

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 280**

51 Int. Cl.:

H01M 12/06 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/20 (2006.01)

H01M 8/22 (2006.01)

H01M 12/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2014 PCT/IB2014/002144**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15028887**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2014 E 14839312 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3039744**

54 Título: **Un sistema electroquímico para el almacenamiento de electricidad en metales**

30 Prioridad:

26.08.2013 US 201361870104 P

18.08.2014 US 201414462019

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

21.01.2020

73 Titular/es:

**E-ZN INC. (100.0%)
3 Weatherell Street
Toronto, ON M6S 1S6, CA**

72 Inventor/es:

ZHANG, XIAOGE GREGORY

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 738 280 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

Un sistema electroquímico para el almacenamiento de electricidad en metales.

5 Campo de la invención

Esta descripción se refiere a tecnologías electroquímicas para el almacenamiento de energía eléctrica y particularmente se refiere a baterías de metal-aire, celdas de combustible y baterías de flujo.

10 Antecedentes de la invención

15 El almacenamiento de electricidad es una importante tecnología habilitadora para el uso efectivo de fuentes de energía renovables tal como la solar y la eólica. Existen dos amplias categorías de aplicaciones de almacenamiento de electricidad basadas en la duración del almacenamiento: duraciones cortas, desde una fracción de segundo a aproximadamente una hora, y duraciones largas, desde unas pocas horas hasta diez o cientos de horas. Los tipos de corta duración se usan típicamente para soporte de energía para garantizar la confiabilidad y la calidad de la energía eléctrica para la cual existen tecnologías en la etapa inicial de la aplicación comercial. Los tipos de larga duración son necesarios para que las aplicaciones separen los tiempos entre la generación y el uso de electricidad a bajo costo. En la actualidad, existe una falta de tecnología comercialmente viable para el almacenamiento de electricidad del tipo de larga duración a excepción del hidrobombado. Sin embargo, el hidrobombado se limita por la disponibilidad de tierras adecuadas debido a restricciones geológicas ambientales.

25 Los sistemas electroquímicos metal-aire, particularmente zinc-aire, se han visto como tecnologías prometedoras para el almacenamiento de energía a gran escala a bajo costo. Ha habido intentos continuos de desarrollar sistemas de almacenamiento de energía basados en la química del zinc-aire, incluidas las baterías recargables, las celdas de combustible recargables mecánica e hidráulicamente (ver los artículos de revisión de X.G. Zhang: "Zinc Electrodes", y S. Smedley y X.G. Zhang, "Zinc-Air: Hydraulic Recharge", en Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Eds. Jungen Garche etc., Amsterdam: Elsevier, 2009).

30 Las baterías de zinc-aire recargables eléctricamente tienen una alta densidad energética. Los principales problemas técnicos han sido la rápida degradación del cátodo de aire bifuncional y el cambio perjudicial de la morfología del ánodo de zinc durante la descarga y carga cíclica. Se han realizado numerosos esfuerzos de desarrollo para resolver estos desafíos técnicos. Algunos desarrollos recientes pueden apreciarse en las solicitudes de patente de los Estados Unidos, por ejemplo, US2010/0021303 y US2010/0316935.

35 Para las celdas de combustible de zinc-aire, el material del ánodo activo de zinc es como el combustible y puede generarse y regenerarse mediante electrodeposición. La generación de material de zinc por electrodeposición cumple la función de almacenar electricidad. El material metálico depositado junto con el electrolito en forma fluidica se alimenta o aprovisiona en las celdas de combustible, que cumple la función de generar electricidad a partir de la energía almacenada en el zinc metálico. Las celdas de combustible de zinc regenerativas son ideales para el almacenamiento económico de energía de larga duración por tres razones fundamentales: 1) la generación de energía y el almacenamiento de energía se separan de manera que la energía puede almacenarse independientemente a un bajo costo; 2) el zinc tiene una alta densidad de energía, la más alta entre los metales comunes que pueden reducirse en electrolitos acuosos y 3) el zinc es económico, uno de los metales de menor costo en el mercado.

45 Los sistemas de celdas de combustible de zinc-aire regenerativos tienen muchas ventajas sobre los sistemas de baterías recargables, tal como el escalamiento independiente de la energía y la capacidad y la descarga continua sin interrupción de la carga. Se han realizado muchos esfuerzos de desarrollo en tecnología de celdas de combustible de zinc, como puede apreciarse en la literatura de patentes, por ejemplo, 5434020, 5849427, 6,706,433 y la Solicitud de Patente de los Estados Unidos US2010/330437. Los principales desafíos técnicos han sido la obstrucción o el atasco durante la alimentación o el transporte de los materiales de zinc dentro y fuera de las celdas electroquímicas y la distribución desigual de los materiales dentro de una celda y entre las celdas. Es esencial tener soluciones para resolver estos problemas técnicos para que la celda de combustible de zinc-aire funcione de manera confiable y eficiente.

55 Las baterías de flujo metal-redox, particularmente las baterías de flujo zinc-redox, son otro sistema de tecnología que se ha considerado que tiene el potencial de almacenamiento de energía a bajo costo. Las parejas redox de bromo, cerio e hierro se han usado para el desarrollo de tecnologías de baterías de flujo de zinc-redox, como se indica en la literatura: Progress in Flow Battery Research and Development (por M. Skyllas-Kazacos y otros en Journal of The Electrochemical Society, Vol. 158 (8) R55-R79), 2011, US 2013/0252062 A1, US8293390, y US5607788. Además, la batería de flujo de hierro-redox también se ha explorado como se describe en US 20140065460 A1 Sin embargo, en los diseños actuales de baterías de flujo metal-redox, la capacidad de las baterías se limita por el grosor de los ánodos de metal. Será ventajoso si la capacidad de las baterías de flujo metal-redox no se limita por el grosor de los ánodos de metal y, por lo tanto, la capacidad de la energía puede escalarse independientemente de la generación de energía.

65

Figuras

Estas y otras características de las modalidades preferidas de la invención se harán más evidentes en la siguiente descripción detallada en la que se hace referencia a los dibujos acompañantes en donde:

- 5
 Figura 1a Una ilustración esquemática de los elementos básicos y la estructura de la celda electroquímica de acuerdo con un ejemplo donde el ensamble de carga está arriba del ensamble de descarga en la misma carcasa.
- 10
 Figura 1b Una ilustración esquemática del mecanismo de engranaje para movilizar los paños en el ensamble de carga.
 Figura 1c Una ilustración esquemática y en sección transversal de la estructura del cátodo de oxígeno en el ensamble de descarga.
- 15
 Figura 1d Una ilustración esquemática en perspectiva de algunas de las posibles estructuras del cátodo de oxígeno en el ensamble de descarga.
- 20
 Figura 2a Una ilustración esquemática de los elementos básicos y la estructura de la celda electroquímica, que incluye el electrolito y los materiales de metal depositados (lo mismo que se muestra en la Figura 1 con omisión de algunos elementos por simplicidad)
- Figura 2b Una ilustración esquemática del sistema de celda electroquímica en el que los cátodos en el ensamble de carga tienen una pluralidad de áreas de superficie activa discretas para la deposición del metal.
- 25
 Figura 2c Una ilustración esquemática de un cátodo de carga con una pluralidad de áreas discretas para la deposición del metal;
- Figura 2d Una ilustración esquemática del cátodo de la Figura 2c tomada a lo largo de las líneas A-A.
- Figura 2e Una ilustración esquemática del ensamble de carga en el que los electrodos están en forma cilíndrica
- 30
 Figura 2f Una ilustración esquemática del sistema electroquímico que tiene un mecanismo agitador en los espacios del ánodo en el ensamble de descarga.
- Figura 2g Una ilustración esquemática del sistema electroquímico que tiene un deflector entre los cátodos de oxígeno en el ensamble de descarga
- 35
 Figura 3a Una ilustración esquemática de los elementos básicos y la estructura de la celda electroquímica vista desde el plano y a lo largo de las líneas C-C en la Figura 1.
- Figura 3b Una ilustración esquemática de los terminales y cables eléctricos para el ensamble de descarga y la entrada y la salida de aire a los cátodos de oxígeno que se colocan a través de los lados del contenedor de la celda.
- 40
 Figura 4 Una ilustración esquemática de los elementos y la estructura de la celda electroquímica desde el plano y a lo largo de las líneas B-B en la Figura 1.
- 45
 Figura 5 Una ilustración esquemática de los elementos básicos y la estructura de la celda electroquímica vista desde el plano y a lo largo de las líneas A-A en la Figura 1.
- Figura 6 Una ilustración esquemática de una celda electroquímica en la cual el ensamble de carga está al lado del ensamble de descarga en el mismo contenedor.
- 50
 Figura 7 Una ilustración esquemática del sistema electroquímico con múltiples celdas en un contenedor; cada celda tiene los elementos básicos y la estructura que se muestra en la Figura 1.
- Figuras 8 a y b Una ilustración esquemática de una celda electroquímica que tiene la misma estructura que la que se muestra en la Figura 1 con una cámara debajo del ensamble de descarga, (a) vista desde un lado y (b) vista con un ángulo recto desde el lado que se ilustra en (a).
- 55
 Figuras 8 c Una ilustración esquemática de un ejemplo con un deflector entre los cátodos de oxígeno.
- 60
 Figura 8 d, Una ilustración esquemática de un ejemplo con una pluralidad de cámaras para la circulación de electrolitos a través del material metálico a través del espacio entre un par individual de cátodos de oxígeno.
- Figura 8 e Una ilustración esquemática de un ejemplo con tubos colocados entre los cátodos de oxígeno; los tubos tienen una pluralidad de orificios a lo largo de la longitud para pasar a través del electrolito.
- 65

- Figura 9a Una ilustración esquemática de una celda electroquímica que tiene una cámara al lado del ensamble de descarga.
- 5 Figura 9b Una ilustración esquemática de una celda electroquímica que tiene una cámara debajo que se extiende al lado del ensamble de descarga.
- Figura 10 Una ilustración esquemática de la celda electroquímica que se muestra en la Figura 8 que tiene un tanque separado para contener electrolito extra.
- 10 Figura 11 Unas ilustraciones esquemáticas de varias celdas en un contenedor con una cámara debajo de cada celda; solo hay un cátodo de carga y un electrodo de oxígeno en cada celda. (Para mayor claridad, se omiten los diversos componentes, tal como tuberías, elementos conductores, motor, etc. que se ilustran en otras figuras, tal como la Figura 1 y la Figura 8).
- 15 Figuras 12 a y b Una ilustración esquemática de una celda con un electrodo de oxígeno y un par de electrodos de carga en un solo contenedor (a); y con un par de electrodos de carga y dos electrodos de oxígeno montados en el lado del contenedor de la celda (b).
- 20 Figura 13 Una ilustración esquemática de un ejemplo del sistema electroquímico con una pluralidad de celdas para el almacenamiento y la generación de energía.
- Figuras 14 a y b Una ilustración esquemática de los perfiles de energía para (a) carga y descarga concurrente (b) y carga y descarga alterna
- 25 Figura 15 Una ilustración esquemática de los perfiles de energía de la carga y descarga concurrentes con una energía de entrada variable durante la carga y una energía de salida constante durante la descarga.
- Figura 16 a y b Una ilustración esquemática de una celda que contiene el ensamble de carga (a) y una celda que contiene los ensambles de descarga (b).
- 30 Figura 16c Una ilustración esquemática de una celda de descarga en la que hay una cámara debajo del ensamble de carga para el electrolito y la descarga de los cátodos de oxígeno en forma triangular.
- Figuras 17 a y b Una ilustración esquemática de un ejemplo de (a) un conjunto de celdas de descarga que se integran con una celda de carga y (b) múltiples conjuntos de celdas de descarga que se integran con una unidad de carga.
- 35 Figuras 18 a y b Una ilustración esquemática de una operación del sistema de celda electroquímica donde el depósito de metal se genera en las celdas de carga (a),
- 40 almacenados en contenedores de almacenamiento (b) que pueden transportarse a las celdas de descarga (c) que se encuentran en diferentes lugares.
- Figura 19 Una ilustración esquemática de los elementos básicos y la estructura de la celda electroquímica de acuerdo con un ejemplo, en el que el oxidante está en forma líquida, tal como el bromo para los electrodos positivos.
- 45 Figura 20 Una ilustración esquemática de los elementos básicos y la estructura de la celda electroquímica vista desde el plano y la dirección E-E como se indica en la Figura 19.
- Figura 21 Una ilustración esquemática de un ejemplo del sistema electroquímico que se muestra en la Figura 19 con un tanque externo para almacenar el reactivo líquido que circula dentro y fuera de la celda electroquímica mediante bombas.
- 50 Figura 22 Una ilustración esquemática de un ejemplo del sistema electroquímico que tiene un compartimiento en el contenedor de la celda para contener el reactivo líquido para las reacciones involucradas con los electrodos positivos.
- Figura 23 Corriente y tensión en función del tiempo para la celda de prueba prototipo medida durante la carga y la descarga.
- 55
- Resumen de la invención
- 60 En un primer aspecto de la invención, se proporciona un sistema de celda electroquímica como se mencionó por la reivindicación 1.
- La presente descripción proporciona un sistema electroquímico, aparatos y métodos para almacenar electricidad en metales. Esta descripción proporciona un sistema de celda electroquímica que comprende un ensamble de carga o dispositivo para la deposición de metales, un ensamble de descarga o dispositivo para la disolución de metales, y un medio para contener un metal. El sistema electroquímico comprende además medios de contención para el ensamble de
- 65

carga, el ensamble de descarga, el electrolito y el material metálico. Los ensambles de carga y de descarga pueden contenerse de varias maneras y pueden operarse para varios tipos de funciones de carga y descarga relacionadas con el almacenamiento de energía eléctrica.

5 Esta descripción proporciona un método para generar y almacenar electricidad que comprende generar un material metálico en un ensamble de carga por deposición electro-metal, una instalación de almacenamiento para el material metálico, y disolver el material metálico en el ensamble de descarga para generar electricidad. El método comprende además medios para el transporte o movimiento del material metálico y el electrolito, y medios de contención para el ensamble de carga, el ensamble de descarga, el electrolito y el material metálico.

10 Se describe un ensamble de descarga del sistema electroquímico que comprende al menos un cátodo con el espacio adyacente al cátodo para contener material metálico como el ánodo. El cátodo y el ánodo forman un par de electrodos por medio de los cuales ocurren procesos de descarga. El espacio para contener el ánodo también puede describirse como el espacio debajo del al menos un cátodo de descarga o el espacio en medio del cátodo y la superficie interior de la carcasa o el espacio en medio de los cátodos si hay una pluralidad de cátodos.

15 Se describe un ensamble de carga del sistema de celda electroquímica el cual consiste de al menos un ánodo y un par de cátodos para la electrodeposición de un material metálico en la superficie de los cátodos, y un mecanismo para desalojar o eliminar el material metálico depositado en los cátodos.

20 Se describe un sistema de celda electroquímica que comprende dos conjuntos de reacciones redox, un conjunto que involucra un metal y otro que involucra un fluido o reactivo gaseoso. Las reacciones de oxidación y reducción para el metal ocurren en los electrodos negativos, que son los cátodos en el ensamble de carga y los ánodos en el ensamble de descarga, y las reacciones de oxidación y reducción de un fluido o reactivo gaseoso ocurren en los electrodos positivos, que son los ánodos en el ensamble de carga y los cátodos en el ensamble de descarga.

25 En un ejemplo, un ensamble de descarga y un ensamble de carga se alojan en el mismo cuerpo del electrolito en un solo contenedor para formar una celda. El ensamble de descarga puede ubicarse debajo del ensamble de carga o en el lado del ensamble de carga. El material metálico formado a partir de la deposición en el ensamble de carga se transporta o se mueve a los espacios del ánodo o lechos de ánodos en el ensamble de descarga por gravedad si el ensamble de carga está por encima del ensamble de descarga o por un medio mecánico tal como una bomba si se encuentran lado a lado. El material de metal descargado se disuelve en el electrolito que se transporta o se mueve desde el ensamble de descarga al ensamble de carga a través de la homogeneización de la concentración del electrolito por difusión y convección. Un espacio o sala capitular está sobre el ensamble de descarga para contener el material metálico adicional cuando se llenan los espacios del ánodo en el ensamble de descarga.

30 El sistema puede comprender además aspectos, por ejemplo, una cámara en la proximidad del ensamble de descarga o un tubo debajo de los lechos de ánodos para la circulación de los electrolitos a través de los lechos de ánodos entre los cátodos de oxígeno, un mecanismo agitador en los lechos de ánodos para mejorar la densidad y la uniformidad del empaque del material metálico, un deflector debajo de los lechos del ánodo para ayudar a dirigir el material metálico hacia la superficie del cátodo de oxígeno.

35 En otro ejemplo, una pluralidad de conjuntos de descarga y una pluralidad de conjuntos de carga se contienen en una pluralidad de compartimentos en un contenedor para formar una pluralidad de celdas en el contenedor.

40 En otro ejemplo, los ensambles de carga y descarga se ubican en contenedores separados que forman una celda de carga y una celda de descarga. El material metálico y el electrolito se transportan entre las celdas de carga y descarga por medios mecánicos, tal como bombas. La celda o celdas de carga pueden ubicarse en la proximidad y se conectan con las celdas de descarga o celdas con tuberías; alternativamente, las celdas de carga y las celdas de descarga pueden desconectarse en diferentes ubicaciones. Las celdas de descarga independientes pueden usarse en aplicaciones como fuentes de energía de respaldo o de movimiento. Las celdas de carga independientes pueden ubicarse en lugares cercanos a las fuentes de energía primaria, tal como la eólica y la solar. Los materiales metálicos depositados se generan en las celdas de carga y se almacenan y se envían a las celdas de descarga ubicadas en diferentes lugares.

45 Como un ejemplo adicional, además de las celdas de carga y de descarga separadas, el material metálico y el electrolito también pueden contenerse en contenedores o yacimientos separados, que no contienen electrodos y, por lo tanto, son beneficiosos para el almacenamiento y transporte a bajo costo.

50 En un ejemplo preferido, el metal es zinc para las reacciones en los electrodos negativos y el reactante es oxígeno para las reacciones en los electrodos positivos. La funcionalidad de este ejemplo se había demostrado experimentalmente, y el resultado se describe en este documento.

55 En un aspecto del ejemplo preferido, el cátodo de oxígeno es una estructura que tiene una cavidad interior para pasar el aire o un gas que contiene oxígeno a través y sus superficies exteriores expuestas en el electrolito. El cátodo de oxígeno puede extraerse independientemente del ensamble de descarga. La estructura puede consistir en un bastidor recubierto con un electrodo de membrana de oxígeno para formar una cavidad definida por el bastidor y los electrodos de membrana,

65

y una entrada y una salida para el paso de oxígeno o aire dentro y fuera de la cavidad. La forma de los cátodos de oxígeno puede ser plana, circular, triangular, oval, etc.

5 En otro aspecto del ejemplo preferido, el reactivo para las reacciones redox en los electrodos positivos puede asociarse con hierro, cerio, bromo, cloro, cromo, vanadio y otros elementos, de los cuales la reacción redox tiene un potencial positivo al del zinc.

10 En otro aspecto de la descripción, el sistema electroquímico es una celda de combustible de metal regenerativo en la que el material metálico, como el combustible, generado por la electrodeposición en el ensamble de carga, se carga (o alimenta, o aprovisiona o mueve) a los espacios entre los electrodos positivos del ensamble de descarga y el material descargado se lleva al ensamble de descarga mediante difusión y convección.

15 En otro aspecto de la descripción, el sistema electroquímico es como una batería de flujo en la que las reacciones para los electrodos positivos involucran un par redox en forma fluida o gaseosa que fluye a través de los electrodos positivos de los ensambles de carga y de descarga.

20 En un aspecto adicional de la descripción, el sistema electroquímico es como un generador, o un reactor o una planta capaz de generar electricidad continuamente y en pedido mediante la alimentación de materiales y el material descargado puede regenerarse en el mismo sistema, lo que da como resultado el almacenamiento de energía.

25 La presente descripción, en esencia, trata sobre el almacenamiento de electricidad en materiales metálicos que no están unidos en las estructuras de electrodo, como la batería, en la que los materiales activos se fijan permanentemente en las estructuras de los electrodos. El principio básico de esta descripción tiene una aplicabilidad general que permite diseñar sistemas de almacenamiento de energía electroquímicos con diferentes químicas, estructuras de celda y operaciones. Tiene muchas ventajas sobre otras tecnologías de almacenamiento de energía para muchas aplicaciones potenciales.

30 El sistema electroquímico de la presente descripción, debido a sus ventajas inherentes del uso de materiales metálicos para el almacenamiento de electricidad, puede usarse para diversas aplicaciones de almacenamiento de energía que no son factibles con las baterías. Una característica particular del sistema actualmente descrito que es diferente de las baterías convencionales es que el sistema puede usarse como un almacenamiento de energía eléctrica y una fuente de energía al mismo tiempo, de manera que puede usarse para proporcionar una energía eléctrica continua y estable en un estado sin parar. Dado que las celdas del sistema electroquímico pueden contener material activo fuera de las estructuras de los electrodos, la capacidad de almacenamiento de energía mediante el uso del sistema puede variar de manera flexible a bajos costos. Además, el ejemplo con instalaciones separadas de carga y de descarga puede usarse para aplicaciones con fuentes de alimentación distribuidas. Además, el almacenamiento de solo materiales metálicos pero no los electrodos y otros componentes en contenedores de plástico simples puede permitir el almacenamiento de electricidad a largo plazo a bajo costo.

40 En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un método para generar y almacenar electricidad como se mencionó por la reivindicación 14.

Modalidades preferidas de la invención en cualquiera de sus diversos aspectos son como se describen más abajo o como se define en las reivindicaciones dependientes.

45 Descripción detallada

50 Un ejemplo de la celda electroquímica de acuerdo con los principios de la presente descripción usa la oxidación y la reducción de oxígeno en el aire y de un metal como el par de reacción electroquímica, cuyos elementos básicos y estructura se ilustran en las Figuras 1 a la Figura 5. La Figura 1a es una ilustración esquemática de la celda electroquímica sin electrolito y sin metal. La Figura 2a es una ilustración esquemática de la celda electroquímica que se muestra en la Figura 1a con electrolito y materiales de metal depositados. Las Figuras 3a, 4 y 5 son ilustraciones esquemáticas vistas desde diferentes planos de sección transversal y direcciones indicadas en la Figura 1a.

55 Como se muestra en las Figuras 1a y 2a, la celda electroquímica 100 incluye un ensamble de carga 200 (aproximadamente delineado por la línea discontinua), un ensamble de descarga 300 (aproximadamente delineado por la línea discontinua), un electrolito 400, un contenedor 110 y varios componentes auxiliares que se describirán en los siguientes párrafos.

60 El ensamble de carga 200 se ubica en la sección superior del contenedor 110 sobre el ensamble de descarga. El ensamble de carga está en un espacio 102 (segundo espacio) sobre el ensamble de descarga. El ensamble de carga consta de al menos uno o una pluralidad de cátodos de carga 230 y ánodos 220 (solo se ilustran dos cátodos y tres ánodos en la figura para simplificar). Los cátodos de carga y los ánodos se separan adecuadamente para coincidir con el diseño del ensamble de descarga 300 que se describirá a continuación. Los cátodos y los ánodos del ensamble de carga se aseguran físicamente en las barras horizontales 271 y 272. La barra 271 se asegurada en el contenedor 110 a través de un accesorio de unión 270, por ejemplo, y no se limita a un tornillo o abertura. Alternativamente, los cátodos y los ánodos pueden montarse directamente en el contenedor de la celda 110. Los cátodos comprenden un material conductor 231, por ejemplo y no limitado a magnesio, que es estable en el electrolito y tiene una baja adhesión al material metálico depositado. Los

bordes de los cátodos se recubren por un material aislante 232, por ejemplo y no limitado a materiales poliméricos, para evitar la deposición de metal en los bordes. Como una variación, el cátodo puede comprender una pluralidad de áreas de superficie activa discretas como se ilustra en la Figura 2b para generar depósitos de metal discretos. La Figura 2c y d es una ilustración de un ejemplo de tal cátodo con áreas de deposición discretas 231 separadas por un material aislante 232.

5 En el ejemplo que se ilustra en la Figura 1a, la disposición de los electrodos del ensamble de carga es paralela a los electrodos del ensamble de descarga. Alternativamente, puede estructurarse de manera que los electrodos del ensamble de carga estén perpendiculares o en algunos otros ángulos con relación a los electrodos del ensamble de descarga.

10 El mecanismo para retirar el material metálico depositado comprende paños 260 montados en un eje 250 que se posiciona horizontalmente con dos placas extremas 210 y 210a a través del centro del ensamble de carga. El movimiento giratorio del eje 250 se habilita con un motor 280 a través de un mecanismo de engranaje helicoidal que tiene elementos de engranaje helicoidal 240, engranajes 241, eje de engranaje 242 y un accesorio de soporte de base 243 como se ilustra en la Figura 1b. El engranaje 241 se monta en el eje 250 y el engranaje 240 en un accesorio 243 que se monta en la placa extrema 210. El eje 250 preferentemente no está en contacto físico con los cátodos y los ánodos para minimizar la resistencia de fricción; los orificios en el medio de los cátodos y los ánodos son más grandes que el diámetro del eje. Alternativamente, en lugar de los paños giratorios, los paños que se mueven horizontal o verticalmente pueden usarse para desalojar los depósitos de metal de las superficies de los cátodos. Como una alternativa adicional, los cátodos pueden moverse con relación a los paños que están fijos. Otros ejemplos alternativos pueden incluir otros mecanismos tal como agitar o vibrar los cátodos de carga para retirar los depósitos de metal.

20 Como ejemplo alternativo, los pares de cátodo y de ánodo del ensamble de carga pueden tener forma cilíndrica, como se ilustra en la Figura 2e. Para el par de electrodos 1000, el cátodo cilíndrico 1012 con el cable de corriente 1014 está fuera del ánodo cilíndrico 1011 con el cable de corriente 1013. En funcionamiento, los depósitos de metal pueden eliminarse periódicamente con el paño 1015. Como en el caso de la forma más plana de los cátodos de carga, la forma cilíndrica de los cátodos de carga también puede tener áreas de superficie activa discretas para la deposición del metal.

25 Durante la operación de carga, el metal en el electrolito se reduce en las superficies de los cátodos que forman el depósito de metal 501 como se ilustra en la Figura 2a. A medida que los depósitos crecen en la superficie del cátodo, se remueven periódicamente por los paños 260 de las superficies y se transportan por gravedad hacia abajo al primer espacio 101 (lechos de ánodo) entre los cátodos de oxígeno del ensamble de descarga 300 debajo del ensamble de carga. Los depósitos de metal pueden acumularse en el segundo espacio 102 a alturas variables por encima del ensamble de descarga después de que se llene el primer espacio. El primer espacio también puede describirse como debajo de los bordes superiores de los cátodos de oxígeno o en medio de los cátodos de oxígeno y la superficie interior del contenedor para el caso donde la forma de los cátodos de oxígeno no es plana como se muestra en la Figura 1d.

30 La corriente eléctrica de los cátodos del ensamble de carga se conduce al terminal 290 a través de los cables 291 de los cátodos y el bus 292. La corriente de los ánodos se conduce al terminal 295 a través de los cables 296 de los ánodos y el bus 297. La porción de los cables 291 que se sumerge en el electrolito se cubre con un material aislante 291a (que se muestra en la Figura 2c y d), tal como un recubrimiento de polímero o película para evitar la deposición de metal en los cables.

35 Para el ejemplo que se muestra en la Figura 1a, el ensamble de descarga 300, ubicado debajo del ensamble de carga comprende uno o una pluralidad de cátodos de oxígeno 301 (cátodos de descarga) con el primer espacio 101 para, como se ilustra en las Figuras 1a y b, contener ánodos 500 (ánodos de descarga) que consisten en el material metálico depositado 501 caído del ensamble de carga. Encima de la pila de ánodos 502 en el segundo espacio se encuentra el material metálico que está más arriba que en los lechos de ánodos (primer espacio). La corriente de los ánodos se recolecta por los colectores de corriente de ánodo 330 (ver Figura 1a), en la parte inferior de la celda 100, y 331 (ver Figura 3) en el lado de los lechos de ánodo y se conduce a través de un bus horizontal 332 y un cable 333 al terminal 334 fuera de la celda en la parte superior (ver las Figuras 1a y 3). Los colectores de corriente de ánodo pueden hacerse de cobre u otras aleaciones de metal y también pueden variar en tamaño y forma y ubicarse en diferentes ubicaciones en los espacios de ánodo. La corriente de los cátodos de oxígeno se conduce al terminal 323 en la parte superior del contenedor a través de los cables eléctricos 321 de los cátodos de oxígeno individuales, el bus 320 y el cable 322. Todas las áreas superficiales de los elementos conductores de corriente para los cátodos, *es decir* 320, 321, y 322, que se sumergen en el electrolito, se recubren con un material aislante o el material aislante para evitar la posibilidad de contacto entre los cátodos y el material metálico. Alternativamente, los cables eléctricos del ensamble de descarga pueden conectarse a los terminales en el lado del contenedor de la celda como se ilustra en la Figura 3a.

40 El electrodo anódico (electrodo negativo) del ensamble de descarga puede considerarse que consiste de un ánodo cuando todo el material metálico en los lechos de ánodo en el primer espacio es un cuerpo continuo y se considera que consiste de una pluralidad de ánodos cuando los lechos de ánodo están solo parcialmente rellenos por el material metálico con el ejemplo en la Figura 1a.

45 El ensamble de descarga del sistema electroquímico también puede comprender un mecanismo agitador 601, que por ejemplo puede ser una varilla o barra, insertada en el ánodo de descarga para una mayor densidad de empaque y una mejor distribución de los materiales metálicos en el ánodo, como se muestra en la Figura 2f. El mecanismo agitador puede

alimentarse por el mismo motor que acciona el mecanismo de vapuleo 280 a través de la extensión 602 o, alternativamente, por una fuente de energía independiente, tal como un motor, aire comprimido o fluido comprimido. El mecanismo agitador, en dependencia del diseño específico, puede generar un movimiento lineal, angular, rotacional o de vibración. El ensamble de descarga, como se muestra en la Figura 2g, puede comprender además un deflector 603 entre los cátodos de oxígeno para dirigir el material metálico hacia la superficie de los cátodos a medida que el material se mueve hacia abajo durante la descarga. El deflector puede hacerse de un material plástico o un material conductor tal como un metal, en cuyo caso el material conductor también puede servir como colector de corriente para el ánodo de descarga.

El cátodo de oxígeno 301 en el ensamble de descarga del ejemplo que se muestra en la Figura 1a es una estructura plana con una cavidad 302 como se ilustra en la Figura 1c. El cátodo de oxígeno comprende un bastidor 306 recubierto con dos electrodos de oxígeno de membrana 303 que son permeables al aire, pero son impermeables al agua. Las superficies de los cátodos de oxígeno están recubiertas con un separador 304 para evitar el contacto directo entre los cátodos y los ánodos. El cátodo de oxígeno puede estar alternativamente en estructuras no planas con ejemplos que se ilustran en la Figura 1d. La cavidad 302 dentro del cátodo es para contener aire u oxígeno o un gas que contiene oxígeno para permitir la reducción de oxígeno. La cavidad está completamente sellada, excepto por una entrada y una salida para permitir el paso del aire o del gas. El aire se suministra a las cavidades de los cátodos de oxígeno mediante una bomba de aire (no se muestra en las figuras) que se encuentra, como se muestra en la Figura 3, fuera de la celda electroquímica a través de la entrada 312, el colector 311 y los tubos 310 y deja la cavidad a través de los tubos 310a, colector 311a y salida 312a en la parte superior del contenedor 110. Puede ser beneficioso que los tubos 310 y 310a y el cable eléctrico 321 (que se muestra en la Figura 1c) se agrupen o formen en un solo elemento para simplificar la estructura. Alternativamente, puede conducirse aire u oxígeno al cátodo de oxígeno a través del lado del contenedor de la celda a través de la entrada a nuestra salida 313 y 313a como se muestra en la Figura 3b. El electrodo de membrana de oxígeno 303 se apoya con una tabla corrugada 305 (ver Figura 1c) para evitar que el electrodo de membrana ceda bajo la presión del electrolito circundante.

El cátodo de oxígeno de tal diseño tiene la ventaja de permitir la extracción independiente de un cátodo de oxígeno individual sin afectar a otros cátodos en el ensamble de descarga, y así permitir un cambio conveniente de los cátodos o la limpieza del contenedor de la celda cuando sea necesario. También tiene la ventaja de mantener la función de descarga del sistema cuando se produce una fuga del electrolito en un cátodo de oxígeno cuando hay una pluralidad de cátodos en el ensamble de descarga.

El contenedor de celdas 110 (o tanque) puede hacerse de materiales plásticos. Preferentemente, el contenedor se hace de una pieza continua de material plástico sin discontinuidad, tal como agujeros y huecos, existe debajo de la superficie 401 (ver Figura 6) del electrolito de manera que no haya posibilidad de fugas del electrolito hacia afuera de la celda. Esta es una ventaja particular sobre los diseños convencionales de celdas metal-aire, en las cuales los lados del contenedor de la celda se recubren por electrodos de aire y son propensos a fugas del electrolito. En el recubrimiento 120 del contenedor, hay una salida de gas con filtro 420 (ver Figura 1a) para retener el electrolito en la niebla, que contiene principalmente oxígeno, generado durante el funcionamiento del sistema. También puede haber material catalítico dispuesto en el filtro 420 para la recombinación de la pequeña cantidad de hidrógeno que puede generarse durante la operación del sistema como una reacción secundaria. En el recubrimiento 120 también puede haber otros elementos tal como terminales para la conducción eléctrica, entrada y salida de aire, un motor o una bomba de aire. La dimensión y la forma del contenedor 110 se determinan de acuerdo con los diseños actuales de los ensambles de carga y de descarga. La altura del contenedor de la celda puede variarse para cambiar el espacio 102 (segundo espacio) sin afectar las estructuras de los ensambles de carga y descarga de la celda. Esta variación flexible del segundo espacio que cambia el volumen entre los ensambles de carga y descarga permite la variación de las capacidades de almacenamiento de energía con un impacto marginal en la fabricación y el costo de la celda. Como el segundo espacio puede contener material metálico para formar la pila 502 (ver Figura 2a) sobre el ensamble de descarga, la celda puede tener una gran capacidad de almacenamiento o un largo tiempo de funcionamiento.

Durante la operación de descarga de la celda, los ánodos 500 se consumen a medida que el metal depositado se disuelve y el metal disuelto en el electrolito se transporta fuera de los espacios del ánodo con el electrolito a través de difusión y convección y regresa al ensamble de carga. El material en la pila 502 sobre los ánodos cae en los espacios del ánodo a medida que se consume el material del ánodo sólido, lo que mantiene la actividad electroquímica de los ánodos.

Un ejemplo alternativo es alojar el ensamble de carga y el ensamble de descarga lado a lado como se ilustra en la Figura 6. El compartimiento del ensamble de carga y el compartimiento del ensamble de descarga se separan por un divisor 111 que es permeable al electrolito y permite el paso del electrolito, pero no es permeable al material de metal sólido, de manera que el electrolito se comparte en ambos compartimentos. Los depósitos de metal formados en el lado del ensamble de carga se mueven al lado del ensamble de descarga mediante la bomba 1201 a través de los tubos 1202 y 1203. En el ejemplo que se ilustra en la Figura 6, los electrodos del ensamble de carga son paralelos a los electrodos del ensamble de descarga. Alternativamente, puede estructurarse de manera que los electrodos del ensamble de carga sean perpendiculares o en algún otro ángulo con relación a los electrodos del ensamble de descarga.

Otro ejemplo alternativo es tener más de una celda en un solo contenedor como se ilustra en la Figura 7, donde tres celdas se contienen en un contenedor. Las celdas 1, 2 y 3, cada una de ellas comprende un ensamble de carga y un

5 ensamble de descarga, y cada una se separa por una pared 112 que es impermeable al electrolito, de manera que no hay interferencia electroquímica entre las celdas. Las celdas de este ejemplo pueden conectarse en serie para proporcionar una tensión más alta del sistema contenido en el contenedor. Este ejemplo también puede tener la ventaja de compartir el mecanismo de movimiento, a través de un dispositivo de transmisión de movimiento 281 y un eje 282, necesarios para la eliminación de depósitos en los cátodos de los ensambles de carga en las celdas. La misma construcción puede ser solo una celda con múltiples compartimentos separados por paredes a través de las cuales o sobre las cuales puede pasar el electrolito.

10 Un ejemplo alternativo es comprender un mecanismo para hacer circular el electrolito dentro del sistema. Un mecanismo para hacer circular el electrolito es agregar una cámara que esté próximo, adyacente, al lado o cerca del primer espacio. Las Figuras 8a y b muestran el ejemplo del sistema electroquímico con una cámara 103 debajo del ensamble de descarga. La cámara se separa del primer espacio en el ensamble de descarga por un separador o un material de filtro 1101 que se soporta por una placa perforada 1102. En funcionamiento, el electrolito puede circular mediante una bomba 1105 a través de los tubos 1104 y 1106 entre el primer espacio, el segundo espacio y la cámara en cualquier dirección (en la Figura 8a, la dirección del flujo, como se indica por 1007 y 1007a, es desde el segundo espacio al primer espacio a la cámara).
15 Alternativamente, como se muestra en la Figura 8d, hay una pluralidad de cámaras que se separan por una pared 606, correspondiendo cada cámara a un par de cátodos de descarga, de manera que el electrolito puede circular a través del área del ánodo entre cada par de cátodos de oxígeno a través del colector 607, del tubo 608 y de la bomba 1005. Como una variación adicional, en su lugar, la circulación de electrolitos de cámaras individuales para los espacios anódicos correspondientes puede lograrse mediante el uso de un tubo 609 con orificios 610 a lo largo de su longitud colocados en cada lecho de ánodo como se ilustra en la Figura 8e.

20 La circulación de electrolitos como convección forzada puede ayudar al proceso de homogeneización de la concentración del electrolito en diferentes ubicaciones dentro de la celda y puede mejorar el rendimiento del sistema electroquímico, particularmente a altas densidades de corriente. A altas densidades de corriente, la concentración de metal puede agotarse cerca de las superficies del cátodo del ensamble de carga durante la carga y puede estar altamente concentrada en los espacios del ánodo entre los cátodos de oxígeno del ensamble de descarga durante la descarga. La circulación de electrolitos puede ayudar a aumentar la concentración de metal cerca de las superficies del cátodo del ensamble de carga y eliminar el metal disuelto en el ensamble de descarga.

30 Como otra variación, como se muestra en la Figura 8c, hay un deflector entre 604 los cátodos de oxígeno que separan el primer espacio y la cámara. El electrolito puede hacerse circular entre el primer espacio y la cámara a través de los huecos 605 en el extremo inferior del deflector, lo que tiene la ventaja de tener la trayectoria del flujo del electrolito más cerca de las superficies del cátodo de descarga donde la concentración del zinc disuelto es mayor.

35 La cámara 103 también puede ubicarse al lado del primer espacio y del segundo espacio como se ilustra en la Figura 9a, donde la cámara se separa por una pared 112 de los espacios primero y segundo, excepto por una sección de áreas al lado del ensamble de descarga donde se permite que el electrolito lo atraviese. Alternativamente, la cámara también puede extenderse hacia el lado, como se ilustra en la Figura 9b; el tamaño relativamente grande de la cámara puede ser ventajoso cuando es conveniente más electrolito para una capacidad de almacenamiento extendida.

40 La variación adicional del ejemplo se ilustra en la Figura 10, donde un tanque independiente y desmontable 110a se conecta con el contenedor de la celda 110 con el tubo 1008 y las juntas 1009 y 1010 para almacenar el electrolito adicional para una capacidad de almacenamiento de energía adicional y opcional. El electrolito en el tanque 110a y en el contenedor de la celda 110 puede hacerse circular por la bomba 1105 a través de las tuberías 1104 y 1106.

45 El ejemplo con circulación de electrolitos también puede usarse en un sistema donde se colocan múltiples celdas en un solo contenedor, como se ilustra en la Figura 11. En la Figura 11, solo hay un cátodo en el ensamble de carga y un cátodo de oxígeno en el ensamble de descarga.

50 También es posible que un sistema tenga solo un cátodo de carga y un ánodo de carga y un cátodo de oxígeno en el contenedor 110 como se ilustra en la Figura 12a (los otros componentes, que incluyen la bomba, las tuberías, y el colector de corriente de ánodo se omiten por simplicidad). Como una variación adicional, una sola celda puede tener solo dos electrodos de oxígeno 303 que se montan en la abertura lateral del contenedor 110 como se ilustra en la Figura 12b, que permite el acceso directo del oxígeno en el aire sin tener que bombear aire a través del sistema.

55 El metal activo para las reacciones en el sistema de celda electroquímica puede ser zinc, aluminio, magnesio, plomo, e hierro y sus aleaciones. El metal o la aleación puede alearse adicionalmente con otros elementos tales como indio, bismuto, estaño, galio, antimonio, calcio, y cadmio para controlar la reacción secundaria del hidrógeno o la morfología de los depósitos de metal.

60 El electrolito puede ser una solución acuosa hecha de productos químicos solubles que incluyen, entre otros, soluciones de cloruros, sulfatos, fosfatos, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio.

65

En dependencia del metal activo y del electrolito, el material conductor 231 de los cátodos del ensamble de carga puede ser grafito, carbono, magnesio, aluminio, acero inoxidable, titanio y zirconio. El material aislante 232 puede ser plástico o cerámica. Los ánodos 220 del ensamble de carga pueden hacerse de carbono, grafito, acero inoxidable, acero, aleaciones de titanio, aleaciones de zirconio y aleaciones de níquel.

5 En un ejemplo preferido, el metal activo es zinc. El sustrato del cátodo, el material conductor 231, para la deposición de zinc en el ensamble de carga puede hacerse de metales o aleaciones que incluyen, entre otros, magnesio, titanio, zirconio, grafito de tántalo, y cromo. Los ánodos en el ensamble de carga 220 pueden hacerse de metales y aleaciones que incluyen sin limitarse, aceros, carbón, grafito, aceros inoxidables, titanio y aleaciones de níquel. El electrolito puede ser soluciones acuosas de hidróxido de potasio, hidróxido de sodio o hidróxido de litio y es preferentemente hidróxido de potasio. La concentración de soluciones de hidróxido de potasio puede variar entre el 10 y el 45 %. El zinc tiene una alta solubilidad en soluciones concentradas de potasio, aproximadamente de 1 molar al 35 % de KOH, y puede formar soluciones sobresaturadas de 2 a 3 veces la solubilidad normal, lo que permite el almacenamiento de un alto contenido de energía potencial en las soluciones. El material metálico de zinc puede ser aleado con uno o más otros elementos que incluyen sin limitarse, aluminio, magnesio, estaño, bismuto, indio, galio, plomo, antimonio y cadmio.

20 Como un metal activo preferido, el zinc tiene un conjunto único de atributos técnicos y económicos que incluyen un bajo potencial de equilibrio, buena reversibilidad electroquímica, rápida cinética de reacción, gran potencial sobre la reacción de hidrógeno, buena conductividad, bajo peso equivalente, alta energía específica, alta densidad de energía volumétrica, abundancia, bajo costo, baja toxicidad, y facilidad de manejo (XG Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Springer and Zinc Electrodes, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier). Estos atributos hacen del zinc un material de ánodo favorable para las fuentes de energía electroquímica desde la invención de la batería hace doscientos años atrás.

25 La buena reversibilidad electroquímica y la rápida cinética de reacción hacen que el zinc se disuelva y se deposite fácilmente cerca de su potencial de equilibrio. El gran potencial de reacción de hidrógeno significa que el zinc es estable en soluciones acuosas y una alta eficiencia de corriente durante la deposición.

30 En una celda de zinc-oxígeno, el zinc se disuelve para formar iones de zinc durante la descarga y los iones de zinc se reducen para formar depósitos de metal durante la carga de acuerdo con la siguiente ecuación (Vanysek, Petr (2011) "Electrochemical Series," in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Edition, CRC Press):



35 Simultáneamente, el oxígeno se reduce durante la descarga y los iones hidroxilo se oxidan durante la carga de acuerdo con la siguiente ecuación (Vanysek (2011) *supra*):



40 La reacción global en la celda es



45 En los ejemplos descritos en la presente descripción, el metal de zinc se deposita sobre los cátodos en el ensamble de carga. El material de zinc metálico depositado se desplaza periódicamente de la superficie del cátodo a través de medios mecánicos, tales como paños. El material del sustrato del cátodo para la deposición de zinc puede ser magnesio, titanio, zirconio, tántalo y sus aleaciones o sustratos conductores recubiertos con estos metales o aleaciones, sobre los cuales los depósitos de metal pueden eliminarse fácilmente con paños. Como ejemplo preferido, el cátodo para la deposición de zinc se hace de magnesio o sus aleaciones.

50 En un ejemplo particular, el cátodo 230 para la deposición de zinc comprende una pluralidad de superficies activas discretas hechas del material conductor 231. Las superficies discretas, sobre las cuales se deposita el metal, se aíslan con un material aislante 232 como se indica en la Figura 2c y 2d. El material depositado en tal electrodo puede distribuirse más uniformemente en los espacios de ánodo en el ensamble de descarga.

55 El sistema de celda electroquímica de la presente descripción puede usarse como un sistema de almacenamiento eléctrico y una fuente de energía con capacidad de almacenamiento y energía variable conectando celdas individuales como se ilustra en la Figura 13, donde un grupo de celdas están en conexión en serie. Las celdas individuales o grupos de celdas en series también pueden conectarse en paralelo en dependencia de los requisitos de diseño para la tensión y la corriente de salida, etc. Una característica novedosa particular de la presente descripción es que el sistema puede usarse como un almacenamiento de energía eléctrica y una fuente de energía al mismo tiempo, es decir, carga y descarga simultáneas o simultáneamente, lo que no es posible con las baterías convencionales. Las Figuras 14a y b muestran dos perfiles de carga y descarga, en donde la carga y la descarga son continuas con el tiempo en la Figura 14a, pero se alternan con el tiempo en la Figura 14b. El sistema de la presente descripción puede funcionar con ambos perfiles mientras que, por el contrario, las baterías convencionales solo pueden funcionar alternando el perfil de carga y de descarga.

La carga y descarga simultáneas pueden usarse para muchas aplicaciones potenciales que no son posibles con las baterías convencionales. Por ejemplo, el sistema de la presente descripción puede permitir convertir continuamente energía inestable, tal como energía solar o eólica, en una energía estable como se ilustra en la Figura 15. Además, permite el uso completo de fuentes de energía tal como la eólica y la solar sin interrupción, a diferencia de una batería convencional que debe descargarse una vez que está completamente cargada.

Como una variación, el sistema electroquímico también puede diseñarse para que los ensambles de carga y descarga se coloquen en recipientes separados para cargar y descargar las celdas de forma independiente, como se ilustra en las Figuras 16a and b. Las celdas de descarga independientes y las celdas de carga independientes proporcionan un intervalo de posibles aplicaciones que no son factibles para el ejemplo con la carga y descarga de ensambles en el mismo contenedor. Como un ejemplo variado, la celda de solo descarga (sin el ensamble de carga) tiene una cámara cerca del ensamble de descarga para la circulación de electrolitos, como se ilustra en la Figura 16c. Además, el uso de cátodos de oxígeno de forma triangular 301a en este ejemplo facilita la eliminación del material descargado; el contenido puede verse al girar el contenedor de lado o boca abajo.

En un ejemplo, una o más de las unidades de descarga (cada una puede tener un grupo de celdas) pueden integrarse con una unidad de carga (puede verse como una deposición de metal centralizada), que puede consistir en una o una pluralidad de celdas, como se muestra en Figura 17a. El material metálico y el electrolito en la unidad de carga 100b y el material descargado en las celdas de descarga 100a pueden transportarse a través de un yacimiento 100c a través de tuberías y bombas 710, 711, 720, 721, 730 y 731. El material cargado de la unidad de carga 100B que puede tener una o más celdas de descarga también puede bombearse a una pluralidad de cadenas de unidades de descarga como se ilustra en la Figura 17b. La deposición centralizada o la galvanoplastia pueden aportar beneficios operativos para sistemas a gran escala, similares a las plantas de extracción eléctrica en la industria de refinación de metales, que pueden verse como plantas para el almacenamiento de energía a gran escala.

En otro ejemplo, las unidades de carga y las unidades de descarga pueden ubicarse en diferentes ubicaciones para ciertas aplicaciones, por ejemplo, como se ilustra conceptualmente en las Figuras 18a, c (trayectoria 1). Las unidades de descarga pueden usarse como fuentes de energía de respaldo o fuentes de energía para dispositivos móviles tal como vehículos. Las unidades de descarga, una vez que se han descargado completamente, pueden transportarse nuevamente a la ubicación de las unidades de carga para eliminar el material descargado y rellenarse con material metálico nuevo. Para facilitar la extracción del material descargado, los cátodos de oxígeno en la celda de descarga pueden ser cónicos, tal como la forma triangular, como se muestra en la Figura 1d y la Figura 16c. Alternativamente, en lugar de transportar la unidad de descarga de un lado a otro, solo los materiales cargados y descargados se transportan mediante el uso de contenedores 100c entre las ubicaciones para cargar y descargar (Figuras 18a, b, y trayectoria 2). Transportar solo los materiales activos en contenedores sin los electrodos y los componentes asociados puede reducir en gran medida la complejidad y el costo del transporte.

La opción de usar recipientes simples para contener solo los materiales activos también permite almacenar energía económicamente durante largos períodos de tiempo, es decir, días, semanas, o incluso meses. Es obvio que almacenar solo materiales de bajo costo (por ejemplo, soluciones de zinc y KOH) en contenedores de bajo costo (hechos de plástico, por ejemplo), tiene una gran ventaja de costo sobre otros tipos de almacenamiento de energía, tal como baterías que generalmente tienen una estructura compleja. Esta aplicación potencial puede tener una implicación significativa en el crecimiento futuro de la energía renovable; ya que el almacenamiento de electricidad a gran escala durante largos períodos (días, semanas, o meses) se volvería esencial en el futuro cuando una gran porción de la electricidad de la sociedad sea generada por fuentes de energía que dependen del clima, como la solar y la eólica.

La celda que tiene solo el ensamble de descarga también puede tener la opción de usar materiales que no se electro depositan, es decir, que se producen por medios metalúrgicos o mecánicos. En el caso del zinc, pueden usarse materiales de partículas como el polvo de zinc o los gránulos de zinc producidos por pulverización térmica o colada como el material de ánodo activo en las celdas de descarga en las celdas de descarga solamente. Puede operarse llenando o cargando mecánicamente la celda con material de ánodo nuevo y electrolito y retirando (vertiendo o bombeando) el material descargado después de la descarga. El ejemplo de la celda de descarga que consiste de cátodos de oxígeno triangulares (se muestran en la Figura 1d) permite cargar y vaciar de manera efectiva la celda de descarga. Además, tal celda de solo descarga de este tipo permite el uso de los metales que no es factible reducirlos electroquímicamente en soluciones acuosas. Particularmente, el ejemplo de la celda con solo el ensamble de descarga permite el uso de aluminio y magnesio, que tienen densidades de energía mucho más altas que el zinc, pero no son reducibles de manera efectiva en soluciones acuosas. En funcionamiento, el material del ánodo en forma de partículas, tal como polvos o gránulos, puede cargarse junto con el electrolito, ya sea por separado o como una mezcla, en la celda de descarga. El electrolito después de la descarga puede ser bombeado o vertido fuera de la celda y la celda está lista para agregar material fresco y el electrolito. Este ejemplo de uso de aluminio o magnesio tiene la ventaja en aplicaciones como fuentes de energía móviles para las cuales una alta densidad de energía es un requisito importante.

Las Figuras 19 y 20 ilustran esquemáticamente otro ejemplo que permite el uso de reactivos en forma líquida en lugar de formas gaseosas como el oxígeno. Las parejas redox que pueden ser adecuadas para su uso en este ejemplo incluyen $\text{Br}_2/\text{Br}^{2-}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$, y otras parejas redox que tienen un potencial positivo al del zinc. Los agentes

químicos de las parejas redox pueden disolverse en un electrolito adecuado con cantidades suficientes y, por lo tanto, pueden transportarse en forma fluida.

5 Como un ejemplo específico, el par redox para las reacciones en los electrodos positivos se basa en bromo y el material metálico es zinc, es decir, es una química de zinc-bromo. Las reacciones para este ejemplo pueden representarse de la siguiente manera (P.C. Butler y otros, Zinc/Bromine Batteries in Handbook of Batteries, McGraw Hill) (Vanysek (2011) *supra*):

10	Electrodo negativo	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	$E^0 = -0,76 \text{ V}$
	Electrodo positivo	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br$	$E^0 = 1,09 \text{ V}$
	Reacción total	$Zn + Br_2 \rightleftharpoons ZnBr_2$	$E^0 = 1,85 \text{ V}$

15 El sistema electroquímico que usa reacciones de zinc-bromo consiste en dos electrolitos, un electrolito negativo que contiene ZnBr y un electrolito positivo que contiene Br₂/Br. Los dos electrolitos se separan físicamente para evitar una reacción directa entre el zinc y el bromo. El electrolito negativo se almacena dentro del contenedor de la celda 110. El electrolito positivo se almacena en un tanque 900 y se hace circular dentro y fuera de la celda con bombas y tuberías 912 y 922 como se ilustra en la Figura 21. El tamaño del tanque del electrolito para el electrolito positivo puede variar en dependencia del número de celdas con las que se conecta y la capacidad de las celdas.

20 Para el ejemplo que se ilustra en las Figuras 19 y 20, durante la carga, el zinc se deposita en los cátodos del ensamble de carga, mientras que los iones de bromo en el electrolito que fluyen a través de las cámaras de ánodo 363 se reducen en los electrodos 361. Durante la descarga, el zinc se oxida en iones de zinc en el ensamble de descarga, mientras que el bromo en el electrolito positivo que fluye a través de las cámaras 353 de los cátodos en el ensamble de descarga se reduce en los electrodos 351. Para separar el electrolito negativo y el electrolito positivo, un separador o membrana selectiva iónica 352 y 362 recubre las superficies de los ánodos en el ensamble de carga y los cátodos en el ensamble de descarga. El electrolito positivo circula a través de los ánodos en el ensamble de carga a través del colector (375), la entrada (378) y la salida (378a); se hace circular a través de los cátodos del ensamble de descarga a través del colector (371), la entrada (373) y la salida (373a). Los dos conjuntos de entradas y salidas se conectan a través de tuberías (931, 931a, 932 y 932a) y válvulas (912 y 922) a un contenedor de electrolito 900. Como un ejemplo alternativo, el electrolito para el electrodo positivo, es decir, el que contiene bromo puede contenerse para cada celda agregando un compartimiento 104 en el contenedor de la celda como se ilustra en la Figura 22. Debe observarse que, aunque no se ejemplifica particularmente para el sistema de zinc-bromo, todos los ejemplos alternativos y las posibles variaciones descritas e ilustradas para el sistema que involucra oxígeno como reactivo para los electrodos positivos también pueden ser aplicables al sistema de zinc-bromo.

35 El ejemplo de uso de las reacciones redox del bromo como reacción para los electrodos positivos tiene una gran ventaja sobre el diseño actual de las baterías de flujo de zinc-bromo en las que la capacidad se limita por el grosor del electrodo de zinc. La capacidad de carga y la capacidad de descarga del sistema electroquímico de la presente descripción no están limitadas por el grosor del depósito en el cátodo del ensamble de carga ni por el grosor del ánodo del ensamble de descarga. Otra ventaja del sistema electroquímico actualmente descrito es que la operación es insensible a la morfología del depósito de metal y permite la formación de depósitos no uniformes de material metálico de zinc en los cátodos durante la carga; la formación de depósitos no uniformes es perjudicial para las baterías de zinc-bromo de los diseños actuales.

45 La presente descripción tiene ventajas significativas sobre las técnicas anteriores sobre celdas de combustible de metal que incluyen al menos: 1) resuelve los desafiantes problemas con relación a la alimentación de materiales metálicos en celdas individuales y el retiro del material descargado de las celdas sin obstrucción ni atascos; 2) permite que el cátodo de oxígeno se construya como un componente autónomo, como un cartucho de aire que permite que pase el aire, y puede eliminarse independientemente del ensamble de descarga. De este modo, permite la eliminación conveniente de cátodos de aire individuales para servicio y mantenimiento sin afectar la integridad de la celda; y 3) permite el uso de un contenedor hecho de una sola pieza continua de material plástico para contener todos los elementos que están en contacto con el electrolito dentro del contenedor, lo que elimina la posibilidad de que un potencial electrolito salga de la celda. En comparación con las baterías convencionales, el sistema electroquímico de la presente descripción tiene las ventajas de: 40 1) puede realizar funciones de carga y descarga concurrentes; 2) permite grandes capacidades y una escala de capacidad flexible y de bajo costo; 3) permite que la carga y la descarga se realicen en diferentes ubicaciones; y 4) permite el almacenamiento de energía durante largos períodos de tiempo a bajo costo, ya que los materiales activos (sin electrodos) pueden almacenarse en recipientes de plástico simples. El sistema electroquímico de la presente descripción puede usarse potencialmente en un amplio intervalo de aplicaciones que incluyen, entre otras, las siguientes: 1) almacenamiento económico de energía renovable como la solar y la eólica; 2) mejora la estabilidad y la eficiencia de la red eléctrica; 3) como dispositivo de almacenamiento para sistemas de fuente de energía distribuida fuera de la red o de micro red; 4) como fuentes de energía de respaldo o UPS; 5) como fuentes de energía para aplicaciones móviles; y 6) respaldar el almacenamiento de electricidad a largo plazo para situaciones de emergencia y cuando haya una interrupción en el suministro de electricidad de fuentes de energía renovables debido al mal tiempo.

El principio de funcionamiento y las funcionalidades de la presente invención se demuestran adicionalmente mediante el siguiente ejemplo. El ejemplo y sus detalles particulares establecidos en la presente descripción se presentan solo a modo de ilustración y no deben interpretarse como una limitación de las reivindicaciones de la presente invención.

5 EJEMPLO(S)

Se construyó una celda de acuerdo con el ejemplo que se ilustra esquemáticamente en la Figura 2b. El contenedor de celdas, hecho de Plexiglás, tiene una dimensión interior de 24 cm de largo, 13 cm de ancho y 50 cm de altura. El ensamble de carga tenía un cátodo y dos ánodos. Los ánodos eran láminas planas de acero inoxidable de 1 mm de grosor. La superficie activa del cátodo estaba hecha de magnesio puro con una pluralidad de áreas de superficie activa discretas de 5 mm x 5 mm que estaban separadas por zonas inactivas de 5 mm. Las zonas inactivas y los bordes del cátodo se recubrieron con resina epoxi. La dimensión del cátodo era de 21 cm x 21 cm. El número total de áreas activas discretas fue de 632 para los dos lados y el área total de un cátodo fue de 158 cm². La distancia entre el cátodo y los ánodos era de 1 cm. El ensamble de carga se montó en el contenedor de la celda con barras hechas de un material plástico Acetal y el borde superior del conjunto está a 6 cm de la parte superior del contenedor. Los paños fueron hechos de material plástico Derin. Los paños se montaron en el tiro horizontal de acero inoxidable, que se unió mecánicamente a un conjunto de engranajes de tornillo sin fin que se conectó a un motor montado en la parte superior del contenedor de la celda.

El ensamble de descarga tenía tres cátodos de aire que estaban separados por 2,5 cm para formar dos espacios de ánodo. El cátodo en el centro tenía un electrodo de oxígeno de membrana en ambos lados de las superficies, mientras que solo un electrodo de membrana en los dos cátodos extremos. El cátodo tenía una dimensión de 22 cm x 12 cm x 1 cm con una cavidad de 20 cm x 10 cm x 0,9 cm sellada dentro del cátodo. El área de la superficie activa a cada lado del cátodo es de 200 cm². El cátodo tenía un bastidor hecho de Plexiglás y los electrodos de membrana de oxígeno estaban pegados al bastidor. El electrodo de oxígeno de membrana se obtuvo de Reveo Inc, NY, Estados Unidos. El electrodo de membrana de oxígeno se unió mecánicamente a una tira de acero inoxidable que conducía a la parte exterior de la celda para servir como conductor de corriente. Las superficies de los cátodos de oxígeno y las tiras de acero inoxidable se recubrieron con un material separador (FS2227E producido por Freudenberg Nonwovens LP, NC, Estados Unidos). Había una abertura en cada extremo del cátodo y las aberturas estaban unidas con tubos de vinilo para pasar el aire que se suministraba con una bomba de aire. Una tira de cobre, una parte de la cual se colocó en el fondo de cada espacio del ánodo en el ensamble de descarga, sirve como colector de corriente para el ánodo de zinc. El electrolito era un 34 % de KOH que contenía 0,5 M de óxido de zinc. Los espacios de ánodo del ensamble de descarga se rellenaron con depósitos de zinc.

La celda se probó mediante el uso de un equipo de prueba de batería. La Figura 23 muestra los resultados de dos ciclos de carga y de descarga de 10 horas. Este ejemplo demostró que el sistema de celdas electroquímicas de la presente descripción puede reducirse a la práctica.

La descripción anterior y las modalidades ilustradas se han proporcionado para ilustrar los principios estructurales y funcionales básicos de la presente invención y no deben interpretarse como limitantes. Es evidente que aquellos con habilidades en la técnica que revisan esta descripción verán fácilmente las diversas combinaciones posibles, cambios y modificaciones en la estructura, partes, elementos, materiales, disposiciones, y funcionalidad sin apartarse de la presente descripción.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de celda electroquímica, que comprende:
 5 una carcasa;
 un electrolito dispuesto en la carcasa;
 una pluralidad de ánodos de carga y una pluralidad de cátodos de carga dispuestos en la carcasa, la pluralidad de
 cátodos de carga que proporcionan una superficie para la electrodeposición de un material metálico;
 un mecanismo para desalojar el material metálico depositado, el material metálico desalojado cae por gravedad;
 10 una pluralidad de cátodos de descarga sumergidos en el electrolito;
 una pluralidad de primeros espacios adyacentes a los cátodos de descarga, la pluralidad de los primeros espacios
 para contener el material metálico desalojado para formar una pluralidad de ánodos de descarga;
 un colector de corriente de ánodo para colectar la corriente de la pluralidad de ánodos de descarga; y
 los cátodos de carga y los ánodos de carga están por encima de los cátodos de descarga.
- 15 2. El sistema de celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un segundo espacio
 (a) por encima de los cátodos de descarga y (b) por debajo de los cátodos de carga y los ánodos de carga para
 almacenar el material metálico.
3. El sistema de celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende además una bomba
 20 para la circulación del electrolito dentro de la celda electroquímica.
4. El sistema de celda electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el material metálico
 comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en zinc, aluminio, hierro, plomo, magnesio y sus
 25 aleaciones.
5. El sistema de celda electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además un
 agente químico para las reacciones electroquímicas en los ánodos de carga y los cátodos de descarga, y el agente
 químico se selecciona del grupo que consiste en sales de oxígeno, bromo, cloro, hierro, sales de vanadio, sales
 30 de cromo, sales de titanio, y sales de cerio.
6. El sistema de celda electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el sistema de celdas
 es una celda de aire de zinc en la que el metal es zinc y las reacciones electroquímicas en los cátodos de descarga
 y los ánodos de carga involucran oxígeno del aire.
- 35 7. El sistema de celda electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el material metálico
 se desprende mediante un mecanismo de limpieza, o un mecanismo agitador, o un mecanismo de vibración, o sus
 combinaciones.
8. El sistema de celdas electroquímicas de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el material metálico,
 40 después de ser desalojado de los cátodos de carga, se mueve por gravedad hacia los primeros espacios.
9. El sistema electroquímico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el cátodo de descarga
 comprende un cátodo de oxígeno para reducir el oxígeno.
- 45 10. El sistema electroquímico de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el cátodo de oxígeno comprende un
 bastidor recubierto con al menos un electrodo de membrana de oxígeno que forma una cavidad, y una entrada y
 salida para el paso de oxígeno o un gas que contiene oxígeno dentro y fuera de la cavidad.
- 50 11. El sistema electroquímico de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende además un separador que recubre
 una superficie del cátodo de oxígeno para evitar el contacto directo entre el cátodo de oxígeno y el ánodo de
 descarga.
12. El sistema de celdas electroquímicas de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además un
 55 deflector en cada primer espacio para dirigir el material metálico y el electrolito hacia las superficies de los cátodos
 de descarga.
13. El sistema de celda electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, usadas para cargar y
 descargar simultáneamente.
- 60 14. Un método para generar y almacenar electricidad mediante el uso del sistema de celda electroquímica de una
 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, el método que comprende:
 almacenar electricidad mediante la deposición electroquímica de un material metálico con un ensamble de carga
 que comprende una pluralidad de cátodos de carga y una pluralidad de ánodos de carga;
 65 desalojar el material metálico depositado en los cátodos de carga;
 colocar el material metálico en una pluralidad de primeros espacios entre una pluralidad de cátodos de descarga
 en un ensamble de descarga, y el material metálico en los primeros espacios forma uno o más ánodos de descarga;

que contiene el material metálico en un segundo espacio sobre el ensamble de descarga cuando los primeros espacios están llenos;
generar electricidad por disolución electroquímica del material metálico en el ensamble de descarga; y
circular el electrolito dentro de la carcasa.

5

Figura 1a

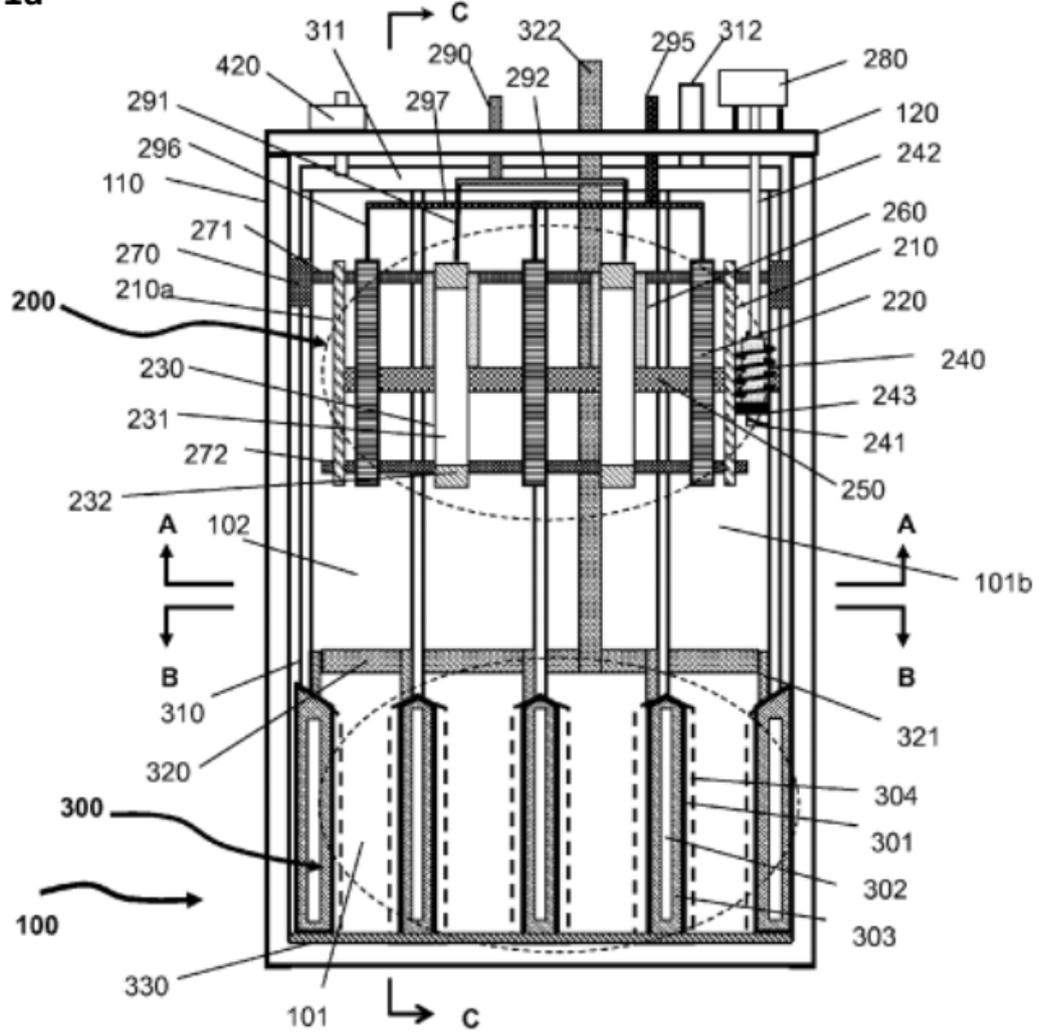


Figura 1b

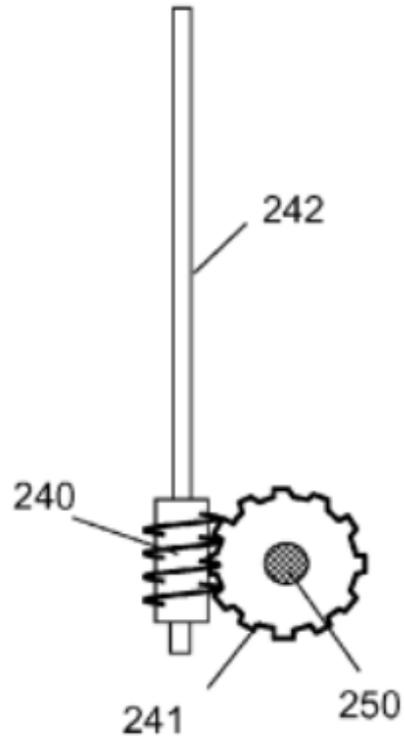


Figura 1c

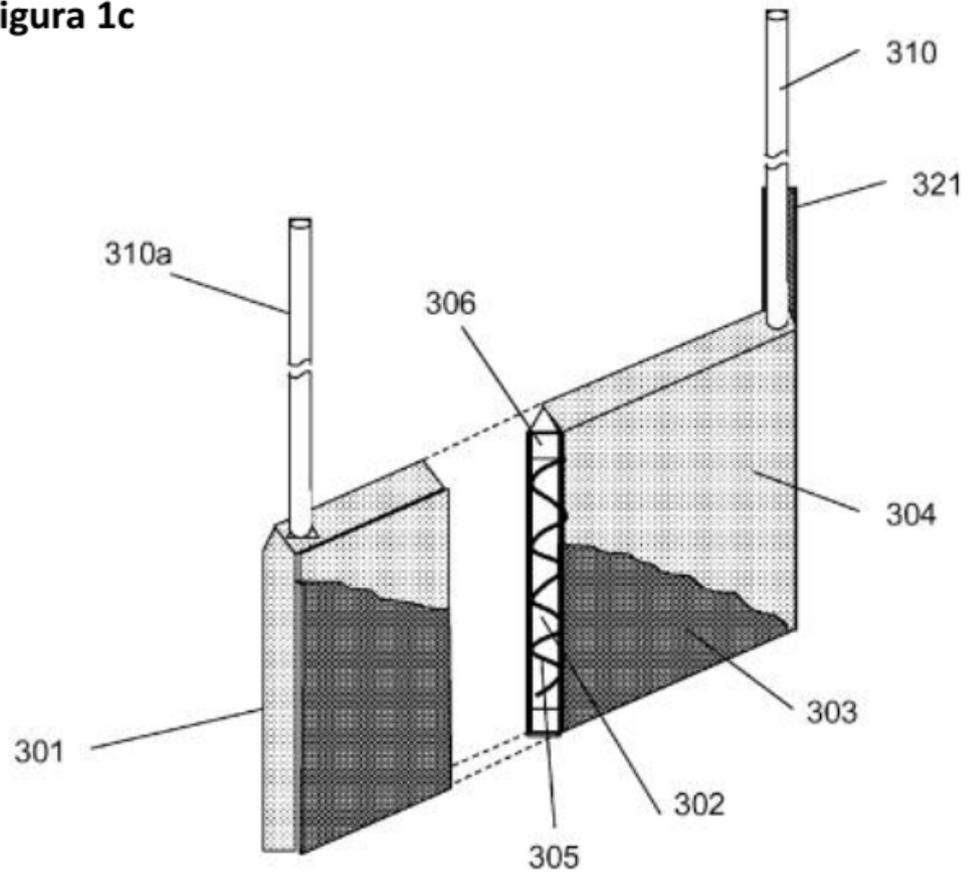


Figura 1d

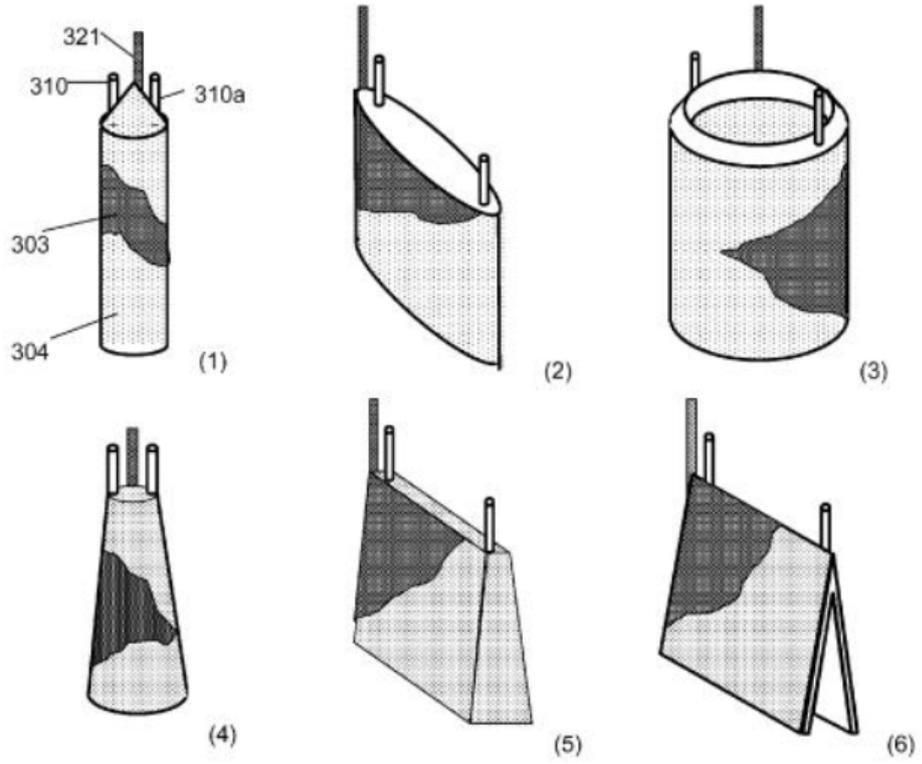


Figura 2a

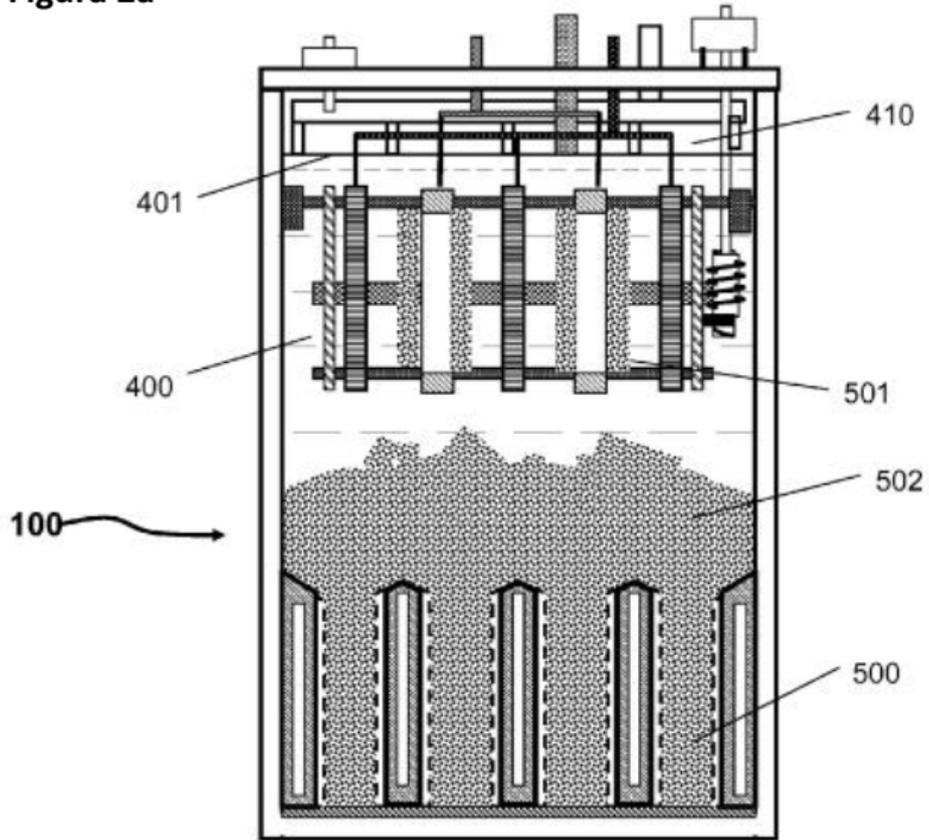


Figura 2b

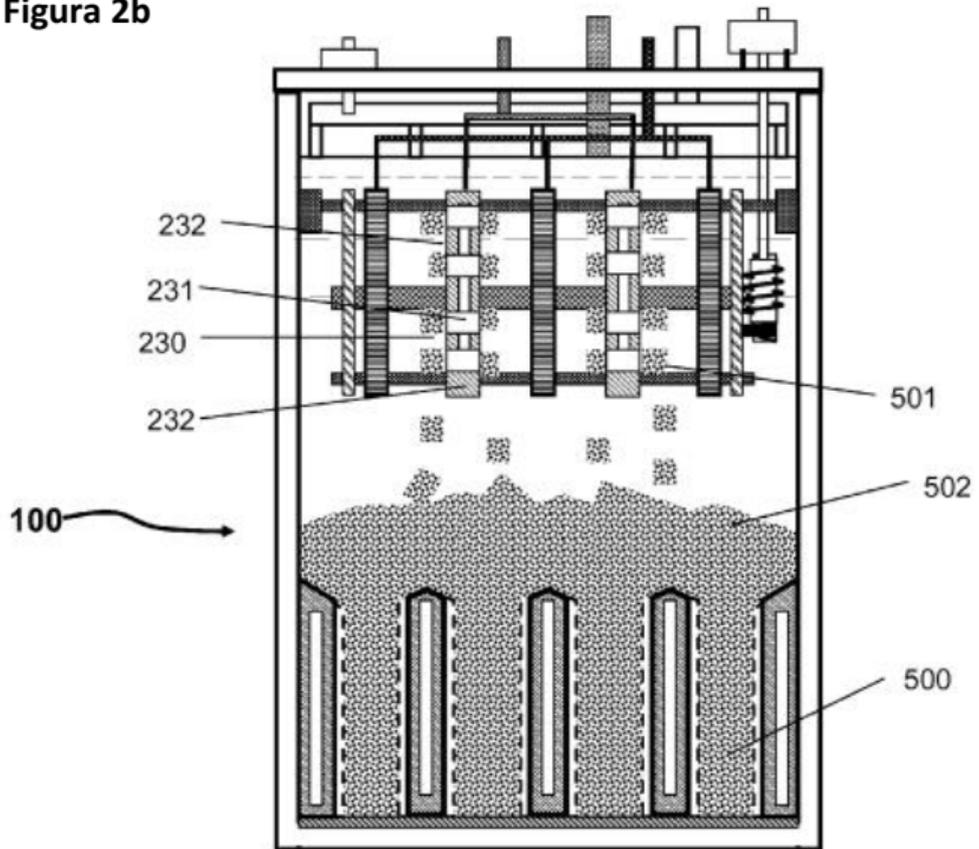


Figura 2c

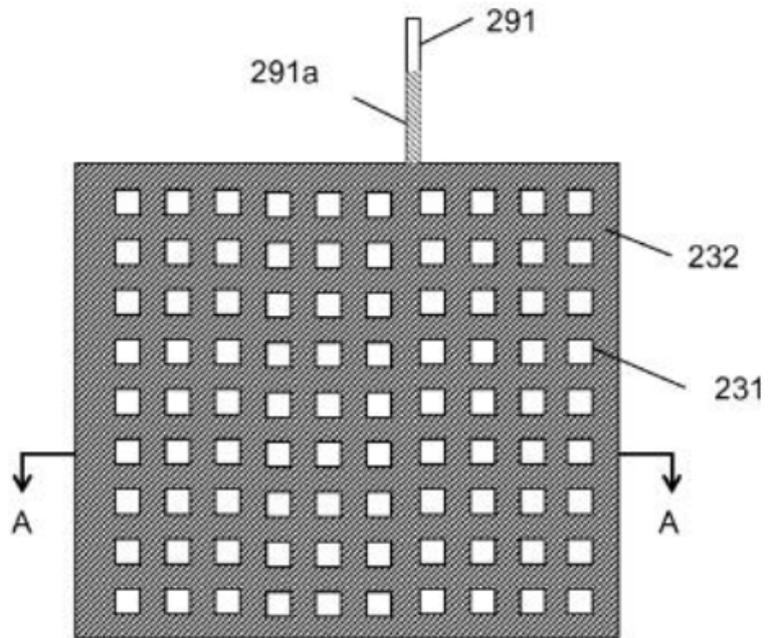


Figura 2d

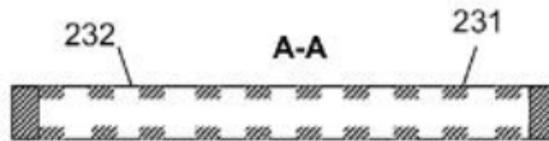


Figura 2e

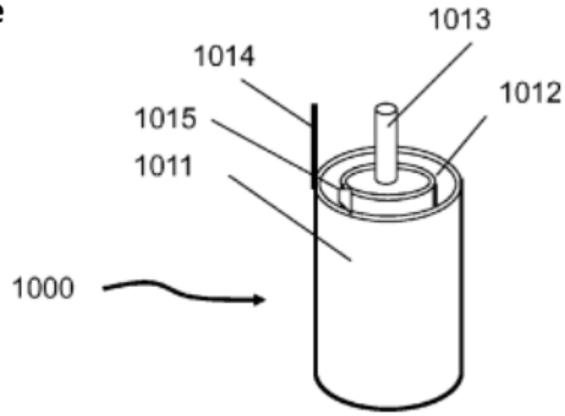


Figura 2f

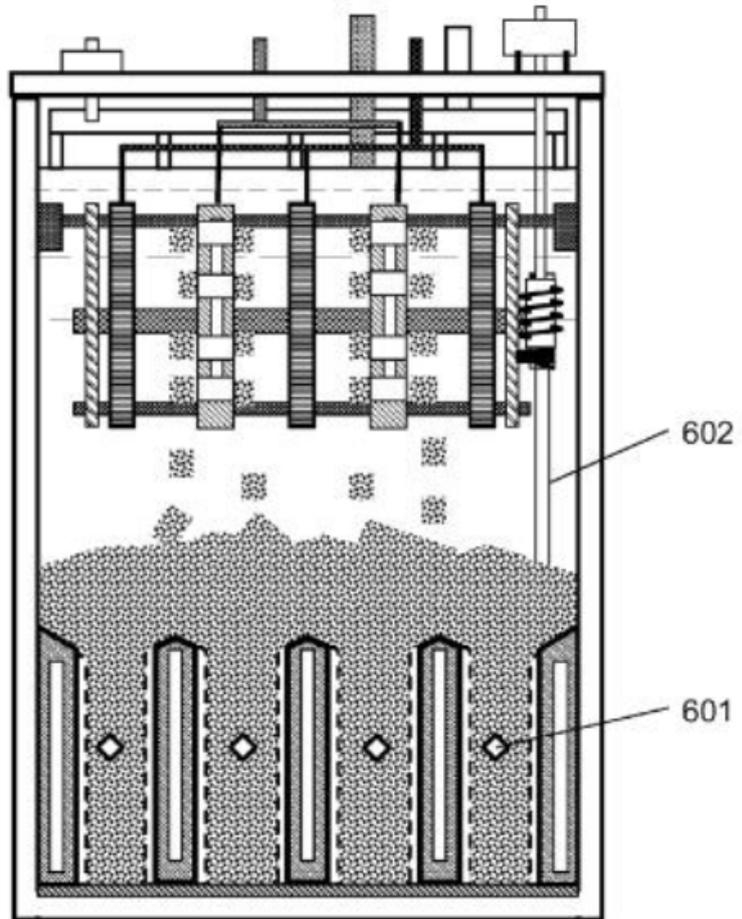


Figura 2g

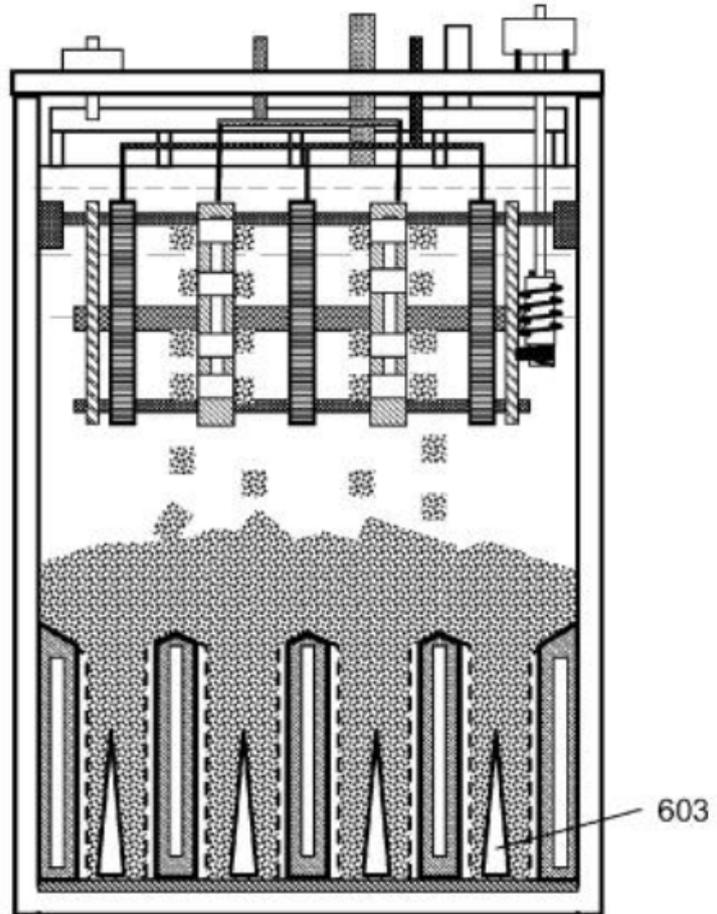


Figura 3a

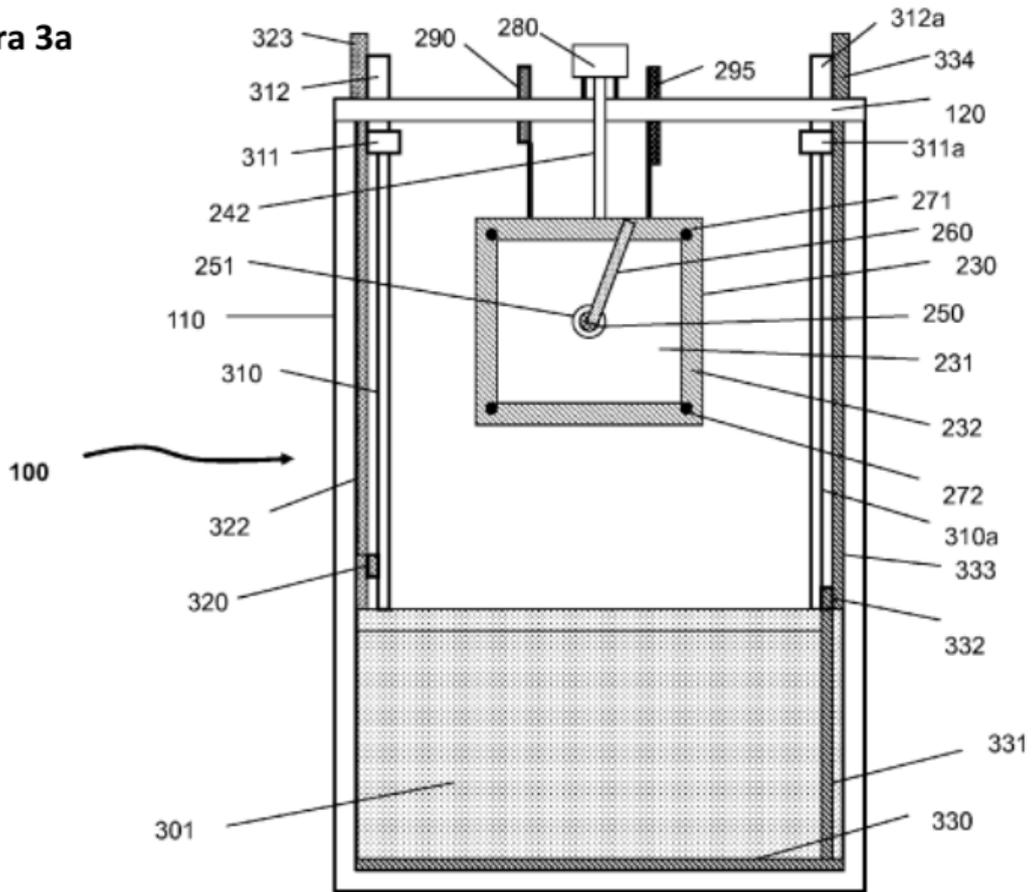


Figura 3b

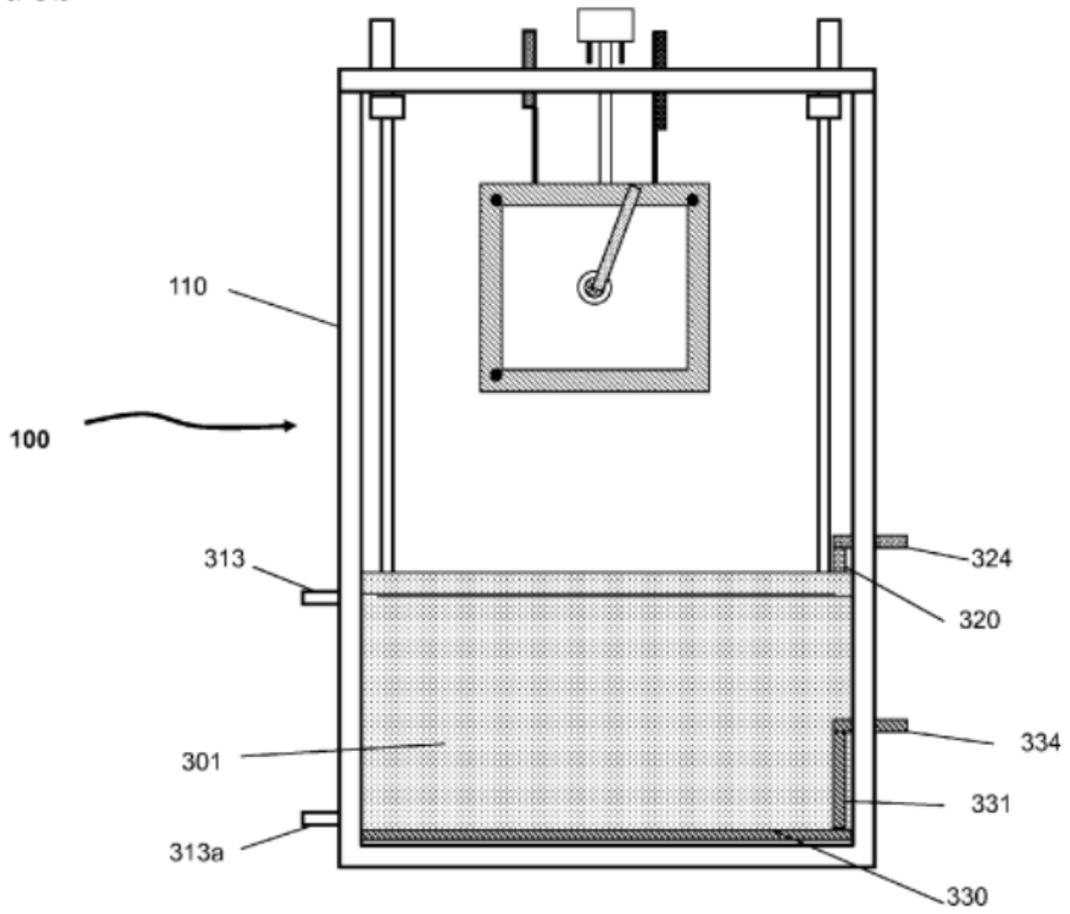


Figura 4

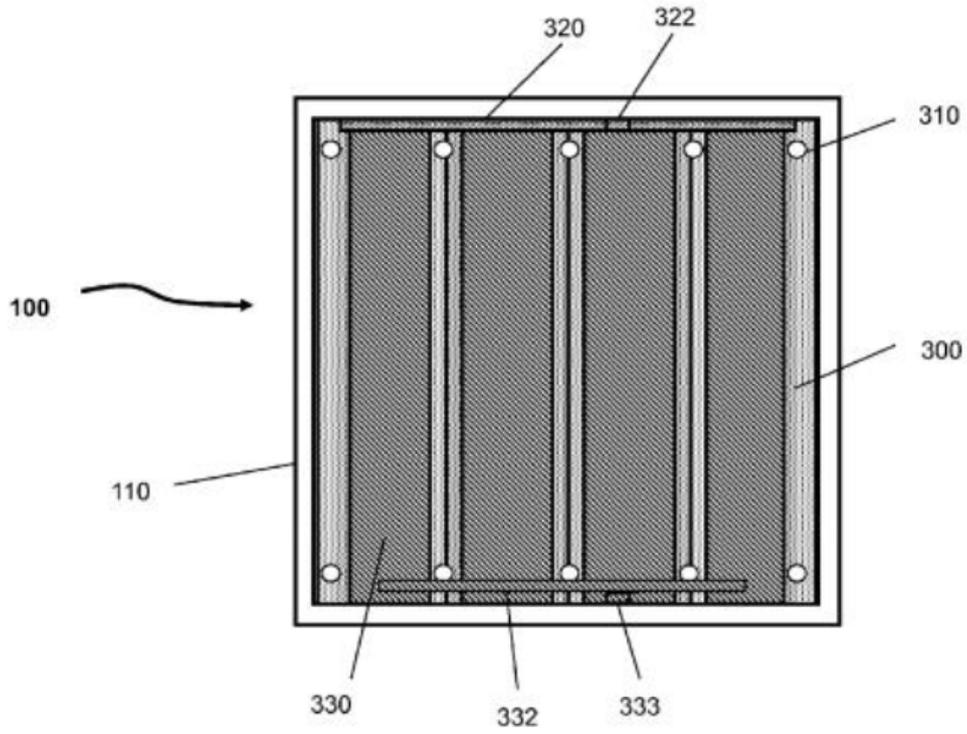


Figura 5

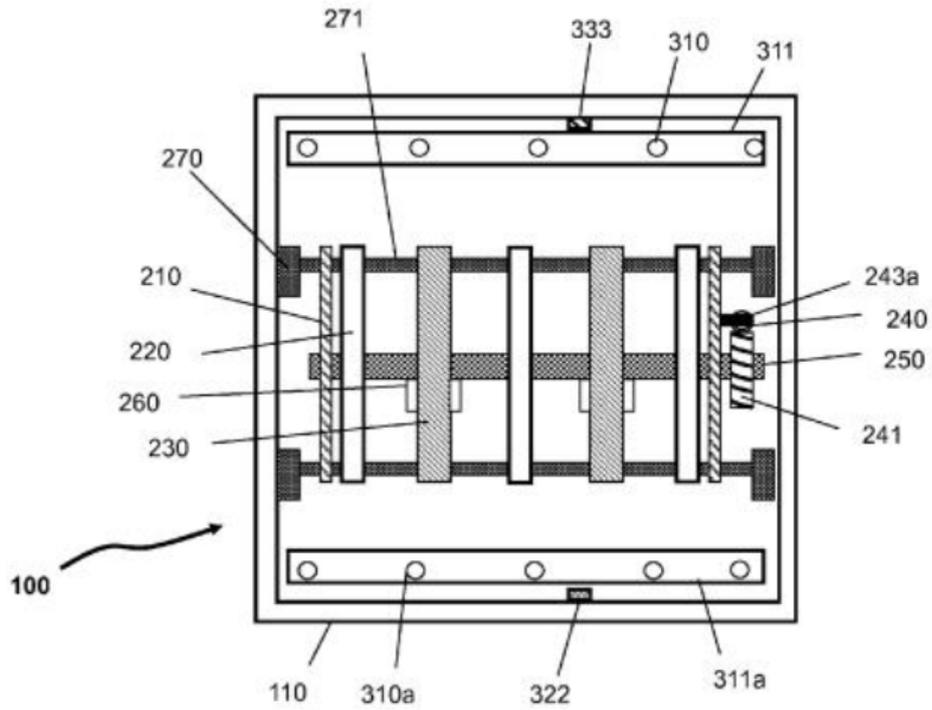


Figura 6

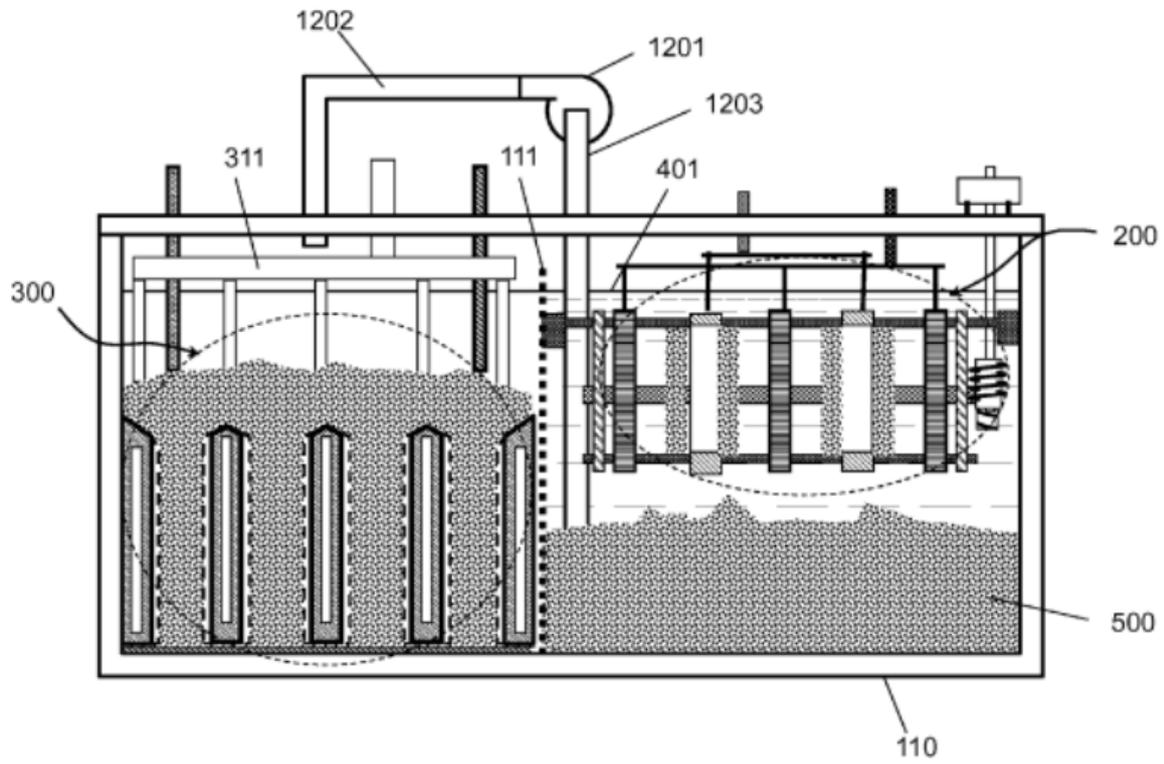


Figura 7

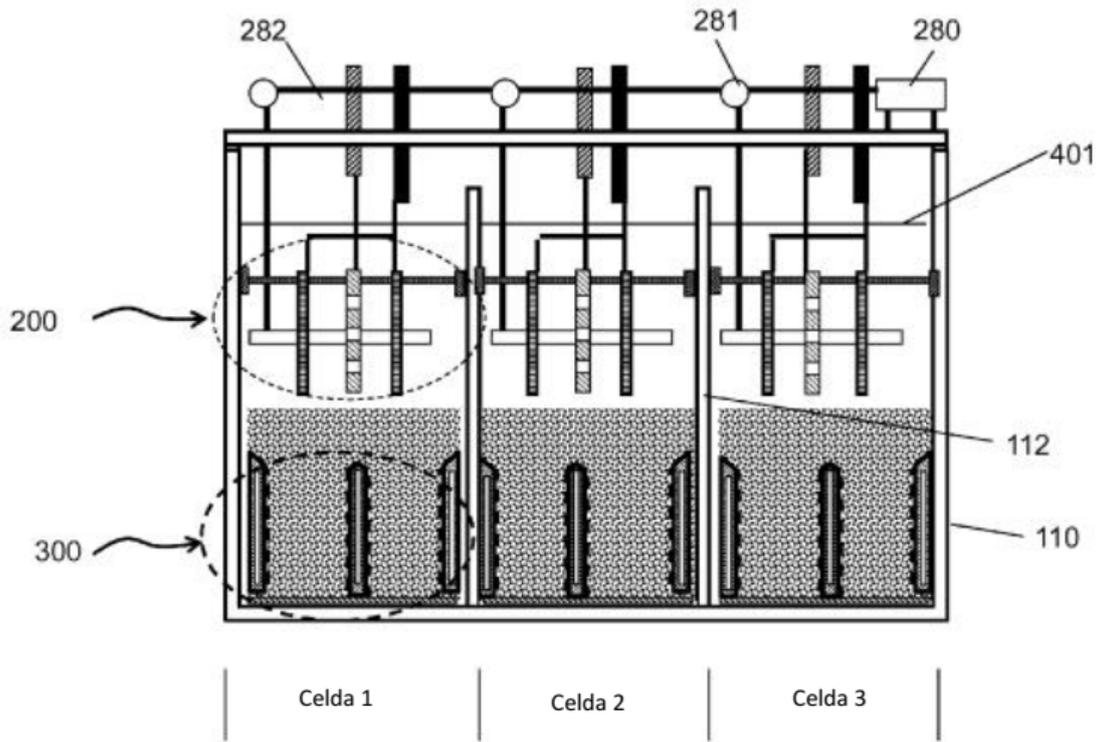


Figura 8a

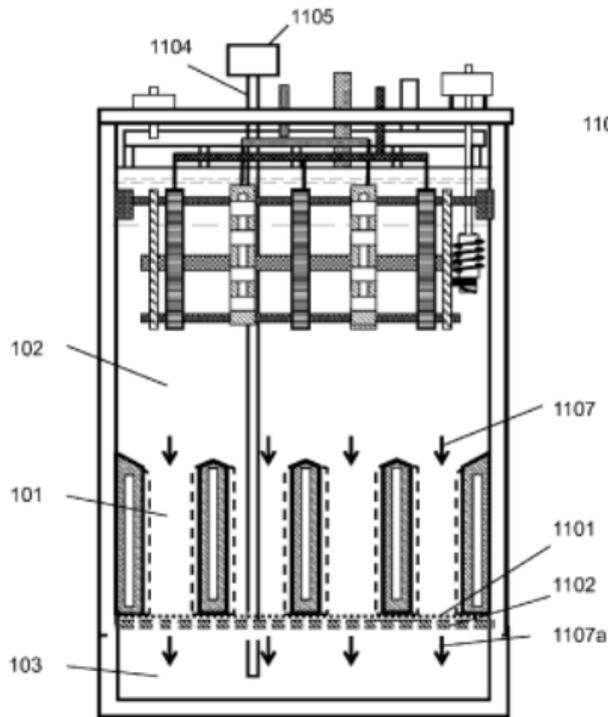


Figura 8b

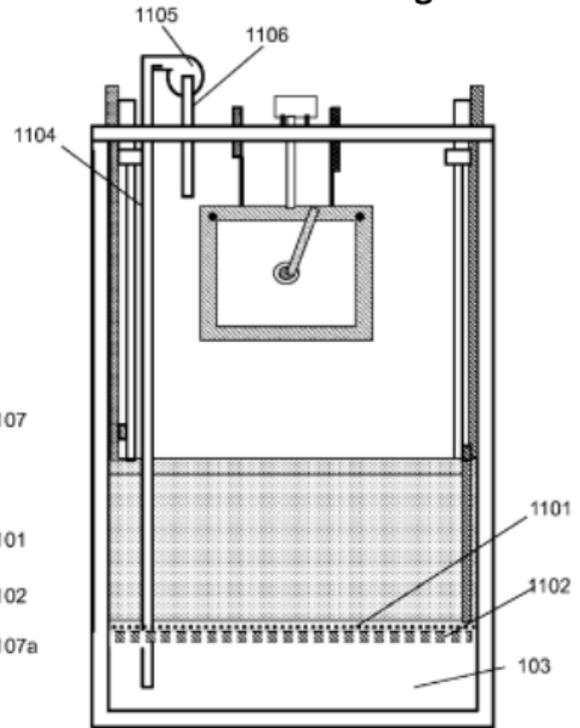


Figura 8c

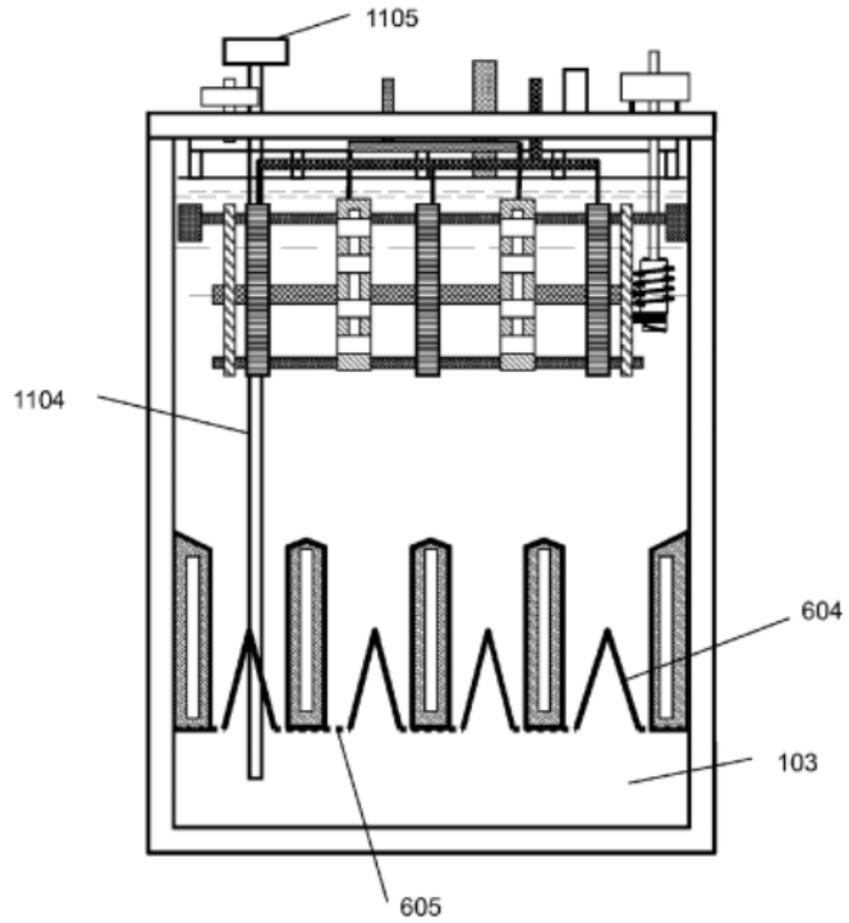


Figura 8d

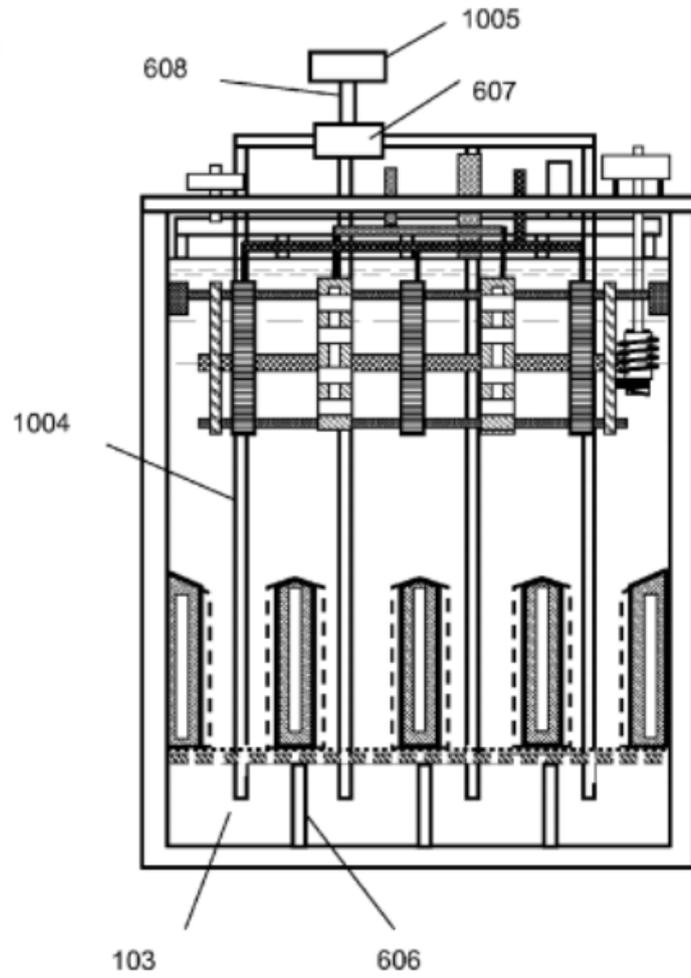


Figura 8e

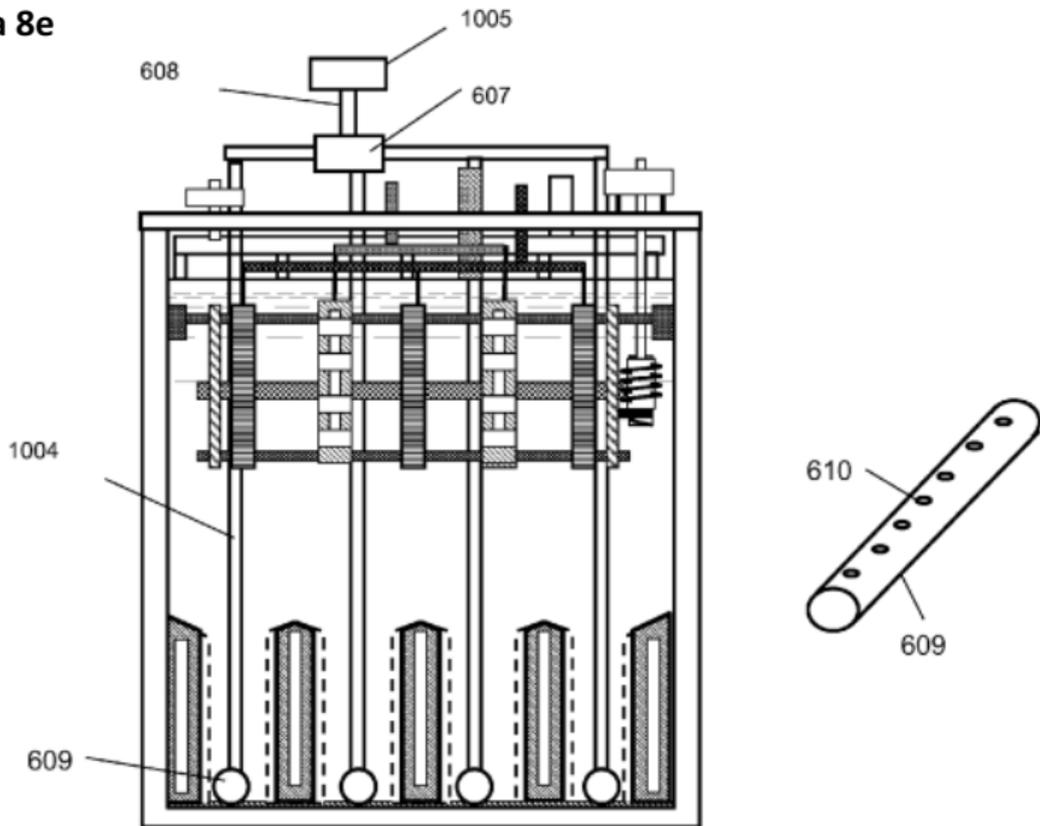


Figura 9a

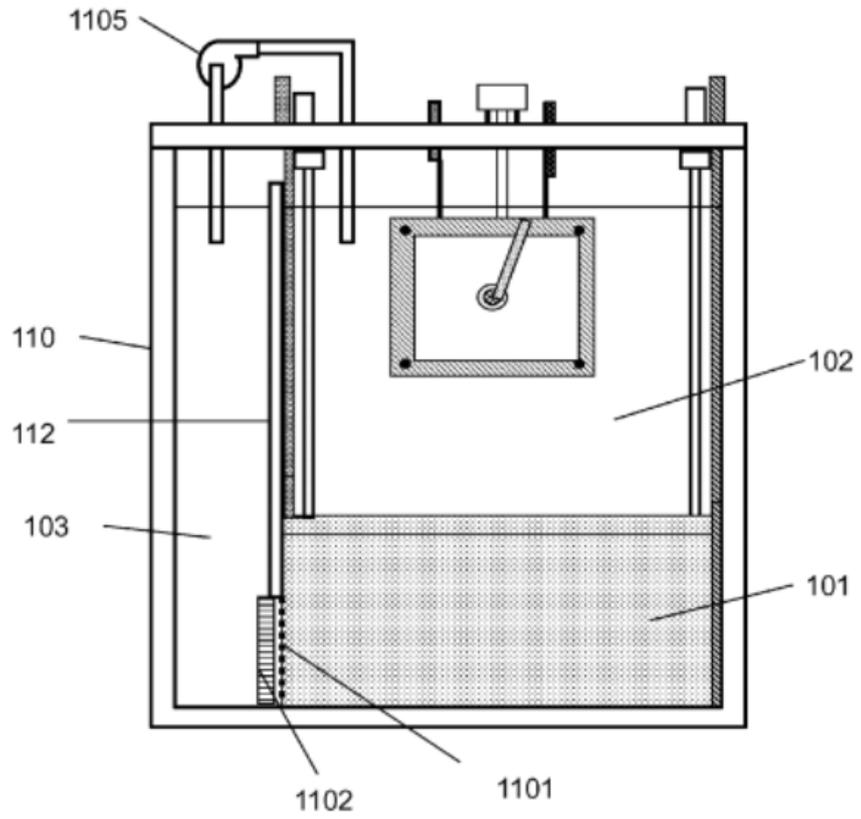


Figura 9b

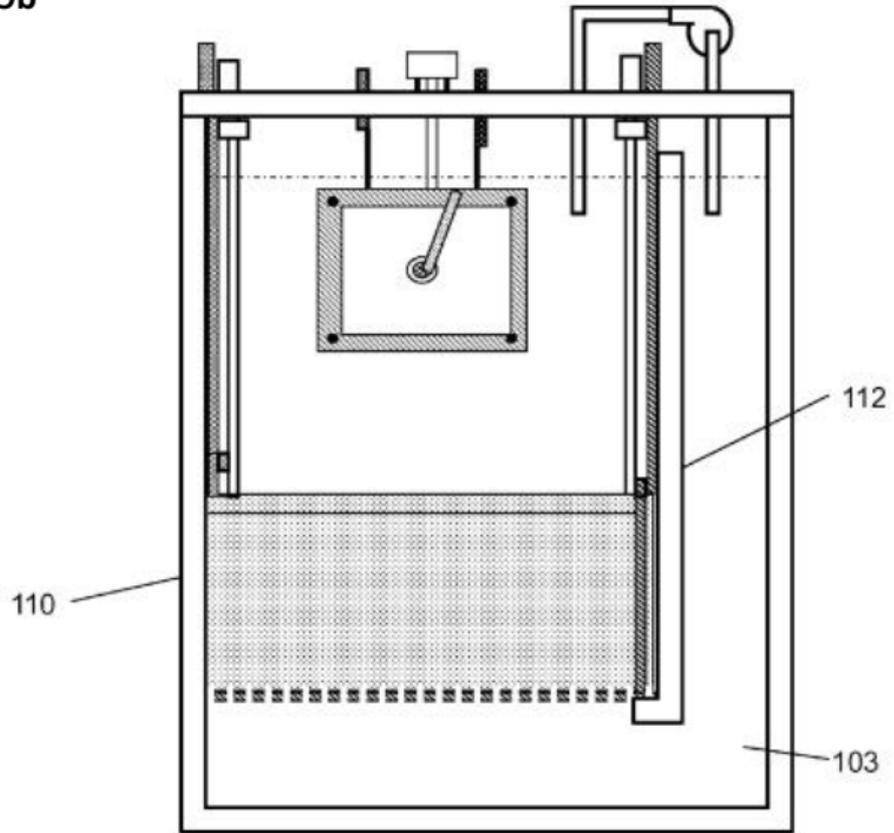


Figura 10

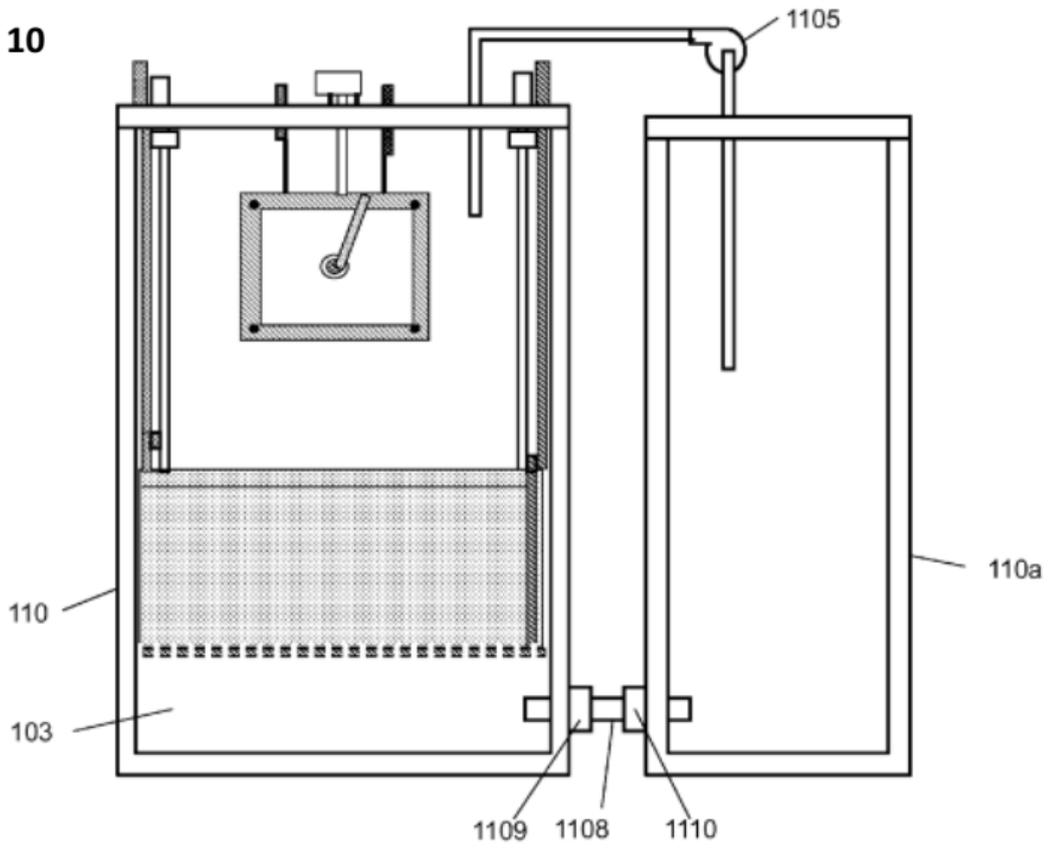


Figura 11

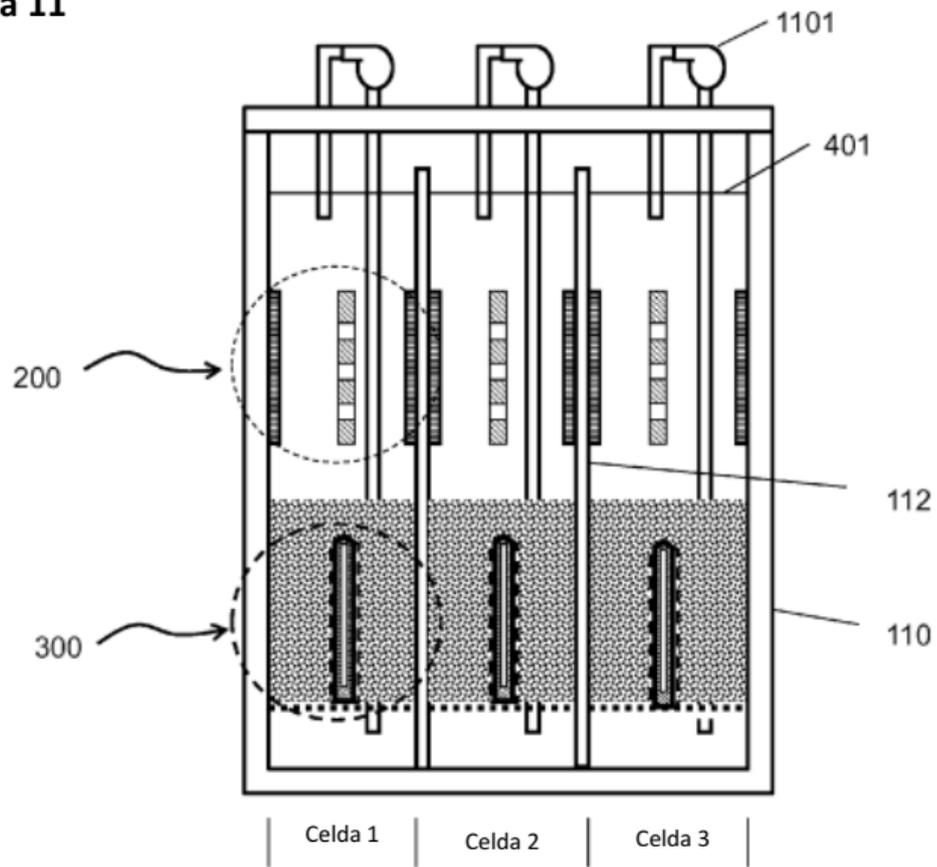


Figura 12a

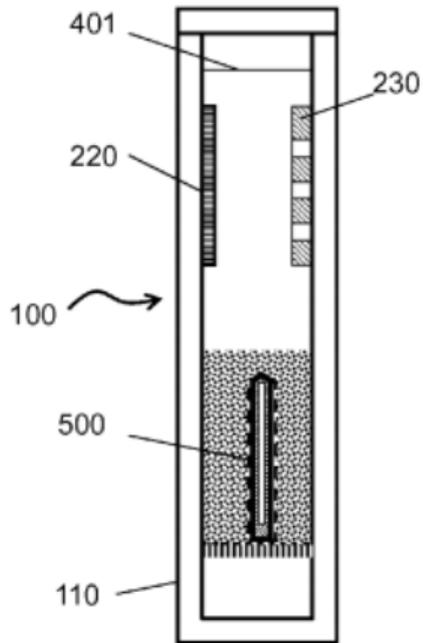


Figura 12b

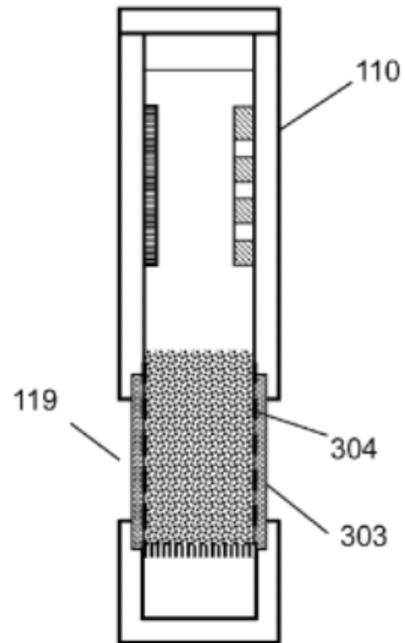


Figura 13

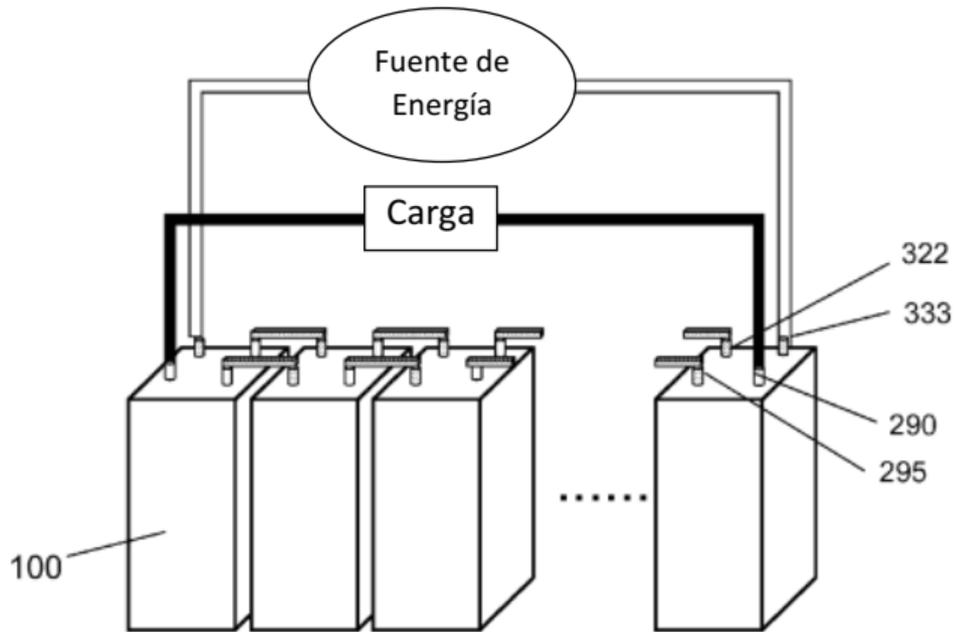


Figura 14a

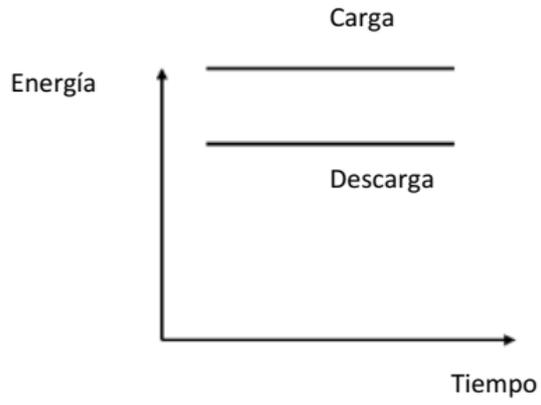


Figura 14b

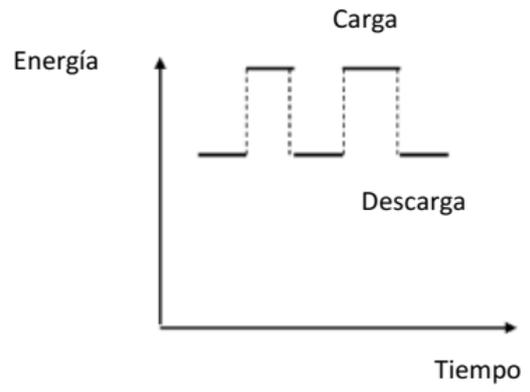


Figura 15

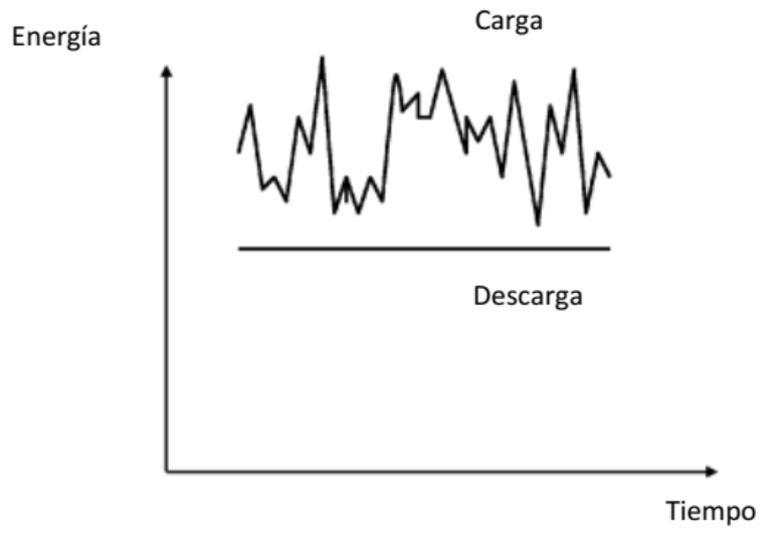


Figura 16a

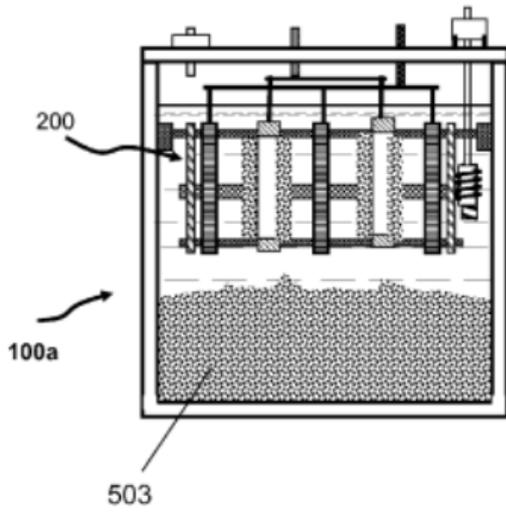


Figura 16b

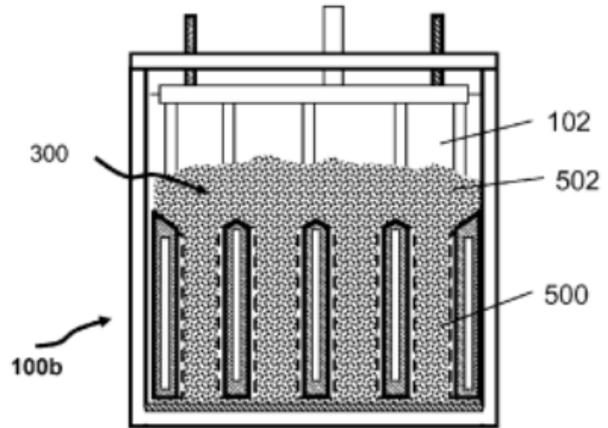


Figura 16c

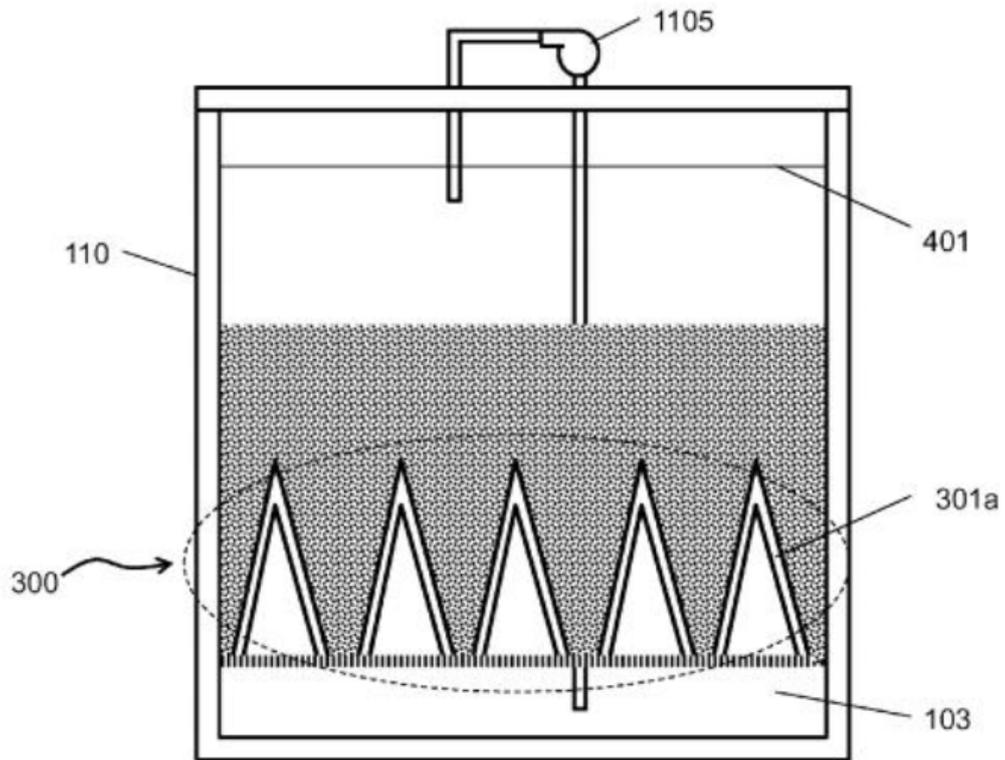


Figura 17a

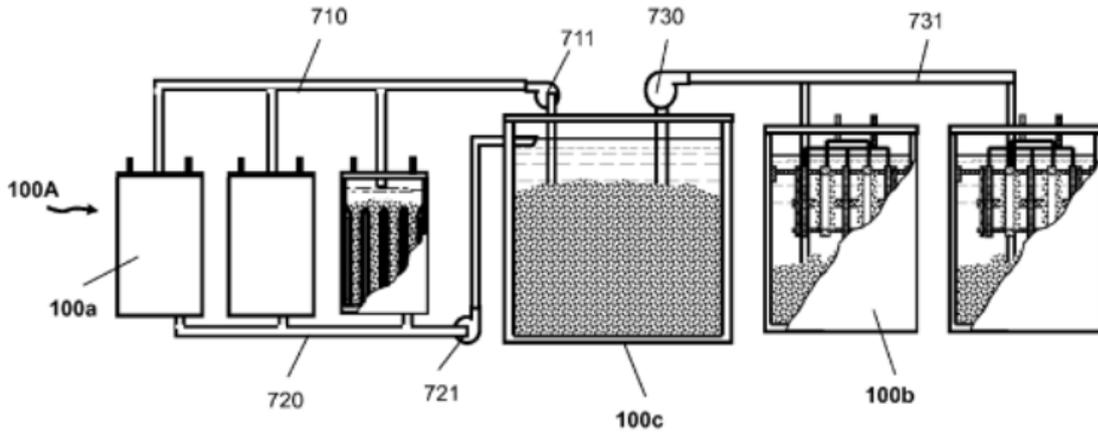


Figura 17b

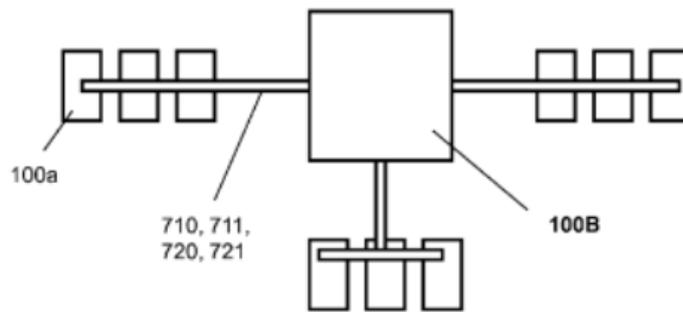


Figura 18

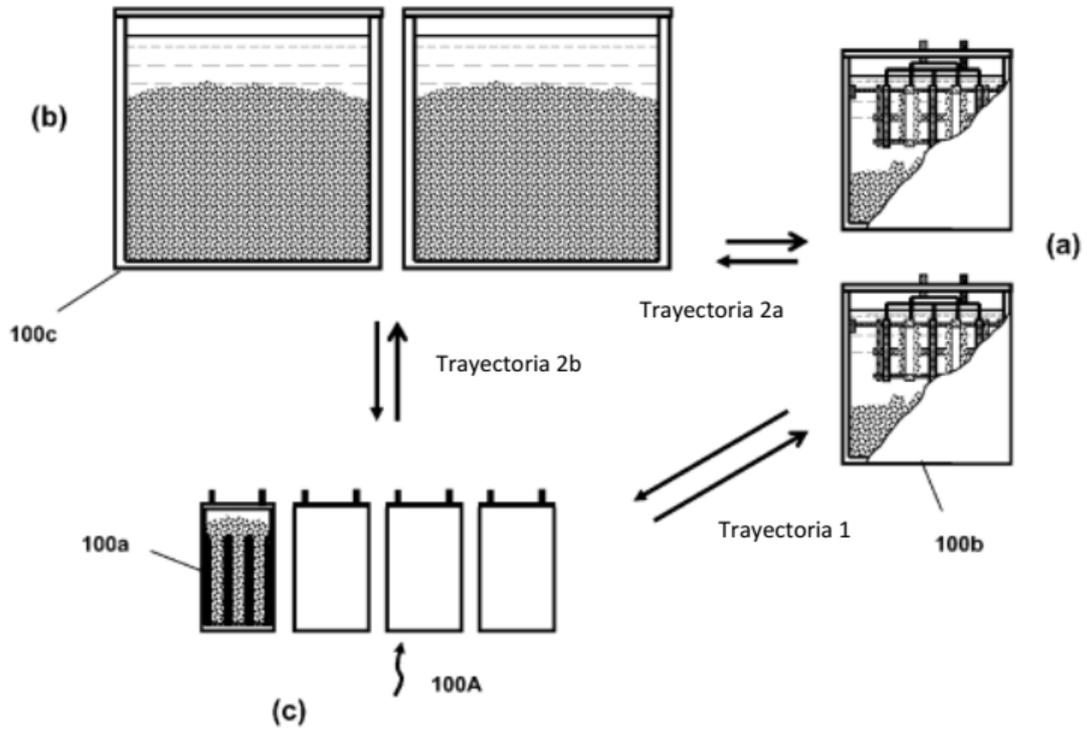


Figura 19

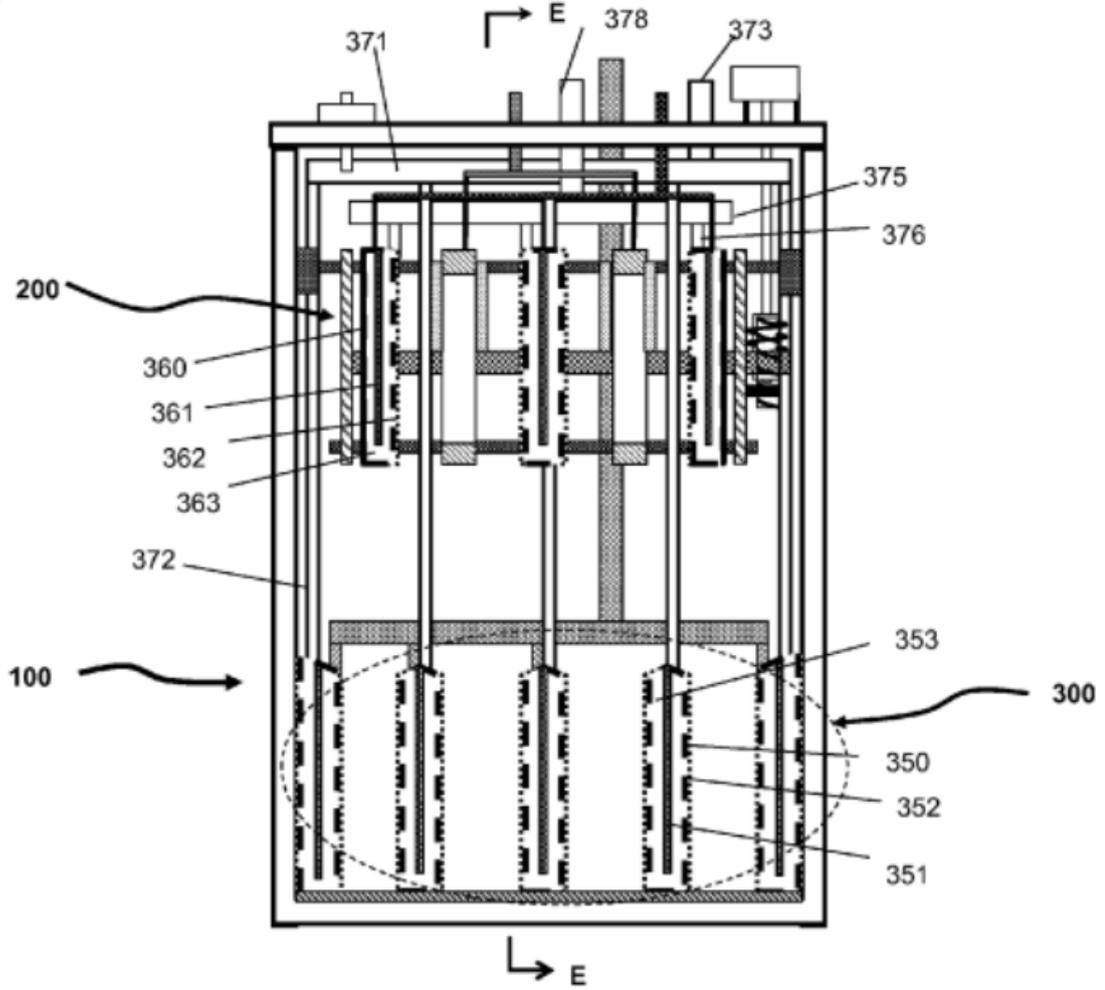


Figura 20

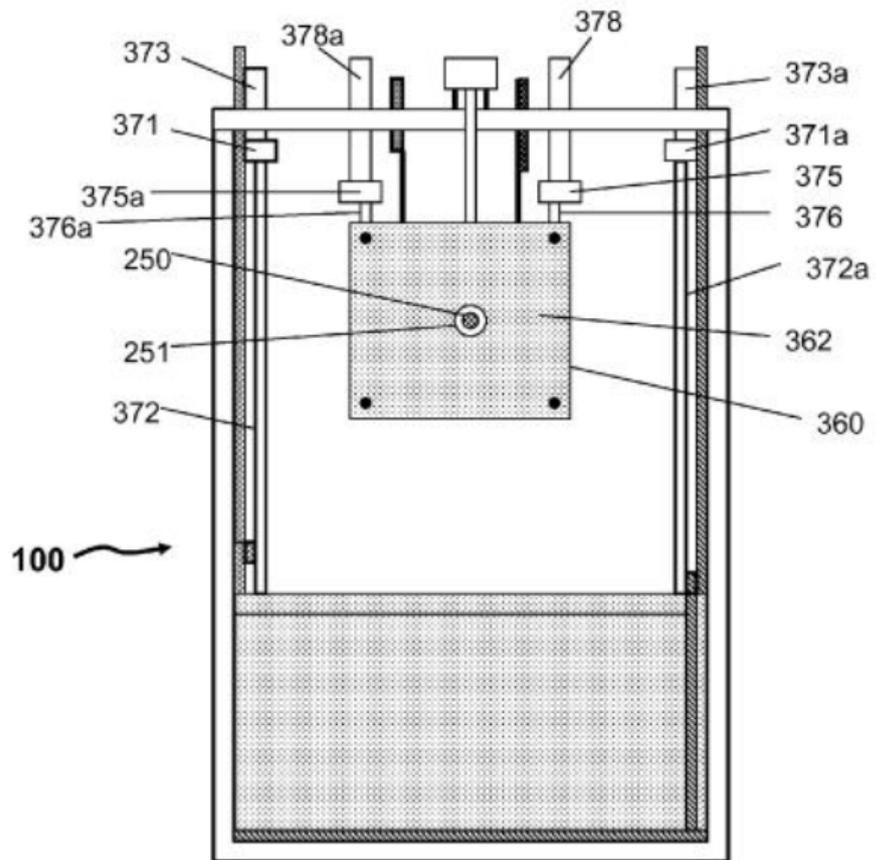


Figura 21

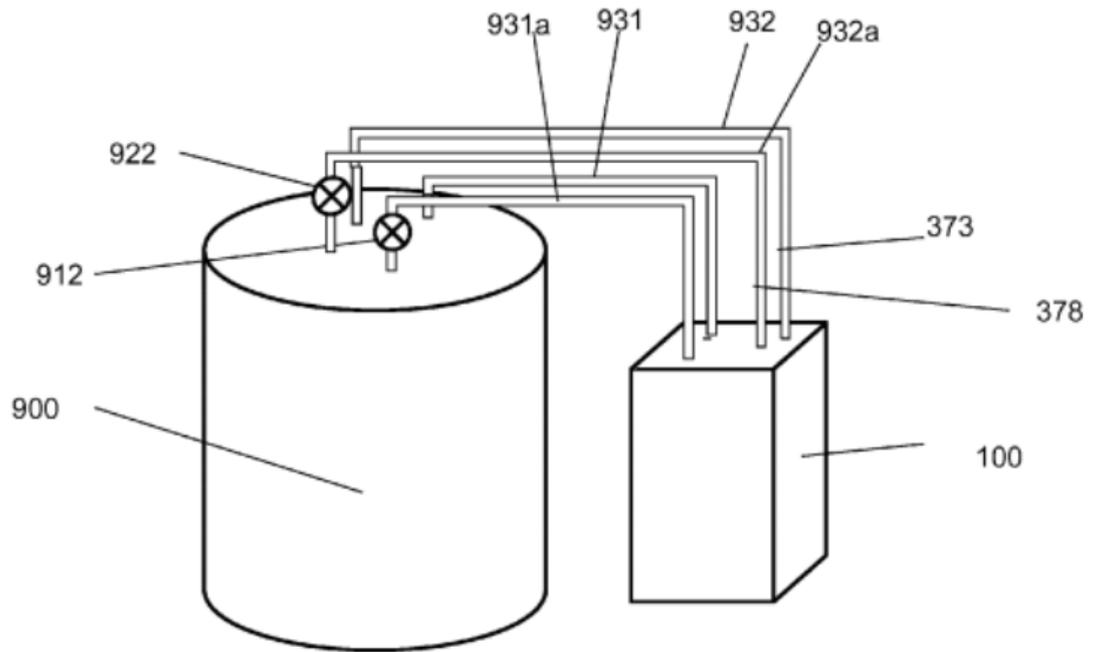


Figura 22

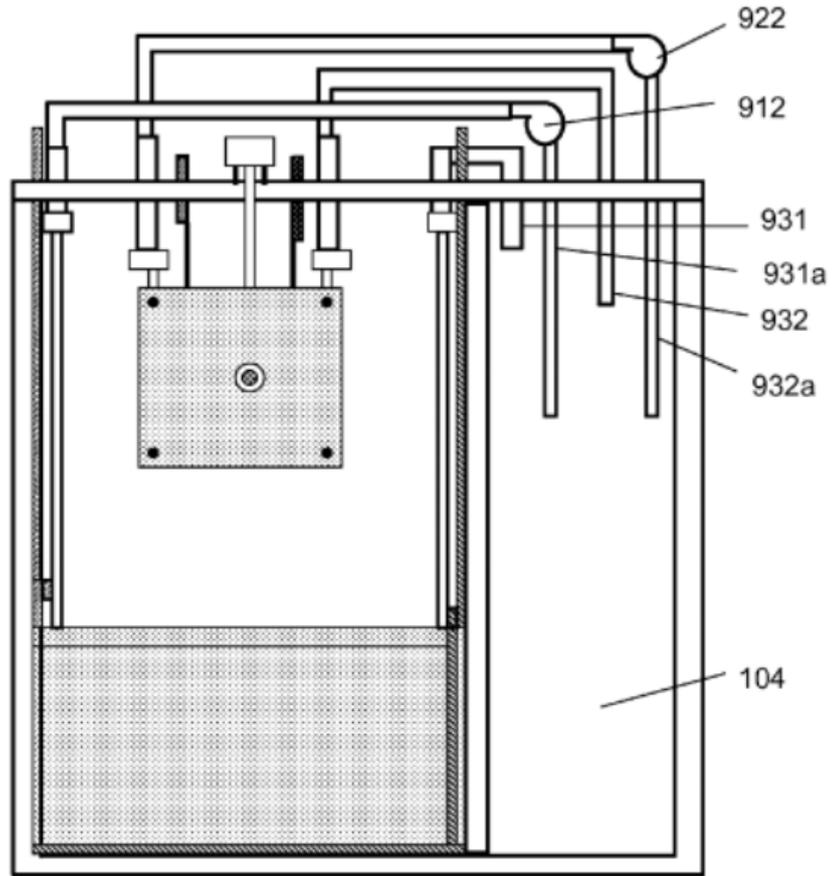


Figura 23

