiene lugar en el electrodo de combustible 112 (el sitio de reducción), y se puede ajustar a $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$. La reacción de oxidación correspondiente tiene lugar en los electrodos de carga 116a2 y 116b2, y se puede ajustar a $2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$. Por lo tanto, se entiende que los electrodos de carga 116a2 y 116b2 van a producir oxígeno gaseoso dentro del sistema de celdas 100, y por lo tanto se pueden 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 celdas 100. Como otro ejemplo, el electrodo de combustible puede ser Zn y el electrodo de carga se puede caracterizar como un electrodo de níquel que forma una celda electroquímica de Ni-Zn. Por ejemplo, la reacción del electrodo de carga también puede ajustarse a: $2NiOOH + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$.

En una forma de realización, donde el combustible metálico es cinc, la reacción de oxidación puede corresponder a la ecuación $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$. Los iones de cinc se pueden unir con los iones hidróxido en el medio iónicamente conductor, de una manera que corresponda a $Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$. 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 los electrodos de combustible 112a y 112b durante una carga futura del sistema de celda 100. El cinc oxidado también puede formar un precipitado de óxido de cinc (ZnO) en el medio iónicamente conductor.

El crecimiento y el consumo de combustible durante la carga y descarga de la celda 100 pueden verse afectados por diversos factores. Uno de estos factores es la distribución de la corriente eléctrica sobre el electrodo de combustible. En particular, la configuración del campo eléctrico sobre un electrodo de combustible podría afectar al espesor y la uniformidad del metal galvanizado en el electrodo. Por ejemplo, los bordes y las esquinas del electrodo de combustible se caracterizan generalmente por campos eléctricos más altos que se traducen en potenciales más altos, mayores tasas de electrodeposición de combustible metálico y, por lo tanto, una mayor probabilidad de formación de dendritas. Como se describe a continuación, la distribución de la corriente en una celda puede controlarse mediante el posicionamiento adecuado del electrodo de combustible en relación con el electrodo o electrodos de carga para homogeneizar y reducir altas densidades de corriente en regiones particulares, lo que a su vez reduce la velocidad de electrodeposición en esquinas y salientes, nivelando de este modo la capa metálica revestida de combustible de tal manera que se pueda formar un depósito de espesor más uniforme sobre el electrodo de combustible.

Como se analizará con más detalle a continuación, la pluralidad de conmutadores S_{a1} , S_{a2} , S_3 , S_{b2} , S_{b1} , S_{c1} , S_{c2} , S_{112a} , y S_{112b} están controlados por el controlador de tal manera que las celdas 110a y 110b dentro del sistema 100 pueden operar en diversos modos de carga para controlar el campo eléctrico dentro de la celda. El movimiento de los conmutadores a la posición cerrada proporciona corriente eléctrica desde la fuente de alimentación PS, por ejemplo, al electrodo respectivo. Los modos de carga incluyen (cada uno con un potencial catódico aplicado a los electrodos de combustible que se cargan):

(1) Un modo de carga estándar. En el modo estándar, los conmutadores se configuran de manera que se aplique una corriente eléctrica de potencial anódico al electrodo de carga 116a2, 116b2 que se posiciona entre los electrodos de combustible 112a, 112b y los electrodos de reducción de oxidante 114a, 114b. Además, se aplica una corriente eléctrica de potencial catódico a los electrodos de combustible, 112a, 112b. Cada electrodo de carga 116a2, 116b2 funciona como el ánodo y cada uno de los electrodos de

combustible 112a, 112b funciona como el cátodo, de manera que los iones metálicos de combustible reducibles se reducen y se electrodepositan en los electrodos de combustible 112a y 112b. En la forma de realización de la Figura 1, para la celda 110a, el conmutador S_{a2} se cierra de tal forma que la corriente eléctrica se aplica al electrodo de carga 116a2. Además, el conmutador S_{112a} está cerrado de manera que la corriente eléctrica del potencial catódico se aplica desde la fuente de alimentación PS al electrodo de combustible 112a. El electrodo de carga 116a2 funciona como el ánodo y el electrodo de combustible 112a funciona como el cátodo de manera que los iones de combustible metálicos reducibles se reducen y se electrodepositan en el electrodo de combustible 112a. De manera similar, para la celda 110b, el conmutador S_{b2} se cierra de modo que la corriente eléctrica se aplica al electrodo de carga 116b2. El conmutador S_{112b} se cierra de manera que la corriente eléctrica del potencial catódico se aplica desde la fuente de alimentación PS al combustible electrodo 112b. El electrodo de carga 116b2 funciona como el ánodo y el electrodo de combustible 112b funciona como el cátodo de manera que los iones de combustible metálicos reducibles se reducen y se electrodepositan en el electrodo de combustible 112b. Los conmutadores S_{a2} y S_{b2} pueden acoplarse a una corriente común compartida por los electrodos de carga 116a2 y 116b2.

(2) Un modo de mayor uniformidad. En el modo de mayor uniformidad, los conmutadores se configuran de manera que se aplique de nuevo una corriente eléctrica constante de potencial anódico a los electrodos de carga 116a2, 116b2 que se posicionan entre los electrodos de combustible 112a y 112b y los electrodos de reducción de oxidante 114a y 114b de potencial catódico, a los electrodos de combustible 112a, 112b, como es el caso con el modo de carga estándar. Además, se aplica una corriente eléctrica intermitente o constante de potencial catódico al electrodo de carga 116ab3 que se posiciona entre los electrodos de combustible 112a y 112b de las celdas 110a y 110b. En la forma de realización de la Figura 1, los conmutadores S_{a2} y S_{b2} se cierran de tal forma que la corriente eléctrica se aplica a los electrodos de carga 116a2 y 116b2, como se analiza anteriormente en el modo de carga estándar (1). Los conmutadores S_{112a} y S_{112b} se cierran de manera que la corriente eléctrica del potencial catódico se aplica desde la fuente de alimentación PS a los electrodos de combustible 112a y 112b (respectivamente). En una forma de realización, el conmutador S_3 se abre y se cierra de manera intermitente de manera pulsada por el controlador, de tal forma que se aplica corriente eléctrica al electrodo de carga 116ab3 de manera intermitente. Como alternativa, en una forma de realización, el conmutador S_3 puede dejarse en un estado cerrado durante un periodo de tiempo, de modo que la corriente eléctrica se aplique al electrodo de carga 116ab3 constantemente. La corriente eléctrica del electrodo de carga 116ab3 altera el campo eléctrico en torno a los electrodos de combustible 112a y 112b para aumentar la uniformidad de distribución de la densidad de corriente para producir un electrodepósito de combustible metálico más uniforme en los electrodos de combustible 112a y 112b.

(3) Un modo de carga por convección superior. En el modo de carga por convección superior, los conmutadores están configurados de tal manera que se aplica una corriente eléctrica de potencial anódico a los electrodos de carga 116a1, 116b1, cada uno de los cuales está posicionado en el lado distal de su electrodo de reducción de oxidante asociado (respectivo) 114a, 114b que está opuesto al lado orientado hacia el electrodo de combustible 112a, 112b. Cada electrodo de carga 116a1, 116b1 funciona como el ánodo y cada electrodo de combustible 112a, 112b funciona como el cátodo de manera que los iones de combustible metálicos reducibles se reducen y se electrodepositan en los electrodos de combustible 112a y 112b. En la forma de realización de la Figura 1, para la celda 110a, el conmutador S_{a1} se cierra de modo que la corriente eléctrica se aplica al electrodo de carga 116a1. Además, el conmutador S_{112a} está cerrado de manera que la corriente eléctrica del potencial catódico se aplica desde la fuente de alimentación PS al electrodo de combustible 112a. El electrodo de carga 116a1 funciona como el ánodo y el electrodo de combustible 112a funciona como el cátodo de manera que los iones de combustible metálicos reducibles se reducen y se electrodepositan en el electrodo de combustible 112a. De manera similar, para la celda 110b, el conmutador S_{b1} se cierra de manera que la corriente eléctrica se aplica al electrodo de carga 116b1, y el conmutador S_{112b} se cierra de manera que la corriente eléctrica del potencial catódico se aplica desde la fuente de alimentación PS al combustible electrodo 112b. El electrodo de carga 116b1 funciona como el ánodo y el electrodo de combustible 112b funciona como el cátodo de manera que los iones de combustible metálicos reducibles se reducen y se electrodepositan en el electrodo de combustible 112b. Los electrodos de carga distal 116a1 y 116b1 pueden generar burbujas de gas desprendido en la celda dando como resultado un flujo convectivo del medio iónicamente conductor. Las burbujas formadas durante la carga de los electrodos de carga 116a y 116b1 pueden elevarse desde donde se desprenden en los electrodos de carga 116a y 116b1 hacia el nivel de electrolito líquido L y desarrollar un flujo del medio iónicamente conductor. El modo de carga por convección superior puede evitar el estancamiento local del electrolito como medio para promover una deposición de combustible de metal más uniforme en los electrodos de combustible 112a y 112b y evitar gradientes de concentración de iones de combustible de metal dentro de la celda. En algunas formas de realización, los conmutadores S_{a1} y S_{b1} pueden cerrarse continuamente, y,

en otras formas de realización, los conmutadores S_{a1} y S_{b1} pueden cerrarse intermitentemente, por ejemplo, en función de un tiempo transcurrido, una medición de tensión, una medición de corriente, una medición de conductividad, una impedancia medida, un comando de usuario, o una combinación de los mismos. Los conmutadores S_{a1} y S_{b1} pueden controlarse juntos o por separado. Por ejemplo, en algunas formas de realización, tal como en el modo de carga por convección superior, el conmutador S_{a2} puede cerrarse (intermitentemente) (es decir, por lo tanto, el electrodo de carga 116a2 está activo) junto con el conmutador S_{a1} mientras que el conmutador S_{b1} está abierto (intermitentemente), complementando así el flujo convectivo producido por el electrodo de carga 116a1. De manera similar, el conmutador S_{b2} puede estar cerrado (intermitentemente) (es decir, por lo tanto, el electrodo de carga 116b2 está activo) junto con el conmutador S_{b1} mientras el conmutador S_{a1} está abierto, complementando así el flujo convectivo producido por el electrodo de carga 116b1. Como tal, el electrolito se puede mezclar detrás del cátodo respectivo (es decir, el electrodo de combustible 112a o 112b) durante el tiempo en que dichos conmutadores están cerrados.

(4) Un modo de carga en paralelo. En el modo de carga en paralelo, se aplica una carga eléctrica simultáneamente a todos los electrodos de carga 116a1, 116a2, 116ab3, 116b1 y 116b2. En la forma de realización de la Figura 1, los conmutadores S_{a1} , S_{a2} , S_3 , S_{b2} , y S_{b1} están cerrados. Los conmutadores S_{112a} y S_{112b} también están cerrados. La corriente eléctrica de la fuente de alimentación PS se aplica simultáneamente a cada uno de la pluralidad de electrodos de carga 116a1, 116a2, 116ab3, 116b1 y 116b2 (que funcionan como ánodos) y cada uno de los electrodos de combustible 112a y 112b (que funcionan como los cátodos) de manera que los iones de combustible metálicos reducibles se reducen y se electrodepositan en los electrodos de combustible 112a y 112b. No está limitado por ninguna teoría en particular, pero este modo puede proporcionar una tensión de carga inferior y, por lo tanto, una mayor eficiencia. Esto puede ser potencialmente a expensas de la uniformidad en el electrodepósito de combustible metálico en la pantalla del ánodo en comparación con el modo de uniformidad.

(5) Un modo mixto. En el modo mixto, los conmutadores se configuran de tal manera que una de las celdas (por ejemplo, la celda 110a) se está cargando, mientras que la otra (por ejemplo, la celda 110b) se descarga. Por ejemplo, se aplica una corriente eléctrica de potencial anódico al electrodo de carga 116a2 (que funciona así como el ánodo) y se aplica una corriente eléctrica de potencial catódico a un solo electrodo de combustible 112a de la celda 110a en el sistema 100, de manera que el electrodo de combustible simple 112a funciona como el cátodo y de tal manera que los iones de combustible metálicos reducibles se reducen y se electrodepositan en el electrodo de combustible seleccionado 112a. En la forma de realización de la Figura 1, para la celda 110a, el conmutador S_{a2} se cierra de tal forma que la corriente eléctrica se aplica al electrodo de carga 116a2. El conmutador S_{112a} está cerrado de manera que la corriente eléctrica del potencial catódico se aplica desde la fuente de alimentación PS al electrodo de combustible 112a. Mientras que el conmutador S_{112a} asociado con el electrodo de combustible 112a está cerrado para proporcionar la corriente eléctrica al mismo, el conmutador S_{112b} asociado con el electrodo de combustible 112b está abierto o conectado a la carga externa, de manera que el electrodo de combustible 112b se esté descargando. Es decir, el combustible metálico se oxida en el electrodo de combustible 112b, de manera que el electrodo de combustible 112b funciona como un ánodo, y se reduce un oxidante en el electrodo oxidante 114b (que funciona como un cátodo durante la descarga de la celda 110b), para generar una corriente de descarga eléctrica entre los mismos para aplicación a la carga. Por ejemplo, cuando se necesita reiniciar una celda, el funcionamiento en este modo mixto puede cargar un lado (por ejemplo, 110a) a la mitad o a la capacidad total (mientras que el otro lado se reinicia/descarga) (por ejemplo, 110b se descarga). En tal caso, el electrodo de combustible 112b se puede reiniciar en bajas concentraciones, evitando de este modo la reducción de la pasivación, así como la disolución de cualquier óxido pasivado. Esto proporciona un reinicio más limpio mientras opera predominantemente en un modo de mayor potencia/eficiencia con ambos ánodos cargándose y descargándose juntos (creando una menor pérdida de IR). Un experto en la técnica puede apreciar que este modo puede disminuir el sobre potencial, mejorando de este modo la uniformidad del electrodepósito de combustible metálico. En este modo mixto, los conmutadores S_{a2} o S_{b2} pueden cerrarse para proporcionar la corriente eléctrica a cualquiera de los electrodos de carga 116a2 o 116b2 hasta que al menos un parámetro de entrada relacionado con el estado de un electrodo de carga dicte la distribución en una unidad de acondicionamiento. Después, el conmutador S_{a2} o S_{b2} puede abrirse posteriormente para interrumpir la corriente eléctrica al electrodo de carga en la unidad de acondicionamiento.

Como una variación de lo anterior, en una forma de realización, los conmutadores S_{a2} y S_{b2} están configurados de tal manera que se aplica una corriente eléctrica de potencial anódico a ambos electrodos de carga 116a2 y 116b2 y se aplica una corriente eléctrica de potencial catódico a un solo electrodo de combustible (ya sea 112a o 112b) en el sistema 100, de manera que el único electrodo de combustible seleccionado funcione como cátodo y de tal manera

que los iones de combustible metálicos reducibles se reduzcan y se electrodepositen en el electrodo de combustible seleccionado. En la forma de realización de la Figura 1, como ejemplo, los conmutadores S_{a2} y S_{b2} están cerrados de manera que la corriente eléctrica se aplica a los electrodos de carga 116a2 y 116b2. El conmutador S_{112a} está cerrado de manera que la corriente eléctrica del potencial catódico se aplica desde la fuente de alimentación PS al electrodo de combustible 112a. Por consiguiente, los electrodos de carga 116a2 y 116b2 pueden funcionar cada uno como el ánodo, y el electrodo de combustible 112a funciona como el cátodo de manera que los iones de combustible metálicos reducibles se reducen y se electrodepositan en el electrodo de combustible seleccionado 112a. Mientras que el conmutador S_{112a} asociado con el electrodo de combustible 112a está cerrado para proporcionar la corriente eléctrica al mismo, el conmutador S_{112b} asociado con el electrodo de combustible 112b está abierto o conectado a la carga externa, de manera que el electrodo de combustible 112b se esté descargando. Es decir, el combustible metálico se oxida en el electrodo de combustible 112b, de manera que el electrodo de combustible 112b funciona como un ánodo, y se reduce un oxidante en el electrodo oxidante 114b, que funciona como un cátodo durante la descarga de la celda 110b, para generar una corriente de descarga eléctrica entre los mismos para aplicación a la carga. Por lo tanto, por ejemplo, cuando se necesita reiniciar una celda, el funcionamiento en este modo mixto puede cargar un lado (por ejemplo, 110a) a la mitad o a la capacidad total (mientras que el otro lado se reinicia/descarga) (por ejemplo, 110b se descarga). En tal caso, el electrodo de combustible 112b se puede reiniciar en bajas concentraciones, evitando de este modo la reducción de la pasivación, así como la disolución de cualquier óxido pasivado. Además, en este modo, los conmutadores S_{a2} y S_{b2} pueden cerrarse para proporcionar la corriente eléctrica a cada uno de los electrodos de carga 116a2 y 116b2 hasta que al menos un parámetro de entrada relacionado con el estado de un primer electrodo de carga que dicta la distribución en una unidad de acondicionamiento, y después se abre para interrumpir la corriente eléctrica al primer electrodo de carga en la unidad de acondicionamiento.

Por el contrario, en un modo de descarga mixta, los conmutadores se configuran de modo que se aplique una corriente eléctrica de potencial catódico a uno o ambos electrodos oxidantes 114a y/o 114b (por ejemplo, a través de los conmutadores S_{c2} y/o S_{c2}), de manera que uno o ambos electrodos oxidantes 114a y/o 114b funcionen como el cátodo, y un solo electrodo de combustible (112a) funcione como el ánodo, de tal forma que el combustible metálico se oxida en el electrodo de combustible seleccionado/único (112a). El otro de los electrodos de combustible (112b) se descarga durante la aplicación de una corriente eléctrica de potencial anódico al electrodo de combustible (112a).

Se describen detalles adicionales de dichas configuraciones de modo mixto en la Publicación de patente de Estados Unidos N.º 20150228991.

Además, una pluralidad de controladores para varias celdas puede controlarse por el controlador de tal manera que cada celda 100 dentro de un sistema que contiene varias celdas puede controlarse. Por ejemplo, como se representa esquemáticamente en la Figura 2, un sistema 200 puede incluir una pluralidad de celdas 100a, 100b, 100c, 100d, 100e, etc., que están conectadas, por ejemplo, en serie. Aunque se muestran cinco celdas en la Figura 2, dicha representación no pretende ser limitante. El sistema 200 puede incluir dos celdas, por ejemplo, o veinte celdas. Las celdas pueden ser las biceldas mostradas en la Figura 1, o celdas con otras configuraciones de conjuntos de electrodos en las mismas.

Cada celda 100a, 100b, etc., en sí misma y/o todo el sistema de celdas 200 puede controlarse utilizando varios modos de descarga. Como se señaló anteriormente, en un modo de descarga estándar para una sola celda, cada electrodo de combustible 112a y 112b funciona como un ánodo cuando el sistema de celda 100 funciona en modo de descarga o generación de electricidad. Sin embargo, el sistema 200 de las celdas 100a, 100b, etc., puede controlarse utilizando varios modos de descarga. Cuando el sistema 200 se está descargando, los electrodos de combustible (por ejemplo, 112a (y opcionalmente 112b)) de cada celda 100a, 100b, etc. están conectados a la carga, y funcionan como ánodos para que los electrones emitidos por el combustible metálico, a medida que el combustible se oxida en los electrodos de combustible, fluya hasta la carga externa. Los electrodos de reducción de oxidante (por ejemplo, 114a (y opcionalmente 114b)) de cada celda 100a, 100b, funcionan como el cátodo durante la descarga, y están configurados para recibir electrones de la carga externa y reducir un oxidante que hace contacto con los electrodos de reducción de oxidante. Los modos de descarga del sistema 200 pueden incluir (estando los electrodos de combustible conectados a la carga y funcionando como ánodos en cada modo):

- (1) Los modos de descarga analizados anteriormente, incluido un modo de descarga continua en el que los electrodos de combustible de algunos (un modo de descarga continua parcial) o todos (un modo de descarga continua completa) se descargan continuamente.
- (2) Un modo de descarga/convección intermitente. En tal modo, el sistema 200 de las celdas 100a, 100b, etc. se está descargando. Durante la descarga del sistema, al menos una de las celdas, por ejemplo, la

5 celda 100a, se desconecta o se ignora durante un breve periodo de tiempo (más corto que el tiempo de
 descarga) y se coloca en modo de carga mediante la entrega de la corriente al mismo durante ese breve
 periodo, para crear convección en esa celda en particular, produciéndose también algo de electrodeposición
 de combustible. En una forma de realización, cada celda puede cargarse periódicamente, o cargarse en
 10 sucesión, por ejemplo, durante un breve periodo de tiempo, mientras que las celdas restantes en el sistema
 200 se descargan durante la carga de la celda seleccionada. En otra forma de realización, más de una de
 las celdas, por ejemplo, 100a y 100b, pueden cargarse durante un breve periodo de tiempo mientras que
 las celdas restantes en el sistema 200 se descargan. Por consiguiente, el controlador puede usarse para
 omitir la celda seleccionada (o cargar la celda seleccionada) mediante el control de los conmutadores
 10 asociados con esa celda (por ejemplo, los conmutadores S_{a1} , S_{a2} , S_3 , S_{b2} , S_{b1} , S_{c1} , S_{c2} , S_{112a} , y S_{112b}). El
 modo de carga para cargar la celda o las celdas seleccionadas durante la descarga del sistema 200 puede
 ser cualquiera de los modos de carga mencionados anteriormente (1)-(5), por ejemplo. Los ejemplos de
 aplicar una carga a una celda mientras que otra celda funciona como un cátodo también se describen en las
 15 Patentes de Estados Unidos N.º 9.105.946 y 9.214.830 y la Publicación de Estados Unidos N.º
 20160064789.

Como un modo variante o alternativo de descarga/convección intermitente, el sistema 200 de las celdas 100a, 100b,
 etc., se está descargando de manera similar, pero la convención se crea de manera diferente. Durante la descarga
 del sistema, al menos una de las celdas se desconecta o se ignora durante un breve periodo de tiempo (más corto
 20 que el tiempo de descarga) para crear una convección en esa celda en particular aplicando corriente entre uno o
 más de los electrodos de combustible a un potencial catódico posición catódica y uno o más de los electrodos de
 carga a potencial anódico. Por consiguiente, como se ve en la Figura 1 como ejemplo, los conmutadores S_{c1} y S_{c2}
 pueden estar asociados con los electrodos oxidantes 114a y 114b, para dichos fines. Por ejemplo, el controlador
 puede estar configurado para aplicar la corriente eléctrica con un potencial catódico a uno o ambos electrodos
 25 oxidantes 114a y 114b cerrando los conmutadores S_{c1} y/o S_{c2} y cualquiera de los conmutadores de los electrodos de
 carga para aplicar un potencial anódico a los mismos. El resultado es que el oxígeno gaseoso se desprende del
 electrodo o electrodos de carga del electrolito acuoso (por ejemplo, del agua o los iones OH) para generar un flujo
 convectivo en la celda. Pero la reacción en contra de la reducción de oxígeno en el electrodo o electrodos de
 reducción de oxidante reabastece el contenido de especies de oxígeno para reducir la rotura/pérdida de electrolitos.
 30 Como tal, este modo puede utilizarse para crear una bomba de oxígeno dentro de una celda para convección
 periódica sin cargar el electrodo de combustible.

De acuerdo con otra forma de realización, se proporciona un electrodo de carga dedicado 118 dentro del alojamiento
 102 de la celda 100 y está configurado para actuar solo como un ánodo durante la descarga para proporcionar la
 35 mezcla a través de convección. Como se muestra en el ejemplo de la Figura 1, el electrodo de carga dedicado 118
 puede proporcionarse en la parte inferior del alojamiento y extenderse en relación con los electrodos de combustible
 posicionados verticalmente y los electrodos de carga de las celdas 110a y 110b. En otra forma de realización, el
 electrodo de carga dedicado 118 se puede proporcionar cerca de la parte superior o al lado del alojamiento 102.
 Cuando esta forma de realización se usa para el modo de descarga/convección intermitente analizado
 40 anteriormente, el controlador aplica una corriente eléctrica de potencial anódico al electrodo de carga dedicada 118
 (por ejemplo, a través de un conmutador; no se muestra en la Figura 1). Uno o más de los electrodos de reducción
 de oxidante pueden servir como contraelectrodo de potencial catódico para esa reacción. Esto es lo mismo que se
 describe en la variante del modo de descarga/convección intermitente inmediatamente anterior. El electrodo de
 carga dedicado 118 permite que se adapte opcionalmente a estas ráfagas cortas, si se desea, en lugar de una carga
 45 a largo plazo.

La descripción anterior de los diversos modos de carga se proporciona con respecto particular a la forma de
 realización de celda mostrada en la Figura 1. Sin embargo, los modos de operación no están limitados a la
 configuración mostrada en la forma de realización ejemplar no limitante y pueden aplicarse a otras formas de
 50 realización, incluidas las celdas con un electrodo de combustible o más de dos subceldas. De manera similar, no se
 pretende limitar los modos de descarga que se describen con referencia a la bicelda y/o al sistema 200.

Por ejemplo, el uso de un electrodo dedicado 118 no está limitado al uso en la bicelda ilustrada de la Figura 1. De
 acuerdo con una forma de realización, un electrodo dedicado puramente para mezclar a través de convección
 55 interna durante la descarga puede implementarse en una batería de níquel-cinc (Ni-Zn) o plomo-ácido o cualquier
 otro par de electrodos en una solución acuosa de electrolito. La Figura 3 ilustra un ejemplo de esquema de una
 batería de Ni-Zn 300 que tiene un electrodo de desprendimiento de oxígeno 306 y un electrodo de aire de reducción
 de oxidante 308 proporcionado en su alojamiento con un electrodo de níquel 302 y un electrodo de cinc 304, ambos
 para proporcionar potencia de descarga desde la celda, así como para generar flujo convectivo en la celda. El

electrodo de cinc 304 actúa como el ánodo y el electrodo de níquel 302 actúa como el cátodo durante la descarga para generar corriente de salida a una carga (no mostrada). A la inversa, la entrada de corriente desde una fuente de alimentación (no mostrada) se aplica al electrodo de cinc 304 como un cátodo para electrodepositar el cinc en el mismo, y al electrodo de níquel 302 como un ánodo para reducir el níquel. Esta funcionalidad de Ni-Zn es
5 convencional, y también se puede usar cualquier otro par de electrodos.

El electrodo de desprendimiento de oxígeno 306 y el electrodo de aire de reducción de oxidante 308 se utilizan para generar un flujo convectivo a través del gas oxígeno generado por el electrodo 306. El electrodo de aire de reducción de oxidante 308 es el mismo que en las formas de realización anteriores, y reduce el oxígeno, por ejemplo, del aire,
10 cuando actúa como un cátodo. Por lo tanto, un controlador puede suministrar corriente desde una fuente de alimentación (que puede extraerse de la descarga de la propia celda, otras celdas, o una fuente externa) para aplicar un potencial anódico al electrodo de desprendimiento de oxígeno 306 para oxidar una especie de oxígeno de la solución electrolítica acuosa (es decir, medio iónicamente conductor) y para desarrollar burbujas de oxígeno para crear un flujo convectivo en la solución electrolítica acuosa, y un potencial catódico para el electrodo de aire de
15 reducción de oxidante 308 para reducir el oxígeno y suministrar la especie reducida del mismo a la solución electrolítica. Esto permite que se cree el flujo convectivo sin agotar las especies de oxígeno de la solución electrolítica y degradar las mismas. Esto crea una bomba de oxígeno dentro de la celda como en las demás formas de realización. La acción de desprendimiento de oxígeno puede tener lugar opcionalmente mientras los otros electrodos se están descargando para crear un flujo convectivo durante la descarga, si se desea. Esto ayuda a
20 aumentar la eficiencia de la descarga, especialmente para descargas de mayor duración.

De acuerdo con una forma de realización, durante la descarga, la convección puede generarse de manera continua o intermitente (usando el controlador) eligiendo cualquiera de los modos descritos anteriormente.

25 Cada uno de los modos de descarga descritos anteriormente permite la convención interna sin descomposición del medio iónicamente conductor/electrolito, ya que el O₂ (burbujas) se produce a partir del electrodo oxidante 114a, 114b.

En una forma de realización, cualquiera de los modos de carga descritos anteriormente, por ejemplo, los modos (1) a
30 (3), pueden aplicarse a electrodos en una sola celda (por ejemplo, 110a), mientras que la otra celda (110b) está desconectada. Es decir, para una celda, por ejemplo, 110a, en cualquiera de los modos (1) a (3), se aplica una corriente eléctrica de potencial anódico al electrodo de carga 116a2 o 116a1 (como se describe anteriormente) mientras que se aplica una corriente eléctrica de potencial catódico al electrodo de combustible 112a, al conectar los conmutadores correspondientes a la fuente de alimentación. Los electrodos en la celda 100b están desconectados y
35 no reciben corriente eléctrica (por ejemplo, no hay conmutadores conectados a la fuente de alimentación o carga).

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 puede ponerse en práctica utilizando una diversidad de combustibles, oxidantes, electrolitos y/o
40 configuraciones estructurales o materiales generales. Por lo tanto, la presente invención pretende incluir todas las modificaciones, sustituciones, alteraciones y equivalentes dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de celdas electroquímicas que comprende:
- 5 una pluralidad de celdas electroquímicas, en el que cada celda electroquímica comprende:
un electrodo de combustible;
un electrodo oxidante separado del electrodo de combustible;
un primer electrodo de carga posicionado entre el electrodo oxidante y el electrodo de combustible;
un segundo electrodo de carga posicionado en el lado del electrodo oxidante
10 opuesto al lado orientado hacia el electrodo de combustible;
un tercer electrodo de carga posicionado entre los electrodos de combustible de celdas electroquímicas separadas;
un medio iónicamente conductor común a la pluralidad de celdas electroquímicas y en contacto con los electrodos de cada una; y
15 una pluralidad de conmutadores, estando cada conmutador asociado con uno de los electrodos y acoplado operativamente a un controlador, en el que el controlador está configurado para controlar las operaciones de descarga y carga de las celdas controlando un estado abierto y un estado cerrado para cada conmutador de la pluralidad de conmutadores, de tal forma que al menos uno de la pluralidad de conmutadores esté en un estado abierto y al menos uno de la pluralidad de conmutadores esté en un estado cerrado durante cada una de las operaciones de descarga y carga.
2. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho controlador está configurado para:
- 25 (a) en un primer modo de carga, aplicar una corriente eléctrica entre al menos un electrodo de carga y un electrodo de combustible, funcionando el electrodo o electrodos de carga como un ánodo y funcionando el electrodo de combustible como un cátodo, de manera que los iones de combustible metálico reducibles en el medio iónicamente conductor se reducen y se electrodepositan como combustible metálico en forma oxidable en el electrodo de combustible, y
30 (b) en un segundo modo de carga, aplicar una corriente eléctrica entre al menos un electrodo de carga y un electrodo de combustible, así como aplicar selectivamente la corriente eléctrica a un número diferente de electrodos de carga, para aumentar la uniformidad del combustible metálico que se está electrodepositando en el electrodo de combustible afectando a la velocidad y la densidad del crecimiento del combustible metálico electrodepositado en el electrodo de combustible.
- 35 3. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la pluralidad de celdas electroquímicas están conectadas en serie.
4. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el controlador está
40 configurado además para: (c) en un modo de descarga, conectar un electrodo de combustible a una carga de tal forma que el electrodo de combustible funcione como un ánodo y el electrodo oxidante funcione como un cátodo, de tal forma que el combustible oxidado fluye desde el electrodo de combustible a la carga y el electrodo oxidante reduce cualquier oxidante recibido.
- 45 5. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho controlador está configurado para seleccionar entre los modos de carga, comprendiendo los modos de carga un modo de carga estándar en el que uno o más primeros conmutadores asociados con cada primer electrodo de carga se cierran para proporcionar la corriente eléctrica a cada primer electrodo de carga que funciona como un ánodo, y uno o más segundos conmutadores asociados con cada electrodo de combustible se cierran para proporcionar la corriente
50 eléctrica a cada electrodo de combustible que funciona como un cátodo.
6. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho controlador está configurado para seleccionar entre los modos de carga, comprendiendo los modos de carga un modo de mayor uniformidad en el que:
- 55 uno o más primeros conmutadores asociados con cada primer electrodo de carga se cierran para proporcionar la corriente eléctrica a cada primer electrodo de carga,
uno o más segundos conmutadores asociados con cada electrodo de combustible se cierran para proporcionar la corriente eléctrica a cada electrodo de combustible, y

un tercer conmutador asociado con el tercer electrodo de carga se cierra de forma continua o intermitente para proporcionar la corriente eléctrica al tercer electrodo de carga.

7. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además un modo de carga por convección superior en el que uno o más cuartos conmutadores asociados con cada segundo electrodo de carga se cierran de forma continua o intermitente para proporcionar la corriente eléctrica a cada segundo electrodo de carga que funciona como un ánodo y uno o más segundos conmutadores asociados con cada electrodo de combustible se cierran para proporcionar la corriente eléctrica a cada electrodo de combustible que funciona como un cátodo.
8. El sistema de celdas electroquímicas de la reivindicación 7, en el que el modo de carga por convección superior más alta comprende además uno o más primeros conmutadores asociados con cada primer electrodo de carga que se cierra de forma continua o intermitente para proporcionar la corriente eléctrica a cada primer electrodo de carga.
9. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho controlador está configurado para seleccionar entre los modos de carga, comprendiendo los modos de carga un modo de carga paralelo en el que:
- cada primer conmutador asociado con cada primer electrodo de carga en el sistema de celdas se cierra para proporcionar la corriente eléctrica a cada primer electrodo de carga que funciona como un ánodo, cada segundo conmutador asociado con cada electrodo de combustible se cierra para proporcionar la corriente eléctrica a cada electrodo de combustible que funciona como un cátodo, un tercer conmutador asociado con el tercer electrodo de carga se cierra para proporcionar la corriente eléctrica al tercer electrodo de carga que funciona como un ánodo, y cada cuarto conmutador asociado con cada segundo electrodo de carga se cierra para proporcionar la corriente eléctrica a cada segundo electrodo de carga que funciona como un ánodo.
10. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho controlador está configurado para seleccionar entre los modos de carga, comprendiendo los modos de carga un modo mixto en el que cada primer conmutador asociado con cada primer electrodo de carga en el sistema de celdas se cierra para proporcionar la corriente eléctrica a cada primer electrodo de carga que funciona como un ánodo, y un segundo conmutador asociado con uno de los electrodos de combustible se cierra para proporcionar la corriente eléctrica a un electrodo de combustible que funciona como un cátodo, mientras que otro conmutador asociado con el otro electrodo de combustible se abre.
11. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el electrodo de combustible comprende una serie de cuerpos de electrodo permeables dispuestos en una relación separada.
12. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que cada electrodo de carga se selecciona del grupo que consiste en (a) el electrodo oxidante y (b) un tercer electrodo separado del electrodo de combustible y el electrodo oxidante.
13. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho controlador está configurado para variar el número de electrodos de carga a los que se aplica la corriente eléctrica mientras se realiza una operación de recarga.
14. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el controlador está conectado operativamente a un sensor que detecta una condición de la celda electroquímica y en el que el sensor detecta al menos un parámetro de entrada.
15. El sistema de celdas electroquímicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende además un cuarto electrodo de carga, estando configurado dicho controlador para aplicar una corriente eléctrica al cuarto electrodo de carga para que funcione como un ánodo durante la descarga.
16. Un método para cargar o descargar el sistema de celdas electroquímicas de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende:

i. utilizar el controlador para controlar selectivamente las operaciones de descarga y carga del sistema de celdas electroquímicas.

17. Un método para descargar un sistema de celdas electroquímicas que comprende una pluralidad de 5 celdas electroquímicas, en el que cada celda electroquímica comprende:

un electrodo de combustible;
un electrodo oxidante separado del electrodo de combustible;
un primer electrodo de carga posicionado entre el electrodo oxidante y el electrodo de combustible;
10 un segundo electrodo de carga posicionado en el lado del electrodo oxidante opuesto al lado orientado hacia el electrodo de combustible;
un medio iónicamente conductor común a la pluralidad de celdas electroquímicas y en contacto con los electrodos de cada una;
15 una pluralidad de conmutadores, estando cada conmutador asociado con uno de los electrodos y acoplado operativamente a un controlador, en el que el controlador está configurado para seleccionar entre varios modos de carga diferentes controlando un estado abierto y un estado cerrado para cada conmutador de la pluralidad de conmutadores, de tal forma que al menos uno de la pluralidad de conmutadores esté en un estado abierto y al menos uno de la pluralidad de conmutadores esté en un estado cerrado durante cada uno de los varios modos de carga diferentes;

20

comprendiendo el método:

utilizar el controlador para descargar el sistema de celdas electroquímicas y cargar al menos una de la pluralidad de celdas electroquímicas en el sistema durante un periodo de tiempo mientras se descargan las celdas electroquímicas restantes en el sistema;
25 en el que la carga de la al menos una celda electroquímica comprende aplicar corriente eléctrica entre uno o más de los electrodos de combustible a un potencial catódico y uno de los electrodos de carga a un potencial anódico para generar un flujo convectivo en al menos una celda electroquímica a medida que se desprende el oxígeno del medio iónicamente conductor y se carga el electrodo de combustible.

30

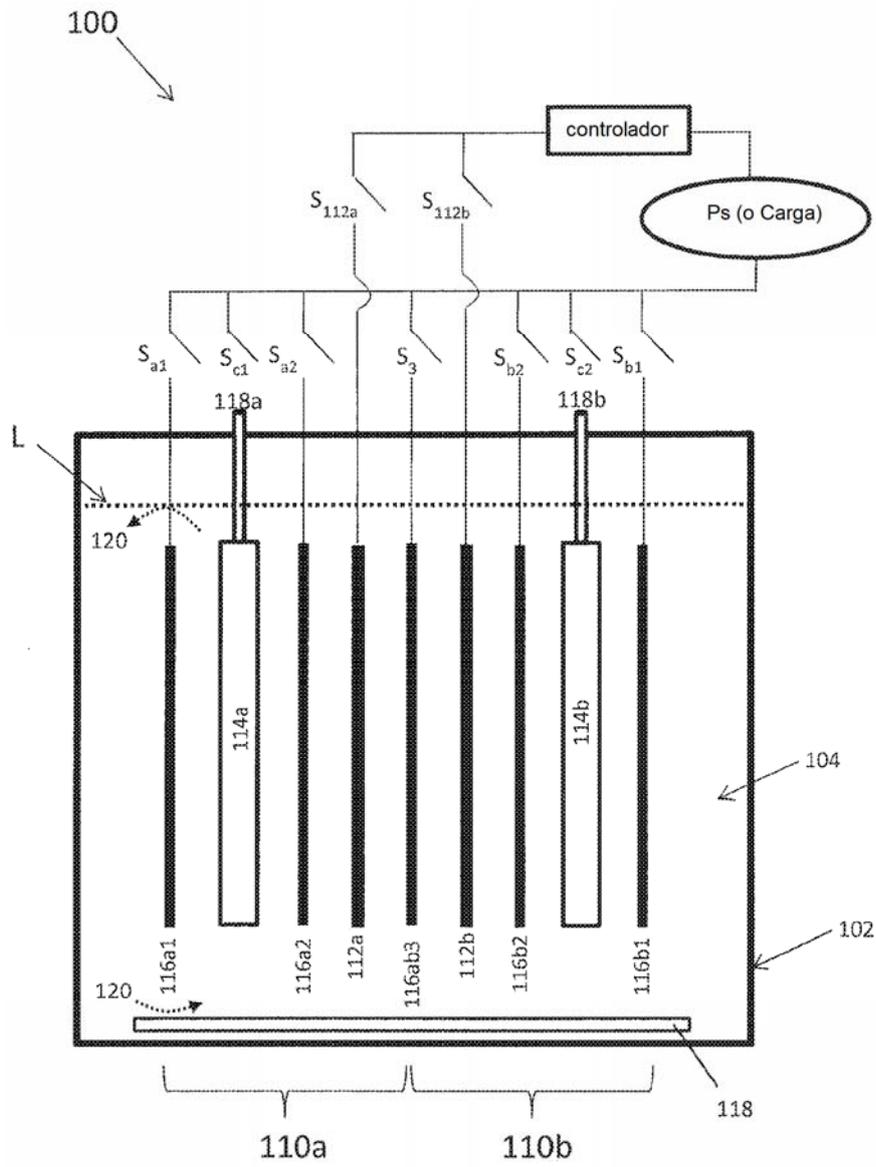


FIGURA 1

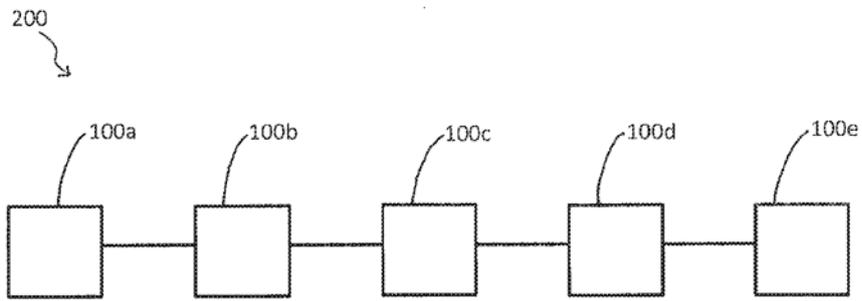


FIGURA 2

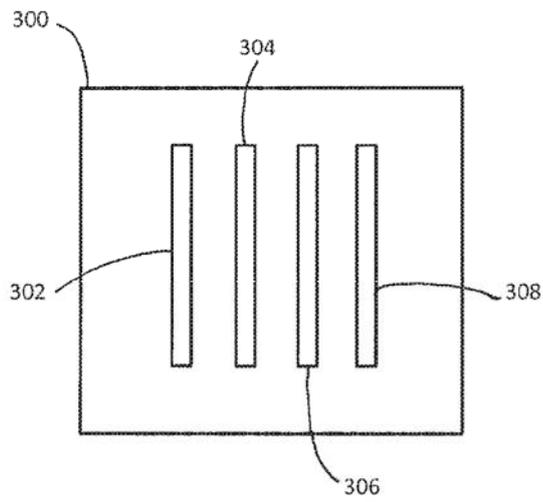


FIGURA 3