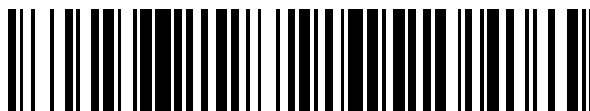


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 240**

51 Int. Cl.:

**G01R 31/36** (2009.01)

**G01N 27/416** (2006.01)

**H01M 8/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2013 PCT/IB2013/054005**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014 WO14184617**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2013 E 13736958 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 2997389**

54 Título: **Estimación de la situación de carga de una solución del electrolito positivo de una célula de una batería de circulación de oxidación-reducción, sin utilizar ningún electrodo de referencia**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.06.2020**

73 Titular/es:  
**HYDRAREDOX TECHNOLOGIES HOLDINGS LTD.  
(100.0%)  
Office A13-A14, Champion Business Park,  
Arrowe Brook Road  
Wirral CH49 OAB, GB**

72 Inventor/es:  
**SPAZIANTE, PLACIDO MARIA y  
DICHAND, MICHAEL**

74 Agente/Representante:  
**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

ES 2 768 240 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

Estimación de la situación de carga de una solución del electrolito positivo de una célula de una batería de circulación de oxidación-reducción, sin utilizar ningún electrodo de referencia

5

## ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Sector técnico

10 La presente invención se refiere, en general, a sistemas de baterías de circulación de oxidación-reducción (RFB) para el almacenamiento de energía, y en particular al denominado sistema RFB totalmente de vanadio. La presente invención trata del problema del monitorizado de la situación de carga de la solución del electrolito positivo y de la solución del electrolito negativo.

15 Técnica relacionada

Los sistemas RFB [1-7] de almacenamiento de energía son reconocidos como unos sistemas particularmente eficientes y unos candidatos flexibles para las exigencias de almacenamiento de energía a gran escala en redes de distribución inteligente de potencia que están siendo desarrollados.

20

Se han dado a conocer diferentes modos de monitorizado de la situación de carga del electrolito positivo en una batería de circulación de oxidación-reducción por Zhinjiang et al. en "Monitoring the State of Charge of Operating Vanadium Redox Flow Batteries" (Monitorizado de la situación de carga en baterías de oxidación-reducción que funcionan con vanadio), en ECS Transactions (Actas ECS), páginas 1 a 9 (2012), por Mohd Ruslim Mohamed et al., "Estimating the State-of-Charge of all-Vanadium Redox Flow Battery using a Divided, Open-Circuit Potentiometric Cell" (Estimación de la situación de carga en una batería de circulación de oxidación-reducción totalmente de vanadio utilizando una célula potenciométrica dividida de circuito abierto) en Electronics and Electrical Engineering, volumen 19, nº 3 (2013), en S. Corcuera et al. "State-of-Charge Monitoring and Electrolyte Rebalancing Methods for the Vanadium Redox Flow Battery" (Monitorizado de la situación de carga y procedimientos de re-equilibrado del electrolito en una batería de circulación de oxidación-reducción de vanadio) y por la Patente WO2012/135473 A2.

25

30

El sistema RFB (V/V) totalmente de vanadio que utiliza los pares de oxidación-reducción  $V^{+2}/V^{+3}$  en la solución del electrolito negativo y  $V^{+4}/V^{+5}$  en la solución del electrolito positivo, es posiblemente el único que ha tenido aplicaciones industriales significativas y que ha sido estudiado más detenidamente. Otros sistemas RFB similares tales como Fe/V, V/Br, Cr/Fe, Zn/Ce, Polisulfito/Br, han sido estudiados pero no han tenido una aceptación comercial comparable. Una característica común a estos sistemas es que, en el caso de deban ser soportadas unas densidades de corriente económicamente aceptables, son necesarios electrodos porosos y permeables a los fluidos. Además, la inactividad química de los materiales de los electrodos que es necesario que se mantenga cuando se cambia de la polarización catódica a la polarización anódica durante un ciclo de carga y descarga del sistema de almacenamiento por oxidación-reducción, y el requisito de tener una sobretensión de descarga relativamente elevada de  $H^+$  cuando está polarizado negativamente con respecto a la solución del electrolito y una sobretensión de descarga elevada de  $OH^-$  cuando está polarizado positivamente con respecto a la solución del electrolito, obliga a utilizar electrodos de base carbono.

35

40

45 Sin embargo, la prevención de descargas parasitarias de  $OH^-$  y/o de descargas de  $H^+$  en caso de un agotamiento localizado de los iones vanadio oxidables y reducibles de los respectivos pares de oxidación-reducción en las dos soluciones, debido a un transporte de masas no uniforme y/o al potencial eléctrico con electrodos totalmente de fieltro poroso de fibras de carbono no tejidas activadas que en general están intercalados entre la membrana permeable a los iones que separa las células y la superficie de una placa de distribución conductora de la corriente, sigue siendo un aspecto crítico.

50

La descarga de oxígeno parasitario en el electrodo de carbono puede convertirse accidentalmente en la reacción anódica de soporte de la corriente principal si por algún motivo se sobrepasa el límite diseñado de la densidad máxima de corriente, o si el proceso de carga se prolonga accidentalmente más allá de una oxidación completa del vanadio en una solución del electrolito positivo a  $V^{+5}$ . En este último caso, otro efecto grave puede empezar a manifestarse por sí mismo, especialmente una precipitación progresiva de pentóxido de vanadio, de acuerdo con la reacción:  $2VO_2^+ + H_2O = V_2O_5 + 2H^+$ .

55

El primero de estos casos peligrosos puede conducir a una rápida destrucción del fieltro de carbono y de las placas colectoras de corriente basadas en carbono, por medio del oxígeno naciente con generación de CO y  $CO_2$ . Por este motivo muchas sustancias han sido identificadas como agentes envenenadores del desprendimiento de oxígeno en ánodos de carbono en las clásicas soluciones de electrolito de ácido sulfúrico de RFB de vanadio, como antimonio ( $Sb^{+3}$ ), Bórax y telurio ( $Te^{+4}$ ), en general preferentes, debido a que además de elevar el desprendimiento de oxígeno en una sobretensión, envenenan asimismo la descarga de  $H^+$  en caso de migración/contaminación de la solución del electrolito negativo. El segundo caso, si no es controlado, produce atascos, muy probablemente en los poros del electrodo de fieltro de carbono que son particularmente difíciles de solucionar, y un desequilibrio de los electrolitos.

65

Tal como es bien conocido, el desprendimiento de hidrógeno parasitario en una célula RFB de almacenamiento de energía de vanadio puede ser favorecido por la contaminación accidental de las soluciones del electrolito con metales que tienen una sobretensión de hidrógeno baja, tales como Fe, Ni, Co, ..., etc. que se pueden depositar sobre la estructura del electrodo de carbono, y/o cuando  $V^{+3}$  ha sido completamente reducido a  $V^{+2}$ , en cuyo caso la única reacción del electrodo que puede soportar la circulación de corriente eléctrica resulta ser la electrolisis del agua.

Es indispensable un monitorizado específico de las condiciones de trabajo en las células, y sus inconvenientes han sido la causa de fallos costosos. Se han desarrollado modos más sofisticados y fiables de control del funcionamiento de los sistemas RFB de almacenamiento de energía.

La anterior solicitud de Patente N<sup>o</sup>. PCT/IB2012/057342 de los mismos solicitantes, da a conocer un sistema fiable de monitorizado de la situación de funcionamiento que proporciona una capacidad de detección largo tiempo buscada a nivel de una célula única, que no es posible con las pilas bipolares de múltiples células típicas de las baterías industriales de circulación conocidas de oxidación-reducción totalmente de vanadio. El contenido de esta solicitud previa de patente se incorpora en esta memoria como referencia especial.

La técnica de monitorizado de la situación de carga de las soluciones de electrolito por medio de la medición de la tensión de la célula abierta (OCV) en una copia minúscula de la célula, de las células de una batería por medio de la circulación de corrientes desviadas de las soluciones positivas y negativas, tal como se representa en la figura 1, o de un modo simplificado aunque equivalente descrito en dicha solicitud anterior, es bien conocida. Sin embargo, lo que se mide es la situación "global" de carga y cualquier desequilibrio ocurrido entre la situación de carga de las soluciones negativa y positiva del electrolito permanece sin detectar. Dado que en todos los sistemas RFB totalmente de vanadio y *mutatis-mutandis* asimismo en otros sistemas RFB, difícilmente se puede conservar una reducción y una oxidación perfectamente simétricas de los pares de iones de oxidación-reducción usados respectivamente en las soluciones del electrolito negativas y positivas a lo largo de muchos ciclos de carga/descarga, permanece el riesgo de funcionar en condiciones críticas límite en una u otra de las dos soluciones del electrolito.

Tal como está ampliamente aceptado, en los sistemas RFB totalmente de vanadio las causas de desequilibrio son la oxidación de iones de vanadio reducido  $V^{+2}$  por el contacto con el aire del ambiente en el depósito y el desprendimiento de hidrógeno parasitario (gaseoso) que se produce en el electrodo negativo. Esto lleva progresivamente a una situación de carga de la solución del electrodo positivo que sobrepasa la situación de carga de la solución del electrodo negativo. En la práctica no se puede producir la situación de desequilibrio opuesta.

Un desequilibrio de carga acumulado entre las dos soluciones del electrolito, cuyo efecto es que una OCV medida de una magnitud menor de la esperada a plena carga puede enmascarar el hecho de que la solución del electrolito positivo ha llegado a una situación de plena carga (todo el vanadio oxidado a  $V^{+5}$ ) mientras que la solución del electrolito negativo todavía no ha alcanzado una reducción completa de todo el vanadio a  $V^{+2}$ , sino solamente una reducción parcial dentro de una gama desde  $V^{+2,4}$  a  $V^{+2,6}$ . Esto ocurre normalmente cuando se mezclan de nuevo periódicamente las dos soluciones de electrolito para re-establecer un equilibrio volumétrico y/o de constituyentes de las dos soluciones, como es practicado generalmente (más fácil que los ajustes por otros medios). Este mecanismo, además de reducir progresivamente la capacidad de almacenamiento realmente disponible, plantea serios riesgos de dañar los electrodos positivos de fieltro de carbono de las células debido a una descarga simultánea/sustitutiva de oxígeno a través de la electrolisis de agua del disolvente.

Existe una evidente necesidad de monitorizar la situación de carga de la solución del único electrolito que en el caso de un sistema RFB totalmente de vanadio apunta a que la solución del electrolito positivo es la crítica que debe ser monitorizada. Esto requiere la utilización de electrodos estándar de referencia. Las alternativas propuestas a la utilización de instrumentos costosos y voluminosos como un electrodo estándar de hidrógeno, no han obtenido resultados satisfactorios en lo que se refiere a precisión y fiabilidad.

#### CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

Se ha hallado un procedimiento preciso y fiable para producir una medición de la situación de carga de la solución del electrolito positivo de una batería de circulación funcionando por oxidación-reducción sin utilizar un electrodo de referencia y es el objetivo de la presente invención.

En los trabajos que condujeron a concebir el procedimiento de esta invención, los solicitantes han estudiado las curvas características de tensión-corriente de un conjunto de una célula no dividida que comprende un electrodo metálico estable, electro catalítico, y un electrodo antagonista poroso de base carbono que puede ser similar a los electrodos porosos de base carbono empleados en la célula de la batería o incluso diferente de ellos, sumergido en la solución del electrolito positivo de una batería totalmente de vanadio, para diferentes grados de oxidación del vanadio desde  $V^{+3,5}$  a  $V^{+5}$ . En una zona del plano cartesiano de corriente-tensión de una polarización de la tensión de corriente continua del conjunto de la célula alimentada, insuficiente para mantener el desprendimiento de oxígeno en el electrodo metálico polarizado positivamente, los solicitantes han advertido una zona de cruce que precede a

una zona de convergencia hacia una tensión mínima común de aproximadamente 0,8 mV cuando la corriente disminuye hasta ser nula. En esta zona de convergencia, las curvas características para las diferentes situaciones de carga de la solución sufren un abombamiento característico, la amplitud del cual aparece en una primera aproximación proporcional al grado de oxidación o, en otras palabras, a la situación de carga de la solución del electrolito positivo.

Mediante la expresión: electrodo metálico estable, electro catalítico, se entiende un ánodo comercial dimensionalmente estable (DSA®) compatible con la descarga de oxígeno sin degradación de sus propiedades electro catalíticas. Habitualmente, un electrodo con base de titanio que tiene un recubrimiento cerámico de óxidos pertenecientes al grupo de Ta, Sn, Zr, Ir, Hf y Rh es especialmente adecuado para descargar oxígeno con una sobretensión relativamente baja (es decir, es electro catalítico) durante periodos de tiempo repetidos sin perder sus propiedades.

Teóricamente, en el caso de una situación equilibrada de carga de las dos soluciones del electrolito, la tensión del circuito abierto (OCV) normalmente medida en una copia especial a escala reducida de una célula de la batería, es la suma del módulo de la situación de carga de la solución del electrolito negativo y de la situación de carga de la solución del electrolito positivo, menos diversas contribuciones a la caída de tensión que están, en general, ligadas a la corriente que circula a través de la célula y debido a que resulta sustancialmente despreciable a los niveles de corriente muy bajos de la zona de dispersión del abombamiento distintivo de las curvas características de las diferentes soluciones.

Considerando la posibilidad de un desequilibrio progresivo de la situación de la carga entre los dos electrolitos que circulan en los respectivos compartimentos de circulación de las células de la batería, tal como ya se ha indicado, en un sistema RFB totalmente de vanadio y en sistemas similares, los riesgos de sobrecargas recurrentes accidentales de la solución del electrolito positivo y los daños consiguientes en los electrodos de fieltro de carbono podrían ser evitados de forma efectiva únicamente mediante un monitoreo directo de su grado de oxidación (situación de carga) para generar una señal de alerta cuando el grado de oxidación del par de iones de oxidación-reducción o la situación de la carga sobrepasa un umbral determinado.

En el intervalo entre aproximadamente 0,35 V y 0,45 V, dicha dispersión de las curvas características de tensión-corriente está en un máximo de amplitud y permite una excelente discriminación de la situación de oxidación del vanadio por medio de la localización del punto en el plano tensión-corriente, en el que las curvas características de diferentes grados conocidos de oxidación han sido anotadas durante una labor de calibración llevada a cabo en el sensor específico de célula no dividida que debe ser utilizado a continuación para monitorizar la situación de carga de la solución del electrolito positivo.

En funcionamiento, el sensor de la célula no dividida que puede estar sumergido en cualquier punto que se desee del circuito del electrolito positivo, puede estar alimentado contantemente a una tensión continua fijada de corriente continua polarizada, entre el electrodo metálico positivo y el electrodo antagonista de carbono poroso mediante un regulador apropiado de la tensión de una capacidad adecuada en cuanto a potencia, o de forma cíclica a dos o más tensiones diferentes, todas ellas dentro de un margen que incluye la zona entre 0,35 V y 0,45 V, midiendo simultáneamente la corriente que circula a través del sensor de la célula no dividida a la tensión fijada o a tensiones polarizadas.

Alternativamente, en consideración al cambio relativamente lento del grado de oxidación de los pares de oxidación-reducción de vanadio contenidos en las soluciones del electrolito circulante, comparado con la lectura prácticamente instantánea de un par de valores de tensión-corriente, las mediciones, tanto a una única tensión polarizada o de forma cíclica a un cierto número de diferentes tensiones polarizadas, pueden ser llevadas a cabo a intervalos de tiempo de minutos o de decenas de minutos, o incluso más largos, con la ventaja de una perfecta renovación de la solución que humedece la superficie de los electrodos, en particular del electrodo de carbono poroso debido a la solución de la corriente del electrolito, o por medio de una igualación difusiva en el caso de que el sensor esté sumergido en una balsa sustancialmente estática de la solución.

Según otra posible realización, la ejecución de las mediciones, tanto con una única tensión de polarización o de manera cíclica a un cierto número de diversas tensiones polarizadas, puede ser iniciada incluso cuando la OCV monitorizada sobrepasa un umbral determinado de aproximadamente 1,344 V (que en el caso de un equilibrio perfecto entre las dos soluciones del electrolito, correspondería a un grado de oxidación de  $V^{+4,45}$  en la solución del electrolito positivo), con el objeto de monitorizar a continuación cualquier carga adicional y alertar eventualmente cuando se alcanza un umbral límite de seguridad, significando que el vanadio ha sido oxidado hasta un grado de oxidación del vanadio próximo al límite de  $V^{+5}$  (en el que la OCV llegaría aproximadamente a 1,576 V en caso de un sistema perfectamente equilibrado). Este margen coincide con el crítico "final del proceso de carga" de la solución del electrolito positivo que prácticamente plantea las máximas preocupaciones a los operadores de los sistemas RFB de vanadio por los motivos comentados en la parte de introducción de esta descripción.

El acondicionamiento de la señal, la conversión de analógica a digital, la adquisición de datos digitales, el almacenamiento temporal de datos, y el procesamiento de datos para correlacionar los pares de datos medidos de

tensión-corriente con el correspondiente grado de oxidación o situación de carga de la solución del electrolito positivo que debe ser emitida, pueden ser implementos adecuados para el grado de oxidación estimado en tiempo real o de la situación de carga de la solución del electrolito positivo a partir del par o pares de valores medidos de tensión-corriente utilizando el sensor de la célula no dividida según una realización del nuevo procedimiento de esta invención.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La **figura 1** es un diagrama que muestra la curva característica del potencial electroquímico y la tensión de la célula de circuito abierto para las distintas fases de carga y descarga de un sistema RFB de vanadio.

La **figura 2** muestra la instalación de laboratorio utilizada para el estudio del comportamiento electroquímico de una solución de un electrolito cargado positivamente de una RFB de vanadio sometida a electrolisis en una célula no dividida que tiene un ánodo metálico estable, electro catalítico, y un cátodo de carbono poroso.

La **figura 3** muestra curvas características de tensión-corriente de gama ancha obtenidas en laboratorio en el caso de soluciones de electrolito de vanadio cargadas positivamente, con diferentes grados de oxidación conocidos, forzando a una corriente que varía entre 0 y 4,0 A a pasar a través de una célula de ensayo de 18 cm<sup>2</sup> aproximadamente.

La **figura 4** muestra curvas características de tensión-corriente obtenidas en el laboratorio con la célula de ensayo para soluciones de electrolito de vanadio cargadas positivamente a diferentes grados de oxidación conocidos, expresados en términos de los valores correspondientes de la OCV de una RFB equilibrada, en la zona por debajo de una tensión aplicada de aproximadamente 0,7 V a la tensión de la célula.

La **figura 5** muestra las curvas características en el plano cartesiano de la corriente, medidas en las tres tensiones de polarización indicadas distintas aplicadas a la célula de ensayo y la situación conocida de carga del par de oxidación-reducción de vanadio en las soluciones de electrolito cargadas positivamente utilizadas para los ensayos.

La **figura 6** muestra las curvas características de correlación en el plano cartesiano de la corriente medida en las tres tensiones de polarización indicadas distintas aplicadas a la célula de ensayo y la tensión OCV de una célula de la batería en la situación de carga conocida correspondiente del par de oxidación-reducción de vanadio en las soluciones de electrolito cargadas positivamente utilizadas para los ensayos.

La **figura 7** muestra un ejemplo de cómo el procedimiento de esta invención puede ser implementado en un sistema RFB común, trazado solo parcialmente y esquemáticamente en el dibujo.

La **figura 8** es un diagrama de bloques básico de una realización a modo de ejemplo de un sistema para la generación en tiempo real de un grado de oxidación estimado del par de iones de oxidación-reducción de una solución del electrolito positivo que circula en un sistema RFB en funcionamiento, según una realización del procedimiento de esta invención.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

En la **figura 1** está representado un diagrama que muestra la curva característica del potencial electroquímico y de las tensiones de la célula de circuito abierto para las distintas fases de carga y descarga de un sistema RFB totalmente de vanadio. Habitualmente la preocupación de los operadores se concentra en la prevención de situaciones de oxidación de los iones de vanadio en la solución del electrolito positivo hasta un grado tal que ocasione una gran escasez de iones VO<sup>2+</sup> en la superficie humedecida de los electrodos positivos de carbono poroso de las células de la batería para ser oxidadas a VO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Esto, en la práctica, significa que un límite máximo de seguridad de aproximadamente 1,45 a 1,50 V del valor de la OCV es considerado generalmente una situación viable de carga completa del sistema RFB. No obstante, cualquier desequilibrio no detectado de las respectivas situaciones de carga de las soluciones positiva y negativa debido a una progresiva oxidación de la solución del electrolito negativo por su exposición al aire y/o por los fenómenos de desprendimiento de hidrógeno parasitario (gaseoso) en los electrodos negativos de carbono poroso cuando funciona con densidades de corriente elevadas, puede reducir la OCV en su extremo negativo hasta un punto en que incluso una lectura posiblemente segura de 1,45 V puede estar enmascarando una situación de un grado de oxidación excesivo de los iones de vanadio en la solución del electrolito positivo, tal como puede ser evaluada solamente en base a la información de la OCV. La distancia indicada por las flechas de dicha reducción de la OCV en un extremo, trazada en el diagrama de la **figura 1** muestra el sorprendente cambio al que está sometida la información de la OCV debido a la contracción en su extremo negativo de la magnitud de la OCV en el caso de un desequilibrio de carga entre las dos soluciones.

La **figura 2** muestra la instalación de laboratorio utilizada para el estudio del comportamiento electroquímico de una solución de electrolito cargada positivamente de una RFB de vanadio sometida a electrolisis en una célula **3** no dividida que tiene un ánodo metálico **3a** estable, electro catalítico, y un cátodo **4c** de carbono poroso. Una pantalla

aislante **3b** de un plástico permeable a los fluidos impide un contacto de cortocircuito entre los electrodos antagonistas. La parte sumergida del conjunto de electrodos tiene un área de células que sobresalen de 18 cm<sup>2</sup>.

5 El ánodo metálico **3a** era una placa de titanio expandido con una proporción hueco/macizo de aproximadamente 0,4 recubierta con un recubrimiento catalítico cerámico de óxidos de tántalo, circonio, estaño e iridio que confiere al ánodo la capacidad de descargar oxígeno sin perder con el tiempo su propiedad de ser electro catalítica.

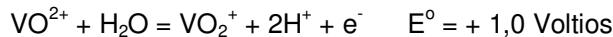
10 El cátodo **3c** de carbono poroso se compone de un lecho comprimido de partículas de carbono activo que está en contacto por medio de una placa posterior de grafito, que puede ser conectada al terminal negativo de un suministro controlado de potencia.

Cuando se alimenta la célula de ensayo con una cierta tensión de salida de la  $V_{out}$ , las contribuciones a la caída de tensión son

$$15 \quad V_{out} = E_p - E_n + \eta_n + \eta_p + \eta_c + R I_{cell} \quad (1)$$

$E_p$  es el potencial del electrodo positivo frente a la solución de electrolito que se requiere para que ocurran las siguientes reacciones posibles en el electrodo **3a**:

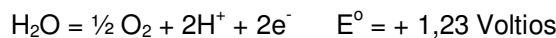
20 a) oxidación de V+4 a V+5 según la reacción:



25 En realidad, esta reacción requiere un potencial de +1,0 Voltios (en condiciones estándar) y ligeramente más elevado o menor si las condiciones no son las estándar (en condiciones estándar la concentración de  $VO_2^+$  es idéntica a la concentración de  $VO^{2+}$ ).

Esta reacción se produce únicamente si V+4 (es decir,  $VO^{2+}$ ) está presente y no se puede producir durante más tiempo si la situación de oxidación del electrolito es de +5,0.

30 b) desprendimiento de oxígeno según la reacción:



35  $E_n$  es el potencial negativo del electrodo que es generado por medio de la siguiente reacción de las teóricamente posibles en el cátodo de carbono 3c:

a) reducción de V+5 a V+4;  $VO_2^+ + 2H^+ + e^- = VO^{2+} + H_2O \quad E^0 = + 1,0 \text{ Voltios}$

40 Esta reacción genera un potencial de +1,0 Voltios (en condiciones estándar) y ligeramente mayor o menor si las condiciones no son las estándar (en condiciones estándar la concentración de  $VO_2^+$  es idéntica a la concentración de  $VO^{2+}$ ). De forma convencional se atribuye un signo positivo a este potencial debido al signo "menos" utilizado en la ecuación (1).

45 b) la otra posible reacción de descarga de hidrógeno:  $2H^+ + 2e^- = H_2O \quad E^0 = + 0,0 \text{ Voltios}$ , no se produce debido a que el cátodo de carbono poroso (libre de contaminantes metálicos) utilizado en las células de ensayo tiene una sobretensión elevada en el caso del ión de hidrógeno de descarga.

$\eta_n$  es el sobre-potencial del electrodo negativo en el caso de la reacción sostenida del electrodo, especificada anteriormente

50  $\eta_p$  es el sobre-potencial del electrodo positivo en el caso de la reacción sostenida del electrodo especificada anteriormente

$\eta_c$  es el sobre-potencial de la concentración.

55 Estos sobre-potenciales (factores de irreversibilidad del proceso de carga-descarga) son todos ellos una función logarítmica de la corriente  $i$  que circula a través de la célula de ensayo según la conocida ecuación de Tafel.

$R$  es la resistencia interna de la célula de ensayo.

60 Por consiguiente, la ecuación (1) puede ser escrita como:

$$V_{out} = E_p - E_n + \alpha_n \ln i + \beta_p \ln i + \gamma_c \ln i + R i \quad (1)$$

65 En esta ecuación,  $E_p$  y  $E_n$  son los únicos términos que no son una función de la corriente "i". Si la célula de ensayo es llevada a tensiones capaces de forzar una corriente relativamente elevada, los términos que son función de "i" se

convierten en predominantes y son mucho mayores que  $E_p$  y  $E_n$ . Por el contrario, si la célula de ensayo es llevada a tensiones relativamente bajas, una situación que puede ser alcanzada en la que la corriente en la célula llega a ser muy baja hace que los términos distintos de  $E_p$  y  $E_n$  sean prácticamente despreciables. La ecuación de equilibrio (1) se convierte en:

$$V_{out} = E_p - E_n$$

La **figura 3** muestra curvas características de tensión-corriente de gama ancha obtenidas con la instalación de las figuras 2a y 2b en el caso de soluciones de electrolito de vanadio cargadas positivamente, de diferentes grados de oxidación conocidos, que fuerzan a una corriente que varía entre 0 y 4,0 A a pasar a través de la célula de ensayo de 18 cm<sup>2</sup> aproximadamente. Es evidente que una zona de cruce con corrientes de 0,7 A a 0,8 A anterior a una zona de convergencia hacia una tensión de aproximadamente 0,8 mV cuando la corriente ha llegado a ser nula, en la que las curvas características para diferentes situaciones de carga sufren un abombamiento de una amplitud proporcional al grado de oxidación, en otras palabras, a la situación de carga de la solución del electrolito positivo. En el intervalo entre 0,35 V y 0,45 V aproximadamente, dicha dispersión de las curvas características de tensión-corriente está al máximo de amplitud y permite una excelente discriminación de la situación de oxidación del vanadio mediante la localización del punto en el plano tensión-corriente.

La **figura 4** muestra curvas características de tensión-corriente obtenidas en laboratorio con la célula de ensayo para soluciones de electrolito de vanadio cargadas positivamente de diferentes grados de oxidación conocidos, expresadas en términos de los valores correspondientes de la OCV de una RFB equilibrada, en la zona de convergencia que se inicia más abajo de una tensión aplicada de aproximadamente 0,7 V a la tensión de la célula. En esta zona con una dispersión distintiva por medio de un abombamiento peculiar que es más y más pronunciado en el caso de una situación de un incremento de la carga de la solución del electrolito positivo, las curvas características a diferentes grados de oxidación conocidos, expresadas en términos de los valores correspondientes de la OCV de una RFB equilibrada, han sido anotados durante una labor de calibración llevada a cabo en la célula de ensayo no dividida, que puede ser definida realmente como un sensor de la situación de la oxidación.

Habiendo expresado en términos de los correspondientes valores de la OCV de una RFB equilibrada la situación conocida de carga de las soluciones utilizadas para calibrar el sensor, la **figura 5** muestra las características de correlación en un plano cartesiano de la corriente medida a las tres tensiones diferentes de polarización indicadas aplicadas a la célula de ensayo (sensor) y la situación conocida de carga del par de oxidación-reducción de vanadio en las soluciones utilizadas del electrolito cargado positivamente.

La **figura 6** muestra las características de correlación en un plano cartesiano de la corriente medida a las tres tensiones diferentes de polarización indicadas aplicadas a la célula de ensayo y la tensión OCV de la célula de una batería en el estado de carga conocido correspondiente del par de oxidación/reducción de vanadio en las soluciones del electrolito cargadas positivamente.

La **figura 7** muestra un ejemplo de cómo el procedimiento de esta invención puede ser implementado en un sistema RFB común, solo parcialmente trazado y esquemáticamente en el dibujo como una célula 1 de una batería simbólica, los compartimentos de circulación (electrodos) de la cual son atravesados por las dos corrientes de las soluciones, concretamente: el electrolito positivo y el electrolito negativo, respectivamente.

Según una práctica corriente, la OCV de la célula de la batería es monitorizada normalmente en una copia 2 a una escala reducida de la célula de la batería, a través de los compartimentos de circulación en los que son desviadas las corrientes proporcionales de las soluciones del electrolito circulante. Un voltímetro proporciona una medición instantánea que, suponiendo unas soluciones del electrolito perfectamente equilibradas, deben corresponder a las situaciones de carga respectivas de las dos soluciones del electrolito.

El procedimiento de esta invención para la estimación del grado de oxidación o la situación de carga de la única solución positiva del electrolito puede ser implementado, tal como se representa en la figura, mediante el paso de una corriente del mismo a través de un electrodo metálico positivo 3a, estable, electro catalítico, y un electrodo negativo antagonista 3c de carbono poroso que constituyen una célula de ensayo no dividida 3, es decir, sin ninguna membrana impermeable a los fluidos, pero permeable a los iones, concretamente una membrana permiónica M como es el caso de la batería y de las células OCV 1 y 2, respectivamente.

La célula de ensayo 3 puede tener una cubierta, tal como se muestra esquemáticamente en el ejemplo representado, para hacer circular a través de ella la solución del electrolito positivo, o un conjunto de dos electrodos que comprende un electrodo exterior metálico positivo que tiene una estructura abierta dispuesta para que la solución circule a través de la misma; por ejemplo una lámina de metal expandido o una malla de alambre que rodea el electrodo antagonista de carbono poroso, aislados uno de otro por medio de un separador de plástico permeable a los fluidos, adaptado para ser introducido en el interior de un conducto del circulación de la solución circulante, o sumergido en una balsa de la solución circulante.

Unos cables adecuados o unos medios equivalentes de conexiones eléctricas, permiten conectar los dos electrodos al terminal de salida positivo y al terminal de salida negativo de una fuente 4 de corriente continua capaz de

5 suministrar una corriente de hasta uno o más amperios a través de la célula de ensayo **3**, en las condiciones de polarización de la célula de ensayo **3** de las tensiones de salida seleccionadas que son mantenidas sustancialmente constantes mediante un bucle de regulación de la fuente de corriente continua **4**, durante el tiempo necesario para leer simultáneamente la corriente eléctrica absorbida por la célula de ensayo **3** en la situación de polarización seleccionada. Las mediciones de tensión-corriente que son realizadas de acuerdo con el procedimiento de esta invención están indicadas en el diagrama de bloques de la **figura 7** por medio de los símbolos **V** y **A** de los instrumentos respectivos.

10 Preferentemente, las mediciones de la tensión de salida y de la corriente deben ser realizadas sin utilizar un sensor resistivo en serie con la célula de ensayo con el fin de evitar correcciones de la tensión de polarización aplicada a la célula de ensayo.

15 Muy preferentemente, la tensión de salida programada y la medición de la corriente absorbida por la célula de ensayo a la tensión constante de polarización son obtenidas ambas como señales analógicas a partir del circuito de la fuente de corriente continua con técnicas de circuitos normalmente conocidas. En particular, la señal de la tensión de salida puede ser obtenida de un divisor resistivo común de la tensión, de la tensión de salida que constituye la red de realimentación del bucle de control de un regulador de tensión lineal que controla un transistor de paso de salida. Una señal que representa la corriente de salida puede ser obtenida a partir de una copia a una escala controlada de una manera corriente del transistor de paso de salida, la corriente a escala generada por medio del mismo puede ser un reflejo de la corriente de salida y de este modo se puede obtener una señal de tensión proporcional a la corriente de salida que puede ser obtenida de la rama de salida de un segundo reflejo.

20 Desde luego, un circuito diseñado específicamente para polarizar eléctricamente el sensor 3 de la célula a la tensión de alimentación deseada y para detectar simultáneamente la corriente absorbida por el sensor, puede ser utilizado asimismo para generar previamente una tabla para consultar la correlación de la respuesta del sensor a una serie de soluciones de calibración de un grado de oxidación conocido o de situación de la carga.

25 Una realización de un circuito con la fuente **4** de corriente continua y los implementos de medición de la corriente, permite la realización de un sistema electrónico capaz de gestionar la potencia de la célula de ensayo, la recogida y el almacenamiento temporal de pares de datos de tensión-corriente y la elaboración de un valor estimado en tiempo real del grado de oxidación o de la situación de carga de una solución de un electrolito positivo que contiene un par de iones de oxidación-reducción  $V+4 / V+5$  de una celda de una batería de trabajo de circulación de oxidación-reducción, tal como se describe a continuación en esta memoria.

30 Tal como se muestra esquemáticamente en el diagrama de bloques básico a modo de ejemplo de la **figura 8**, las señales analógicas de tensión a una escala adecuada y acumuladas, representan la tensión de salida regulada de la alimentación de potencia polarizando el sensor de las células no divididas y la corriente absorbida por el sensor, respectivamente, puede ser muestreada en periodos de tiempo y convertida mediante convertidores corrientes analógico/digital en pares de datos digitales que pueden ser almacenados en una memoria de trabajo, por ejemplo una RAM.

35 Un procesador digital correlaciona cada par de datos leído en la memoria de trabajo con el grado de oxidación correspondiente y/o con la correspondiente situación de carga del par de iones de oxidación-reducción contenidos en la solución del electrolito positivo que circula por las células de la batería, guardados en una tabla de consulta cuando se calibra el sensor de la célula no dividida.

40 Los datos generados estimados pueden ser comparados con uno o varios valores umbral para alertar eventualmente al operador del riesgo de aproximarse a un alto grado de oxidación del par de oxidación-reducción, potencialmente peligroso.

45 La capacidad de procesamiento de datos de los modems de los procesadores digitales permite la ejecución en tiempo real de algoritmos de computación sobre una serie de pares de datos secuenciales de tensión-corriente leídos en la RAM, para hacer que sea más sólida, precisa y fiable la identificación del punto en el plano tensión-corriente de la respuesta al grado real de oxidación o de la situación de carga de la corriente de la solución proporcionada por el sensor polarizado de la célula. Se puede realizar un filtrado previo de las perturbaciones por medio de un algoritmo de correlación de datos de muestra con el objeto de eliminar pares de datos extraños que pueden haber sido adquiridos accidentalmente por el sistema de monitorizado.

50 Mediante el procesamiento del tiempo real necesario, el grado estimado de oxidación o la situación de carga de la solución del electrolito positivo y la OCV normalmente monitorizada, es posible estimar indirectamente por sustracción la situación de carga de la solución del electrolito negativo y por consiguiente el grado de desequilibrio que se puede haber acumulado durante el funcionamiento del sistema RFB en un largo periodo de tiempo, o después de muchos ciclos de carga-descarga. La disponibilidad de esta información en modo de tiempo real es un importante resultado auxiliar que se hace posible por medio del procedimiento de esta invención.

65



Las diversas realizaciones descritas anteriormente pueden ser combinadas para proporcionar realizaciones adicionales. Se pueden realizar otros cambios en las realizaciones a la vista de la descripción antes detallada. En general, en las reivindicaciones siguientes, los términos utilizados no deben ser considerados como que limitan las reivindicaciones a las realizaciones específicas dadas a conocer en la especificación y en las reivindicaciones, sino que deben ser considerados como que incluyen todas las posibles realizaciones junto con el pleno alcance de las equivalencias a las que dichas reivindicaciones tienen derecho. Por consiguiente, las reivindicaciones no están limitadas por la invención.

## REFERENCIAS

- [1]. Revisión de "Redox flow cells for energy conversion", C. Ponce de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D.A. Szanto, F.C. Walsh, Elsevier Journal of Power Sources 160 (2006), páginas: 716-732;
- [2]. "Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery", Maria Skyllas-Kazacos, Elsevier Journal of Power Sources 124 (2003), páginas: 299-302;
- [3]. "A study of the Ce(III)/Ce(IV) redox couple for redox flow battery application", B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, M. Kumagai, Elsevier, Electrochimica Acta 47 (2002), páginas 3971-3976;
- [4]. "Chromium redox couples for application to redox flow batteries", C.-H. Bae, E.P.L. Roberts, D.A.W. Dryfe, Pergamon, Electrochimica Acta 48 (2002), páginas 279-287;
- [5]. "Redox potentials and kinetics of the Ce<sup>3</sup>/Ce<sup>4</sup> redox reaction and solubility of cerium sulphates in sulphuric acid solutions", A. Paulenova, S.E. Creager, J.D. Navratila, Y Weic, Elsevier, Journal of Power Sources 109 (2002), páginas: 431-438;
- [6]. "A novel flow battery-A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II)IV. The influence of additives", Ahmed Hazza, Derek Pletcher, Richard Wills, Elsevier, Article in Press, Journal of Power Sources xxx (2005) xxx-xxx;
- [7]. "A novel flow battery-A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II) III. The influence of conditions on battery performance", Elsevier, Journal of Power Sources 149 (2005), páginas: 96-102;
- [8]. "State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control", Maria Skyllas-Kazacos, Michael Kazacos, Journal of Power Sources 296 (2011), 8822-8827.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de evaluación instrumental del grado de oxidación o de la situación de carga de una solución de electrolito positivo que contiene un par de iones de oxidación/reducción  $V^{+4}/V^{+5}$  de una célula de funcionamiento de una batería de circulación, que comprende las etapas de:
- proporcionar un conjunto (3) de una célula no dividida que comprende un electrodo metálico (3a) estable, electro catalítico, y un electrodo antagonista (3c) de carbono poroso similar a los electrodos de carbono poroso empleados en la célula de la batería, sumergidos en el electrolito positivo que circula en un compartimento de circulación de una solución de electrolito positivo de la célula de la batería, cuyo grado de oxidación de su par de oxidación/reducción o la situación de carga debe ser evaluado;
  - suministrar a los dos electrodos de la célula de ensayo una tensión positiva regulada de corriente continua entre dicho electrodo metálico estable, electro catalítico, y dicho electrodo antagonista de carbono poroso y medir la corriente que circula a través de dicha célula no dividida a una o varias tensiones reguladas diferentes suministradas de corriente continua dentro de un margen que comprende el intervalo desde 0,35 V a 0,45 V;
  - obtener un valor estimado del grado de oxidación o el estado de carga de la solución del electrolito positivo desde, como mínimo un par de valores medidos de tensión y de corriente dentro de la zona, en un plano cartesiano de tensión-corriente definido por dicho intervalo de tensión.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicho valor estimado es obtenido en modo de tiempo real mediante la correlación de uno o varios pares de valores medidos de tensión y corriente a un grado de oxidación o situación de carga correspondiente a la solución que son leídos eventualmente en una tabla de consulta compilada mediante la calibración de la respuesta de dicha célula no dividida en diferentes soluciones del electrolito positivo de un grado de oxidación o de una situación de carga conocidos.
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que dicha correlación se lleva a cabo utilizando una serie de pares de datos de tensión-corriente adquiridos secuencialmente con una serie de diferentes tensiones aplicadas a los electrodos de la célula.
4. Procedimiento, según la reivindicación 2, que comprende además un filtrado previo de perturbaciones por medio de un algoritmo de correlación de datos de muestra.
5. Aparato de monitorizado para obtener un valor estimado en tiempo real del grado de oxidación o de la situación de carga de una solución de un electrolito positivo que contiene un par de iones de oxidación/reducción  $V^{+4}/V^{+5}$  de una célula de una batería de trabajo de oxidación/reducción, que comprende:
- un conjunto (3) de una célula no dividida que comprende un electrodo metálico (3a) estable, electro catalítico, y un electrodo antagonista (3c) de base de carbono poroso, sumergido en la solución del electrolito positivo;
  - un suministro de potencia de corriente continua con unas tensiones programables reguladas de la corriente continua de salida para una polarización positiva de dicho electrodo metálico estable, electro catalítico, a una o varias tensiones de suministro diferentes reguladas, de corriente continua, dentro de un margen que comprende el intervalo desde +0,35 V hasta +0,45 V con respecto a dicho electrodo antagonista de carbono poroso;
  - medios de detección de la corriente, de una corriente que circula a través de dicha célula no dividida a la tensión o tensiones de suministro, polarizadas, reguladas, de dichos electrodos;
  - medios de conversión de la señal analógica/digital de la corriente muestreada detectada por dichos medios de detección de la corriente y de la tensión polarizada muestreada para generar pares de valores correspondientes de corriente y tensión;
  - medios de almacenamiento temporal de los datos de dichos valores de los pares de corriente y tensión;
  - una tabla de consulta de la correlación de un par o de una secuencia de dichos pares de valores leídos en dichos medios temporales de almacenamiento de datos con el valor buscado del grado de oxidación y/o de la situación de carga de la solución del electrolito positivo a ser emitida.
6. Aparato de monitorizado, según la reivindicación 5, en el que dicho electrodo metálico estable, electro catalítico, es una lámina expandida o una malla de alambre de titanio recubierta con óxidos de metales pertenecientes al grupo de tántalo, estaño, circonio, hafnio, iridio y rodio.
7. Aparato de monitorizado, según la reivindicación 5, en el que dicho electrodo antagonista de carbono poroso es un lecho poroso de partículas de carbono y/o de fibras eléctricamente en contacto con un distribuidor de corriente de carbono o de grafito.
8. Aparato de monitorizado, según la reivindicación 5, en el que dicho electrodo antagonista de carbono poroso es un lecho poroso de gránulos de carbono activo mantenido elásticamente contra la superficie, como mínimo, de una placa posterior de carbono o de grafito conectada a una salida negativa de dicho suministro regulado de corriente continua.

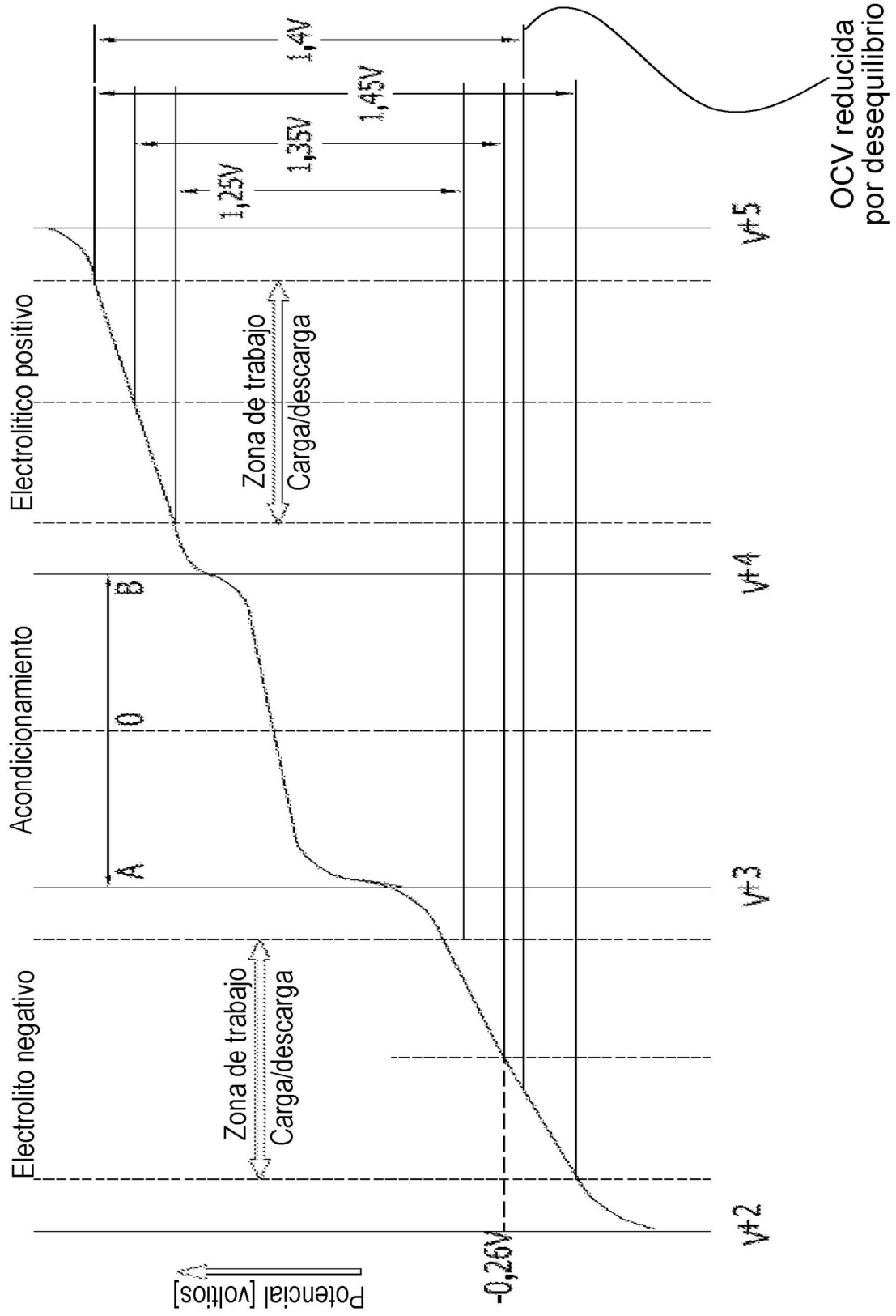
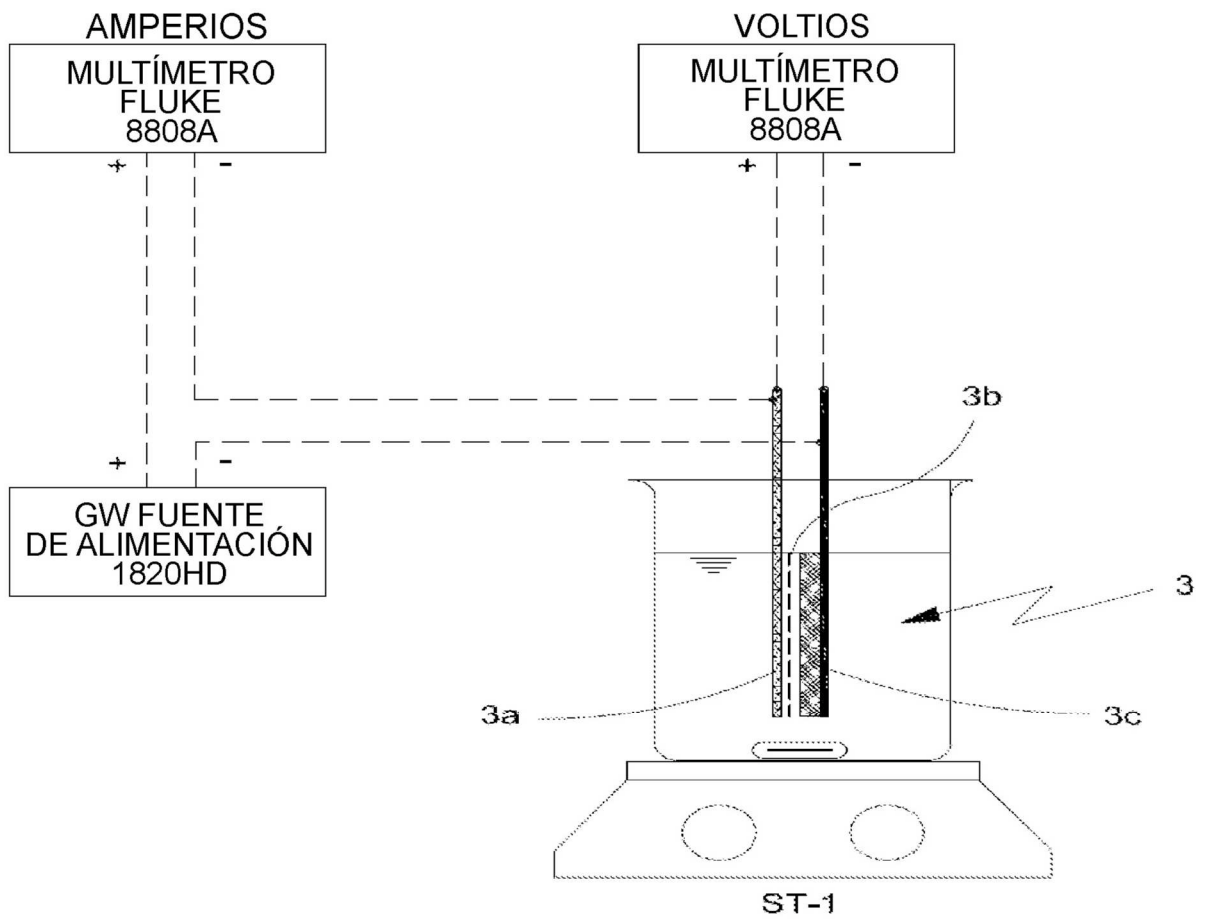


FIG. 1



**FIG. 2**

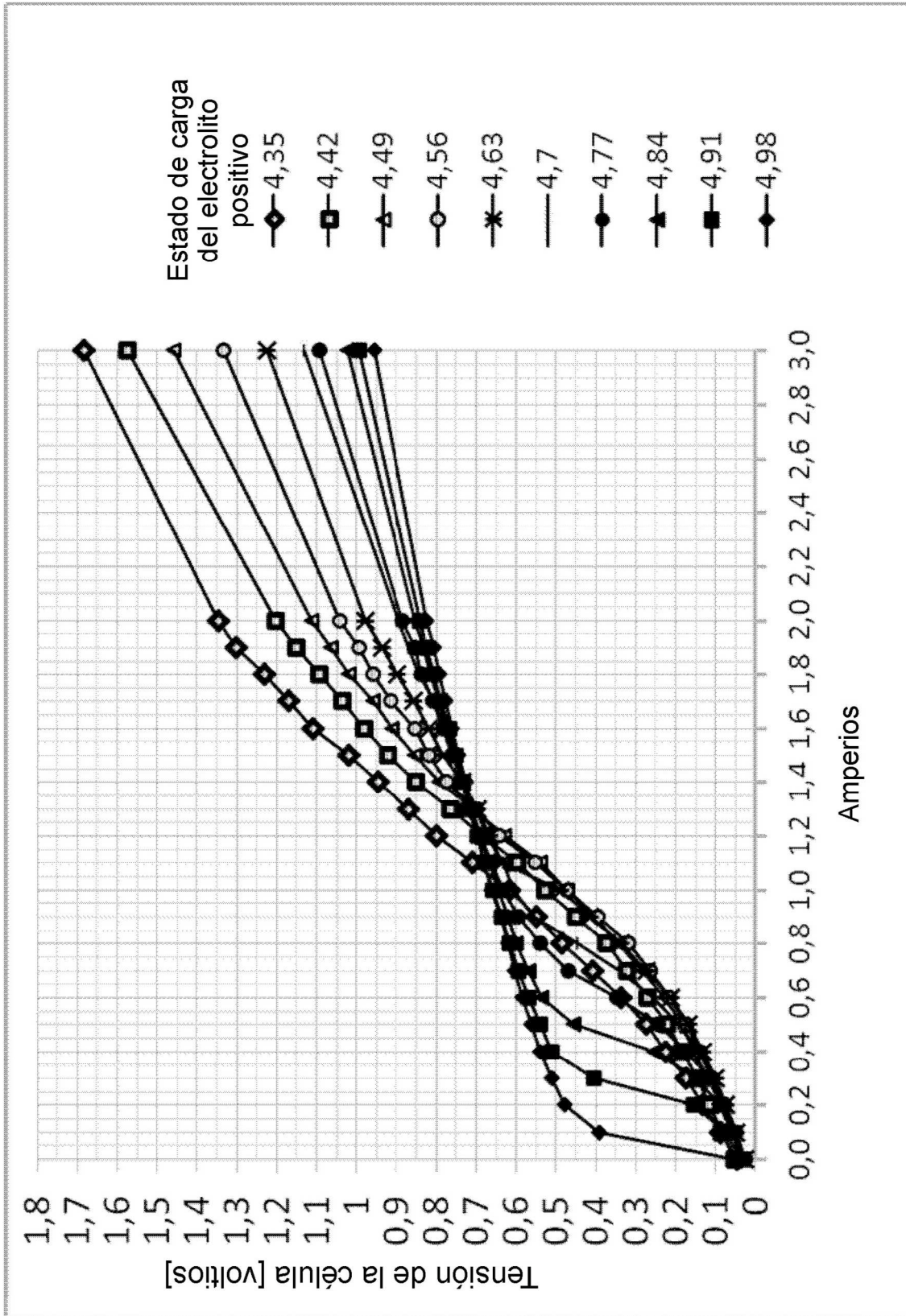


FIG. 3

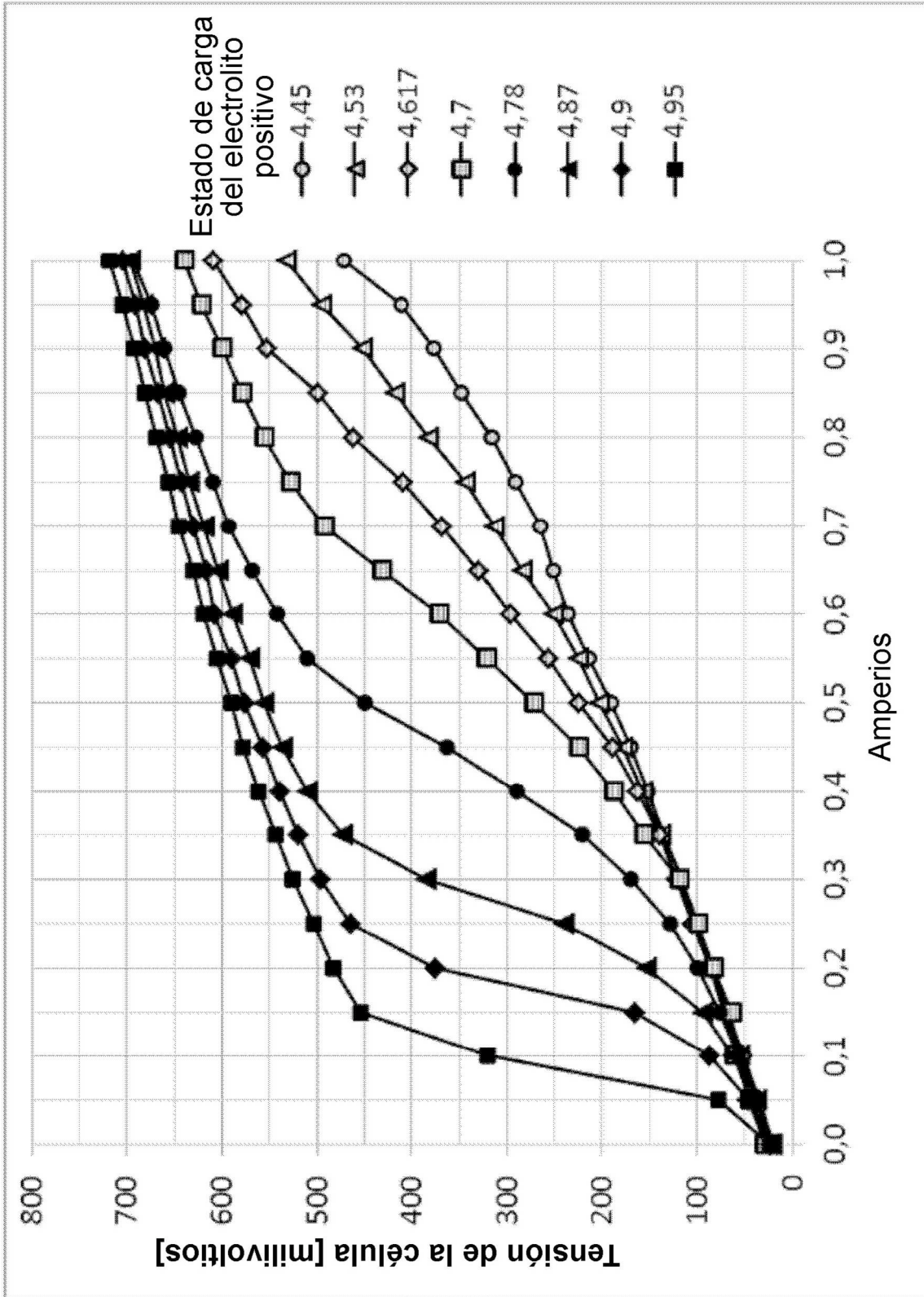
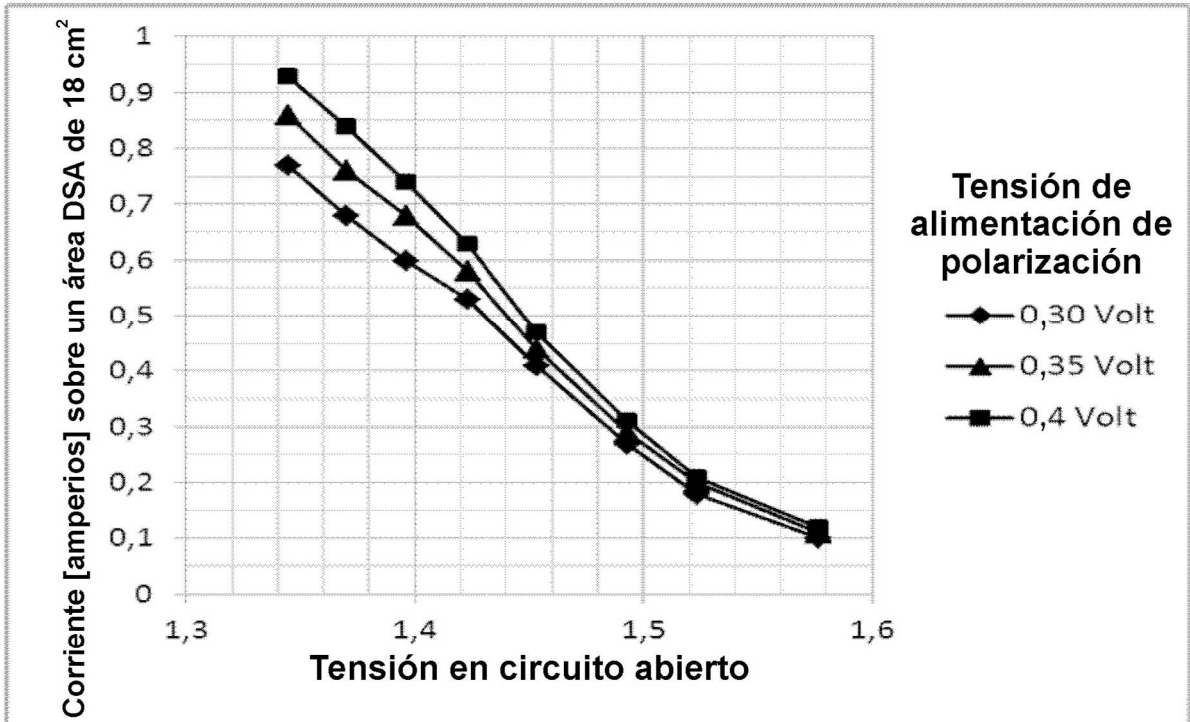
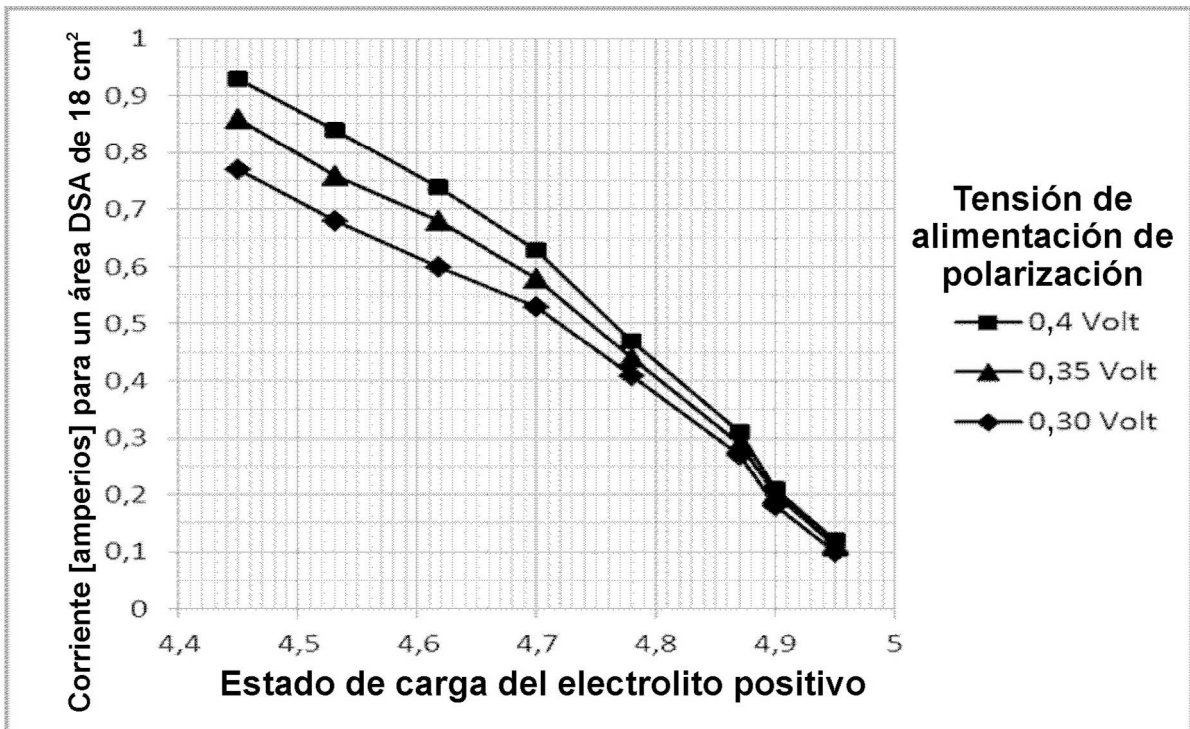


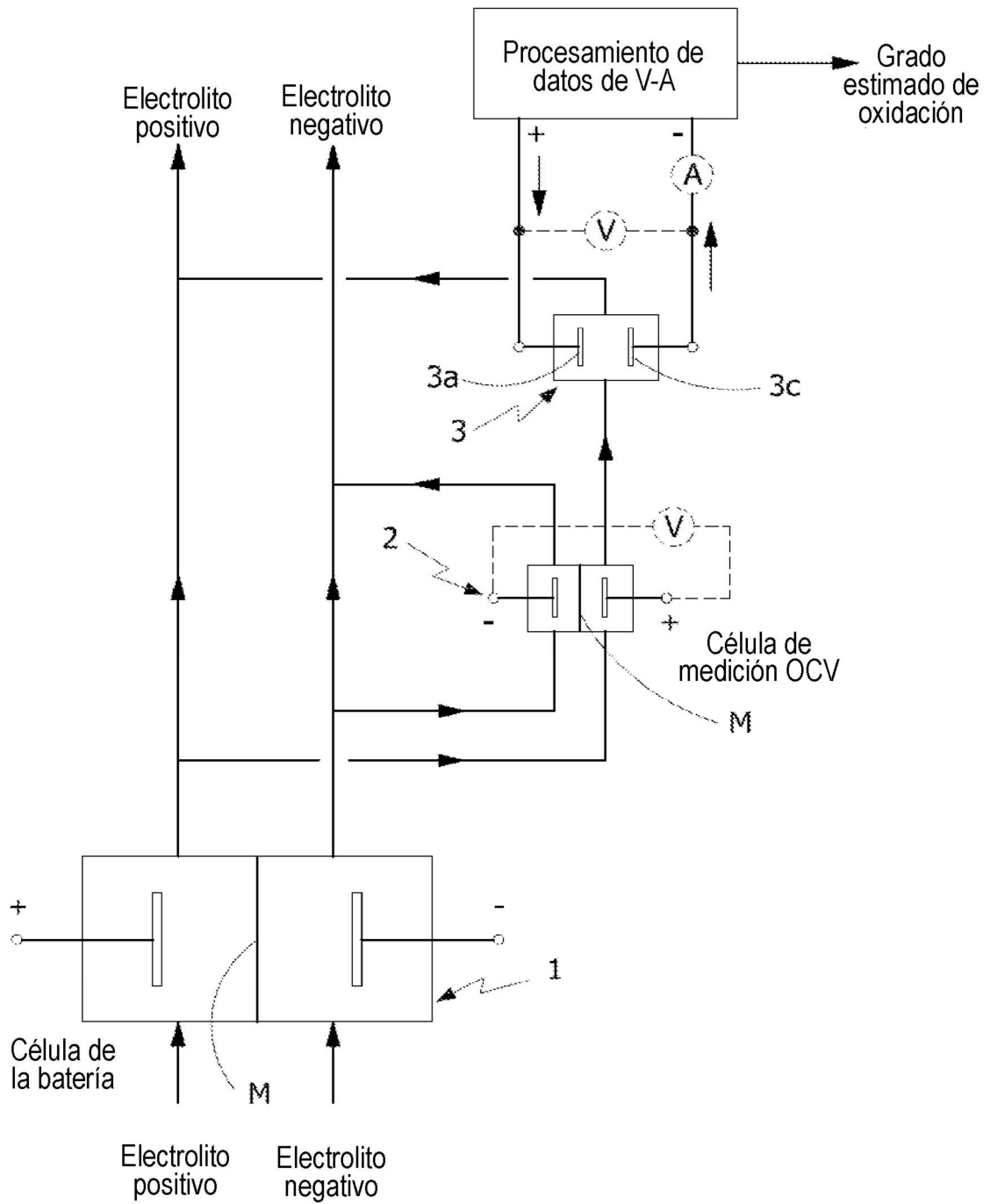
FIG. 4



**FIG. 5**

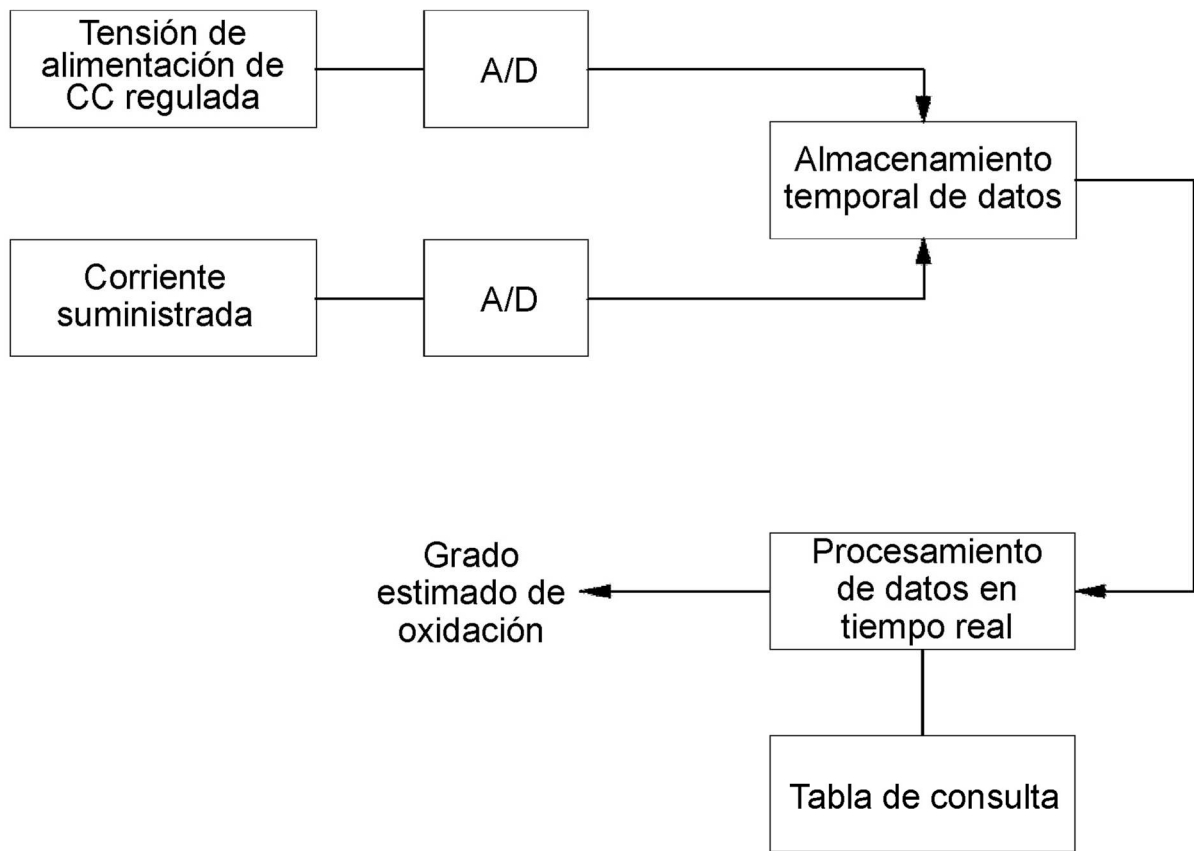


**FIG. 6**



**FIG. 7**





**FIG. 8**

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

**Documentos de patentes citados en la descripción**

• WO 2012135473 A2

WO 2012057342 W

**Literatura no patente citada en la descripción**

- **ZHINJIANG TANG et al.** Monitoring the State of Charge of Operating Vanadium Redox Flow Batteries. *ECS Transactions*, 2012, 1-9
- **MOHD RUSLLIM MOHAMED et al.** Estimating the State-of-Charge of all-Vanadium Redox Flow Battery using a Divided, Open-Circuit Potentiometric Cell. *Electronics and Electrical Engineering*, 2013, vol. 19(3)
- **S. CORCUERA et al.** *State-of-Charge Monitoring and Electrolyte Rebalancing Methods for the Vanadium Redox Flow Battery*
- Redox flow cells for energy conversion. **C. PONCE DE LEON; A. FRIAS-FERRER; J. GONZALEZ-GARCIA; D.A. SZANTO; F.C. WALSH.** *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2006, vol. 160, 716-732
- Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery. **MARIA SKYLLAS-KAZACOS.** *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2003, vol. 124, 229-302
- A study of the Ce(III)/Ce(IV) redox couple for redox flow battery application. **B. FANG; S. IWASA; Y. WEI; T. ARAI; M. KUMAGAI.** *Electrochimica Acta*. Elsevier, 2002, vol. 47, 3971-3976
- Chromium redox couples for application to redox flow batteries. **C.-H. BAE; E.P.L. ROBERTS; R.A.W. DRYFE.** *Electrochimica Acta*. Pergamon, 2002, vol. 48, 279-287
- A novel flow battery-A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II)IV. The influence of additives. **AHMED HAZZA; DEREK PLETCHER; RICHARD WILLS.** *Journal of Power Sources*. Elsevier, Article in Press, 2005
- A novel flow battery-A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II) III. The influence of conditions on battery performance. *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2005, vol. 149, 96-102
- **MARIA SKYLLAS-KAZACOS; MICHAEL KAZACOS.** State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control. *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 296, 8822-8827