

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 406**

51 Int. Cl.:

H01M 8/04955 (2006.01) *H01M 8/0228* (2006.01)
H01M 8/18 (2006.01) *H01M 8/0276* (2006.01)
H01M 8/249 (2006.01) *H01M 8/0297* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/0438* (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01)
H01M 8/04537 (2006.01)
H01M 8/04664 (2006.01)
H01M 8/0273 (2006.01)
H01M 8/0206 (2006.01)
H01M 8/0213 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2012 PCT/IB2012/057342**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14091283**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2012 E 12819025 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 2932548**

54 Título: **Sistema de batería de flujo redox y procedimiento de control del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2020

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 2 769 406 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

Sistema de batería de flujo redox y procedimiento de control del mismo

5 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

1. SECTOR TÉCNICO

10 Esta invención hace referencia a sistemas de batería de flujo redox para almacenamiento de energía que emplean reactores electroquímicos de múltiples celdas compuestos de secuencias de elementos planos montados mediante "filtro prensa" para formar una pila de baterías, y un método para monitorizar las condiciones de funcionamiento y controlar el funcionamiento de cada electrodo de la pila de múltiples celdas.

15 2. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

Los sistemas de batería de flujo redox están atrayendo cada vez más interés como sistemas eficientes de conversión de energía. Entre los numerosos candidatos de pares redox, el sistema redox de todo vanadio es uno de los más preferentes.

20 Estructuralmente, los reactores electroquímicos que se han propuesto para los sistemas de batería de flujo redox, se han derivado de las estructuras de los reactores electroquímicos desarrollados para procesos generales de electrólisis, afectando la única adaptación a los materiales empleados como electrodos.

25 Los documentos de Patente WO 2004/079849 A1, GB-A-2,030,349, US-A-4,786,567, WO99/39397, WO01/03213, WO01/03224, WO01/76000, WO02/15317, WO03/003483, WO03/007464, WO03/043170, WO2004/079849, EPRI, Technical Update Report, "Vanadium Redox Flow Batteries" (An In-depth analysis), © - 2007 - Electric Power Research Institute, Inc., US-2012/0156535-A1; WO2012/001446, WO2012/020277, WO2012/032368, WO2012/042288 y, en concreto, el artículo: "State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control", Maria Skyllas-Kazacos, Michael Kazacos, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Nueva Gales del Sur, Sydney, NSW 2052, Australia, Journal of Power Sources: 196 (2011) 8822-8827, ofrecen una amplia revisión del estado de la técnica y una explicación de los medios instrumentales específicos de control de los sistemas de flujo redox de todo vanadio.

35 Habitualmente, en los sistemas de almacenamiento de flujo redox, además de la ausencia de evolución de gas (H_2 , O_2 u otros elementos) en los electrodos en condiciones correctas de funcionamiento, aparte de casos parásitos menores accidentales que deben ser evitados absolutamente o ser mantenidos en niveles insignificantes, los propios electrodos son químicamente inertes (es decir, no sufren ninguna modificación en su superficie humedecida por la solución de electrolito). Estas condiciones hacen que el transporte masivo de los iones que soportan el proceso redox a sitios de electrodos activos sea un parámetro muy crítico, junto con las características electroquímicas y físicas de la superficie humedecida del material del electrodo, que afectan a la dinámica de la oxidación y reducción de iones en los electrodos respectivos de la celda electroquímica. Para muchos de estos sistemas, por ejemplo, para los sistemas de celdas de flujo redox de todo vanadio (V/V) y sistemas similares (Fe/V, V/Br, Cr/Fe, Zn/Ce, polisulfuro/Br), para soportar densidades de corriente económicamente aceptables, se necesitan electrodos porosos y permeables a los fluidos.

45 Además, la inercia química de los materiales del electrodo que deben ser retenidos cuando se cambia de polarización catódica a polarización anódica durante un ciclo de carga y descarga del sistema de almacenamiento redox, y el requisito de tener una sobretensión de descarga de H^+ relativamente alta cuando están polarizados positivamente con respecto a la solución de electrolito y una alta sobretensión de descarga de OH^- cuando están polarizados negativamente con respecto a la solución de electrolito obliga a utilizar electrodos de base de carbono.

50 Un conjunto habitual de celdas de pila contempla un separador de celdas de membrana perm-iónica impermeable a los fluidos, electrodos idénticos de fieltro de carbono porosos y permeables a los fluidos en ambos lados del separador de membrana en contacto eléctrico con las respectivas placas posteriores eléctricamente conductoras de base de carbono, definiendo, junto con armazones no conductores (comúnmente realizados de plástico), respectivos compartimentos de flujo de la solución de electrolito positivo y de la solución de electrolito negativo, respectivamente.

60 La placa posterior conductora es, muy frecuentemente, un elemento separador de celdas según el enfoque arquitectónico común de una pila bipolar de una pluralidad de celdas en serie eléctrica entre los dos elementos extremos. Según un enfoque arquitectónico alternativo (Patente WO2004/079849), las placas posteriores conductoras de un conjunto de pila de múltiples celdas separan los compartimentos de flujo del mismo signo de una pluralidad de electrodos de dos caras intercalados, conectados eléctricamente en paralelo.

65 El transporte masivo hacia los electrodos debe estar asistido por un flujo forzado de las dos soluciones de electrolito a través de los respectivos compartimentos de electrodos porosos. Por supuesto, el bombeo de soluciones de

electrolito representa una "potencia pasiva" que reduce significativamente el rendimiento total de potencia de cada ciclo completo de almacenamiento de energía.

5 En general, los sistemas de almacenamiento de flujo redox debido a su peculiaridad de no vincular directamente la capacidad de almacenamiento al tamaño de los reactores electroquímicos, son ideales para grandes instalaciones de almacenamiento de operadores de redes eléctricas que deben gestionar una cuota cada vez mayor de fuentes discontinuas de energía renovable conectadas a la red, tales como los generadores de energía fotovoltaica y eólica.

10 No obstante, grandes niveles de potencia requieren inevitablemente una celda (es decir, área del electrodo proyectada) grande, estando limitada la densidad de corriente máxima de funcionamiento de las celdas por factores que afectan a la dinámica de la carga de los iones y a las reacciones de descarga en los electrodos y a la caída de tensión interna debida a la resistencia de la celda eléctrica, que tiende a aumentar rápidamente a densidades de corriente excesivamente altas.

15 El caudal forzado de las soluciones de electrolito aumenta cuando aumenta la densidad de corriente o cuando cae la tensión de celda para mejorar la dinámica de reacción en los electrodos, incrementando la irrigación de la masa porosa de los fieltros de carbono parcialmente comprimidos, aunque consumiendo más potencia (potencia pasiva).

20 Normalmente, la solución de electrolito entra en el compartimento de la celda a través de uno o más orificios de entrada distribuidos a lo largo de un lado de un armazón no conductor, en general, rectangular, o de una porción de armazón no conductor (plástico sin carga) de una placa posterior moldeada que tiene una porción central (área de la celda) realizada de un agregado conductor con carga de carbono, moldeable, y sale del compartimento de flujo a través de uno o más orificios de salida distribuidos a lo largo del lado opuesto del armazón no conductor. La circulación asistida por bomba fuerza a la solución a través del electrodo de fieltro de carbono permeable que llena
25 sustancialmente toda el área de la celda, con el fin de no dejar ninguna trayectoria de flujo de derivación no obstruida por el fieltro parcialmente comprimido.

30 Una compresión parcial del electrodo de fieltro entre el separador de celdas de membrana perm-iónica y la placa posterior eléctricamente conductora, aunque aumenta la caída de presión, sigue siendo necesaria para mantener un contacto eléctrico adecuado sobre toda el área de la celda que debería favorecer una sustancial equipotencialidad del electrodo de trabajo, a pesar de los intentos de proporcionar un buen contacto de otras maneras.

35 La incidencia de tantos requisitos contrapuestos y restricciones severas en la elección de conductores utilizables debidos a consideraciones de resistencia electroquímica y química, ha dejado al profesional luchando con la no homogeneidad intrínseca del fieltro comprimido en términos de permeabilidad (resistencia a la corriente de líquido) que, inevitablemente, crea trayectorias de flujo preferenciales a través de la masa de electrodos porosos que dejan porciones del electrodo "agotadas" sin iones reducibles (u oxidables), haciendo que otras porciones trabajen a una densidad de corriente proporcionalmente mayor y, por lo tanto, comiencen en sí mismas a quedarse sin iones, de una manera variable impredecible. El bombeo excesivo de las soluciones de electrolito, además de reducir
40 drásticamente la eficiencia energética, rara vez soluciona el problema y, en ciertas condiciones, incluso puede volverse ineficaz.

45 La drástica reducción de la densidad de corriente nominal máxima de las celdas puede reducir significativamente estos problemas, pero la mayor necesidad de área de celdas, que tiene un gran impacto en la inversión, puede hacer que la elección de un sistema de flujo redox sea ineficiente competitivamente.

50 La sobrecarga de la solución de electrolito negativo provoca la evolución de gas hidrógeno, la sobrecarga del electrolito positivo provoca la evolución de oxígeno, que es destructivo para el electrodo de fieltro de carbono, además, las membranas permiónicas utilizadas comúnmente derivan en un inevitable desequilibrio volumétrico e iónico de las soluciones que circulan de manera distinta, que requiere un reequilibrado periódico de los dos circuitos.

Se han propuesto muchos instrumentos para proporcionar información sobre las condiciones en que tienen lugar los procesos electroquímicos en los electrodos de fieltro de carbono, entre las que se puede mencionar:

55 a) tensión de funcionamiento de la celda individual (proporcionada a cables externos de sonda de tensión eléctrica, dedicados, que ponen en contacto cada placa conductora entre celdas, en caso de pilas de celdas bipolares), mediante voltímetros ordinarios o instrumentos equivalentes. Una práctica viable para prueba, pero difícilmente compatible en plantas comerciales porque tiene un riesgo asociado de corrosión y/o fugas con un cableado de este tipo;

60 b) corriente eléctrica a través de las celdas que funcionan en serie, mediante medidores de corriente ordinarios o instrumentos equivalentes;

65 c) tensión de circuito abierto de las celdas, habitualmente haciendo circular las dos soluciones de electrolito en una celda de medición;

d) estado de carga de las soluciones de electrolito, midiendo la diferencia de tensión entre un electrodo de sonda sumergido en la solución de electrolito y un electrodo de referencia sumergido en una solución de referencia en un estado de carga sustancialmente nulo, o mediante análisis colorimétrico de la solución de electrolito, o mediante mediciones de la conductividad eléctrica;

5 e) modificaciones del balance de masa de solvente y especies iónicas en las dos soluciones de electrolito distintas, mediante análisis químico.

10 Hasta ahora, incluso el despliegue más generoso de instrumentos sofisticados y técnicas de evaluación de parámetros eléctricos, químicos y electroquímicos que afectan a los procesos de carga y descarga que tienen lugar en las celdas no ha podido proporcionar información fiable para eliminar los riesgos asociados de fallos erráticos de una sola celda de una pila de múltiples celdas, ni observar caídas erráticas de la eficiencia global, a pesar de los aumentos deliberados de la velocidad de bombeo, más allá de cualquier límite de diseño, a través de los respectivos compartimentos de flujo de las celdas. Fenómenos estos que tienden a ocurrir cada vez más y empeoran desde el momento en que se pone en funcionamiento la pila de múltiples celdas.

15 Los sistemas operados comercialmente utilizan tradicionalmente conjuntos de pilas de celdas bipolares. Esto, normalmente, impide monitorizar las no uniformidades de las tensiones de celda o los caudales a través de los compartimentos de flujo de la celda individual que pueden ocurrir en cualquiera de las numerosas celdas en serie de una pila de celdas bipolares. Cualquier mal funcionamiento a nivel del electrodo de fieltro o de la membrana es apenas detectable y, con demasiada frecuencia, se debe a un fallo de toda la pila. El estado de carga de las soluciones de electrolito normalmente se monitoriza para toda la pila bipolar y con instrumentos relativamente complejos que apenas son desplegables a nivel de celda única.

25 CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

Después de una larga experiencia en el diseño y pruebas de sistemas de batería de flujo redox, los solicitantes percibieron que una noción derivada de las mediciones de los parámetros de proceso tal como se hace en los sistemas comerciales conocidos, la mayoría de los cuales proporcionan un valor generalmente "promediado" del parámetro relevante, de las condiciones en que tienen lugar los procesos electroquímicos en los electrodos de fieltro de carbono de cualquier celda específica de una pila de baterías puede ser, a menudo, cuestionable y, de este modo, puede propiciar fallos importantes.

35 La equipotencialidad de los electrodos de fieltro de carbono contactados a través de una placa posterior conductora o una placa entre celdas conductora en conjuntos de pilas generalmente de múltiples celdas, contra la superficie de la cual el fieltro está sujeto por compresión, la uniformidad del transporte masivo de especies iónicas reactivas del par redox utilizado, y la homogeneidad no ideal de la conductividad eléctrica y la permeabilidad por la solución de electrolito circulante bombeada a través de un lado perimetral al lado perimetral opuesto del área de la celda, hace que cualquiera de las nociones comúnmente reunidas sea bastante hipotética y a veces inútil.

40 Para estos problemas no resueltos que afectan a la práctica de los sistemas de almacenamiento de flujo redox, el solicitante ha encontrado una nueva arquitectura de pila de múltiples celdas monopolares e instrumentos que tienen características específicas que permiten al operador o controlador electrónico recopilar información crítica a dicha profundidad y mayor fiabilidad, para identificar inmediatamente cualquier celda en "estado de tolerancia" y eventualmente excluirla del sistema y, posiblemente, sustituirla por una pila de celdas monopolares de repuesto.

45 En una realización preferente, el sistema tiene un diseño eléctrico clásico de celda monopolar, sustancialmente basado en la conexión de una pluralidad de pilas de celdas monopolares de múltiples electrodos en serie entre dos terminales de CC comunes del sistema de múltiples celdas; los electrodos positivos y los electrodos negativos de cada pila de celdas monopolares de múltiples electrodos estando conectados en común respectivamente a carriles de CC externos positivos y negativos que están conectados en serie eléctrica a los terminales de CC del sistema de almacenamiento.

50 Preferentemente, cada una de dichas pilas de celdas monopolares tiene una estructura de filtro-prensa que comprende un número de placas posteriores de electrodos positivo y negativo intercaladas, de electrodos de fieltro de carbono de la celda monopolar comprimidos en ambos lados de la respectiva placa posterior eléctricamente conductora, de distribución de corriente al fieltro, excepto las dos placas extremas de la pila, que distribuyen la corriente solo a un electrodo de fieltro. Cada placa posterior tiene una porción de vástago o patilla de conexión eléctrica que sobresale de los compartimentos de flujo, que está conectada al carril de CC externo respectivo.

55 A diferencia de la configuración tradicional de la pila de celdas bipolares, en la que la tensión a través de cualquier celda elemental puede aumentar, por causas accidentales, tanto como para superar fácilmente el límite (por ejemplo, para un sistema de flujo redox de vanadio, aproximadamente 1,6 V) más allá del cual la electrólisis del agua puede comenzar a ser prevalente con una evolución de oxígeno destructiva del electrodo y un riesgo potencial de acumulación de hidrógeno y de oxígeno en los dos circuitos de soluciones de electrolito, con la configuración de pila de celdas monopolares esto se previene de manera efectiva. La corriente eléctrica se divide entre las cinco

celdas elementales de cada una de las cinco pilas de celdas monopares conectadas en serie, mientras que la tensión de celda se mantiene constante para las cinco celdas elementales de una pila, y es fácilmente monitorizable mediante instrumentos externos.

5 Una membrana perm-iónica impermeable a los fluidos interpuesta entre dos electrodos de fieltro de signo opuesto separa un compartimento de flujo de una solución de electrolito de un signo de un compartimento de flujo de una solución de electrolito del signo opuesto, que circula hacia y desde un depósito de almacenamiento respectivo a través de boquillas de entrada y boquillas de salida conectadas hidráulicamente a respectivas líneas de distribución de las dos soluciones de electrolito a la pluralidad de pilas de celdas monopares de múltiples electrodos y múltiples compartimentos.

10 Un medidor de flujo en la entrada o salida de cada una de las dos soluciones de electrolito proporciona una medida del caudal a través de cada pila de celdas monopares con múltiples electrodos y múltiples compartimentos, y al monitorizar el grado de corrección de la división de corriente eléctrica entre las placas posteriores de electrodos conectadas individualmente de la pila, se obtiene una información recopilada indirectamente sobre la suficiencia del flujo de solución de electrolito a través de cada celda. Minúsculos electrodos de sonda de características similares a las de los electrodos de celda sumergidos en la solución de electrolito positivo circulante y en la solución de electrolito negativo circulante, respectivamente, en una entrada o salida o, preferentemente, tanto en la entrada como en la salida de cada pila de celdas monopares de múltiples electrodos y múltiples compartimentos, o de cada compartimento de flujo de la misma, proporcionan una medida de la tensión de celda de circuito abierto (OCV, Open Circuit Cell Voltage). Aunque, cada electrodo de sonda, si se acopla individualmente con un electrodo de referencia estándar (hidrógeno) humedecido por la misma solución de electrolito circulante, proporciona una medida directa del estado de carga de la solución de electrolito, el estado de carga puede ser evaluado indirectamente sin despliegue de electrodos de referencia estándar (hidrógeno) comparativamente caros.

15 Las diferencias de tensión medidas entre la tensión de circuito abierto (OCV) y la tensión total de las celdas (TCV, Total Cell voltage) medidas en las conexiones al carril de CC proporcionan una medida del efecto total de los factores de irreversibilidad de los procesos electroquímicos que tienen lugar en cada una de las dos soluciones de electrolito, durante una fase de carga y durante una descarga a una carga de corriente respectiva.

20 Según una realización de monitorización mejorada, medios de detección de corriente simples, desplegados externamente, acoplados al vástago o patilla de conexión eléctrica de cada placa posterior de distribución de corriente a un electrodo o electrodos de fieltro respectivos, proporcionan una medida de la corriente que fluye a través del único electrodo de fieltro o hacia los dos electrodos de fieltro acoplados a la misma placa posterior de cada celda monopolar de múltiples electrodos. Cualquier discrepancia de la corriente que fluye a través de cualquier placa posterior de distribución de corriente a los respectivos electrodos de fieltro con respecto al valor esperado, correspondiente a la corriente total que fluye a través de todas las pilas de celdas monopares de múltiples electrodos en serie, dividida por el número de celdas elementales (equivalente al número total de placas posteriores menos una) y multiplicada por dos para las placas posteriores intercaladas en placas posteriores similares de signo opuesto, puede ser detectada y monitorizada para, finalmente, aislar la pila de celdas monopares respecto del sistema de múltiples pilas, y reemplazarla permitiendo la operación de una pila de celdas monopares de reserva.

25 Una vez aislada eléctrica e hidráulicamente del sistema, cualquier pila individual de celdas monopares que pueda haber manifestado un mal funcionamiento, puede ser desmontada y comprobadas las causas implicadas en el mal funcionamiento, cualquier obstrucción puede ser remediada, o un electrodo de fieltro desgastado o aplastado y/o una membrana perm-iónica envejecida pueden ser reemplazados. La pila de celdas monopares de múltiples electrodos restaurada puede volver a ser desplegada en el sistema o ser mantenida como una celda de reserva lista para reemplazar a cualquier otra celda que, con el tiempo, pueda desarrollar problemas.

30 Además, la presencia de electrodos de sonda en la entrada y la salida de ambas soluciones de electrolito de una celda o pila de celdas y la capacidad de medir la diferencia de tensión entre los electrodos de sonda en la entrada y la salida de la celda o de la pila de celdas, permite monitorizar si cada pila individual de celdas monopares funciona en la región de linealidad de la característica de tensión-estado de carga, tanto durante la carga como durante la descarga.

35 La invención del solicitante está claramente definida en las reivindicaciones adjuntas, cuyo contenido está destinado a formar parte de esta memoria descriptiva y está incorporado en el presente documento por expresa referencia.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

40 La **figura 1A** es un esquema eléctrico relativo a un sistema de pilas de múltiples celdas bipares de flujo redox compuesto, por ejemplo, por cinco pilas de celdas bipares distintas, conectadas en serie a terminales positivo y negativo, según una configuración de planta tradicional.

45 La **figura 1B** es un esquema eléctrico, a modo de ejemplo, en relación con un sistema de pila de múltiples celdas monopares de flujo redox de esta invención, comparable, en términos de potencia instalada, a la planta de la figura

1A, que comprende cinco pilas de celdas monopolares de múltiples compartimentos, distintas, conectadas en serie a terminales positivo y negativo.

5 La **figura 2** es una vista esquemática de despiece, tridimensional, básica, de una pila de celdas de múltiples compartimentos, a modo de ejemplo que, por brevedad de la ilustración, comprende solo tres membranas perm-iónicas (es decir, celdas elementales) en lugar de cinco, como sería el caso para cada pila de celdas monopolares del esquema eléctrico, a modo de ejemplo, de la figura 1.

10 La **figura 3** es un detalle ampliado de una porción de cabecera de la figura 2.

La **figura 4** muestra una posible ubicación de un electrodo de sonda y de un electrodo de referencia de hidrógeno en conductos de entrada o salida de las soluciones de electrolito positivo y negativo, respectivamente, en un armazón de la cabecera de pila de cada pila de celdas monopolares de múltiples compartimentos de un sistema de múltiples celdas monopolares de esta invención.

15 La **figura 5** es una representación esquemática de una sola celda y de las magnitudes de tensión eléctrica que se monitorizan, según esta invención.

20 La **figura 6** es un esquema que muestra cómo se puede monitorizar el funcionamiento seguro en la región de linealidad de la característica de tensión-estado de carga, según esta invención.

La **figura 7** muestra un detector simple de flujo que puede ser desplegado en los tubos de flujo de entrada o salida de cada pila de celdas monopolares de múltiples compartimentos de un sistema de múltiples celdas monopolares de esta invención.

25 La **figura 8** es una vista, en sección transversal, de la pila de celdas apretadas mediante de "filtro-prensa" de la figura 2, que muestra los orificios de distribución de solución de electrolito positivo, dentro y fuera de los compartimentos de flujo de un electrodo positivo respectivo de las tres celdas elementales.

30 La **figura 9** es una vista, en sección transversal, de la pila de tres celdas apretadas mediante "filtro-prensa" de la figura 2, que muestra los orificios de distribución de solución de electrolito negativo, dentro y fuera de los compartimentos de flujo de un electrodo negativo respectivo de las tres celdas elementales.

35 Las **figuras 10, 11 y 12** son diagramas de potencial electroquímico que ejemplifican las cantidades medidas y cómo se pueden establecer umbrales límite relevantes para una intervención puntual de un controlador de proceso.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES, A MODO DE EJEMPLO, MOSTRADAS EN LOS DIBUJOS

40 A diferencia de la considerable ceguera del operador de una configuración tradicional de planta de pilas de celdas bipolares mostrada en **la figura 1A**, para detectar en cuál de las cinco pilas cualquiera de las cinco celdas bipolares en serie puede estar funcionando mal, con el riesgo de que se produzca un daño destructivo y que, finalmente, conduzca a un tiempo de inactividad de la planta para llevar a cabo investigaciones en cada pila aislada, la arquitectura de pila de múltiples celdas monopolares de esta invención mostrada en **la figura 1B** permite una monitorización realmente profunda de las condiciones de funcionamiento del necesariamente grande número de pilas y de celdas elementales que requiere un sistema de batería de flujo redox.

50 La **figura 1B** es un esquema eléctrico en relación con un sistema de pila de múltiples celdas monopolares de flujo redox de esta invención que, de una manera puramente a modo de ejemplo (con clasificaciones eléctricas idénticas a las de la configuración tradicional de la **figura 1A**) comprende cinco distintas pilas de celdas monopolares de múltiples compartimentos, conectadas en serie a un terminal positivo y a uno negativo.

55 Tal como se indica simbólicamente, la disposición hace posible monitorizar la tensión de funcionamiento (V_1, V_2, \dots, V_5) de las cinco pilas de celdas monopolares distintas en serie eléctrica. Adicionalmente, además de la corriente que fluye, a modo de ejemplo a 400 A, a través de las cinco pilas de celdas monopolares de múltiples compartimentos, en serie, medios comunes de detección de corriente, cs (current sense), acoplados a los vástagos externos de conexión eléctrica de cada placa posterior eléctricamente conductora de distribución de corriente eléctrica a los electrodos de fieltro de las cinco celdas elementales de cada pila de celdas monopolares de múltiples compartimentos, proporcionan información crucial sobre la uniformidad de la división de la corriente entre las cinco celdas elementales de la pila. La porción de cola o de vástago de conexión de la placa posterior conductora
60 constituye una resistencia apropiada de detección de corriente, en la que monitorizar una caída de tensión proporcional a la corriente transportada hacia o desde el respectivo carril de CC externo.

65 La **figura 2** es una vista esquemática, de despiece, tridimensional, de una pila de celdas de múltiples compartimentos a modo de ejemplo que, por brevedad de la ilustración, comprende solo tres membranas perm-iónicas (es decir, celdas elementales) en lugar de cinco, como sería el caso para cada pila de celdas monopolares del esquema eléctrico a modo de ejemplo de la **figura 1B**. La **figura 3** es un detalle ampliado de una parte de

cabecera de la **figura 2**.

La placa posterior conductora 1 debe tener una sección transversal de transporte de corriente eléctrica y una conductividad adecuada para garantizar la equipotencialidad de la distribución o recolección de la corriente CC hacia y desde el electrodo de fieltro de carbono 2 permeable a los fluidos porosos, presionado contra la superficie conductora de la placa posterior 1. Por lo tanto, para la realización de la celda monopolar considerada, la placa posterior de base de carbono puede tener, tal como se muestra, un núcleo metálico 1m, completamente hundido dentro de un cuerpo moldeado 1a de un agregado eléctricamente conductor de polvo de carbono y/o grafito y de un aglomerante de resina. El núcleo metálico 1m sobresale del cuerpo moldeado 1a solo en un determinado tramo al final del saliente de patilla (bien fuera de los compartimentos de flujo y, por lo tanto, no afectado por las soluciones de electrolito normalmente ácidas) para establecer un buen contacto con un carril de CC (no mostrado en el dibujo). A lo largo de la delgada extensión desnuda del núcleo metálico del agregado moldeado de carbono y resina, puede haber cables conductores soldados, lo suficientemente separados en la dirección del flujo de corriente, en los que medir la caída de tensión.

Una junta de estanqueidad hidráulica alrededor del perímetro de cada compartimento de flujo de la arquitectura de pila de múltiples celdas de "filtro-prensa" de la realización considerada, es proporcionada mediante juntas tóricas opuestas que presionan sobre el separador de membrana perm-iónica impermeable a los fluidos de los dos compartimentos de flujo de cada celda. En la vista detallada de la figura 3, se puede observar la ranura 3g adaptada para recibir la respectiva junta tórica.

Un segmento 3s del frente del armazón acanalado (mostrado en la vista de detalle de la **figura 3**) está pegado sobre la porción interna del saliente de patilla 1t y un acabado de relleno restaura la continuidad de la ranura de la junta tórica alrededor de todo el perímetro del compartimento de flujo.

En la realización mostrada, la placa posterior 1 encaja perfectamente en el interior de un armazón de contorneado 3 (3t), que puede ser de plástico moldeado no conductor, considerando el hecho de que no se requiere una junta de estanqueidad hidráulica entre los compartimentos de flujo homólogos (del mismo signo) en las caras opuestas de la placa posterior. Clavijas de fijación 1p y cavidades cooperativas 1s en los flancos internos del armazón colocan y mantienen la placa posterior en su sitio. En la práctica, en una disposición monopolar de pilas de múltiples celdas, la placa posterior conductora 1 conectada externamente tiene la función de un distribuidor o colector de corriente hacia y desde los electrodos homólogos de fieltro de carbono 2 que están en contacto sobre sus caras opuestas.

El conducto interno de la solución de electrolito que fluye a través de los compartimentos de electrodos homólogos (mismo signo) en los dos lados de la placa posterior 1 se puede observar en la vista detallada de la figura 3. El electrolito almacenado en un depósito es bombeado a través de un conducto y fluye de retorno al depósito a través del otro conducto, en el dibujo, los conductos internos 4entrada y 4salida, respectivamente, que habitualmente se extienden por todo el conjunto de la pila de múltiples celdas, atravesando la secuencia de armazones de plástico, siendo proporcionada la junta de estanqueidad hidráulica mediante juntas tóricas sujetas en ranuras circulares 4s.

Unos agujeros transversales 4h, perforados en el armazón de plástico, proporcionan orificios de entrada y orificios de salida, respectivamente, hacia y desde los compartimentos de flujo sobre los dos lados de la placa posterior 1. Los agujeros de orificio conectan hidráulicamente los conductos internos, 4entrada y 4salida pertenecientes a la solución de electrolito negativo o positivo del compartimento considerado de flujo de dos electrodos de una celda monopolar (por ejemplo, el primer compartimento de flujo de la pila de tres celdas de las **figuras 2, 8 y 9**), a un respectivo espacio de flujo de colector 4mentrada (y 4msalida no visible en la **figura 3**) que se extiende a lo largo de todo el lado interior del armazón, en general, rectangular.

Prácticamente la solución de electrolito circulante que entra en la celda encuentra un espacio, 4mentrada, en el que se distribuye (colector de entrada) a lo largo de un lado de la placa posterior 1 rectangular y el líquido circulante encuentra un espacio similar en el que se acumula (colector de salida) en el lado opuesto de la placa posterior 1 rectangular, en su salida de la celda a través de los agujeros del orificio de salida 4h y del conducto de salida 4salida.

Los agujeros pasantes ct en el armazón son para pernos de montaje previo de los elementos que componen una sola celda, y los orificios pasantes st son para el paso de varillas tensoras que presionan entre sí los montajes previos para formar la pila completa de múltiples celdas.

La **figura 4** muestra una posible ubicación de un electrodo de sonda y, opcionalmente, tal como se muestra en la realización considerada, también de un electrodo de referencia de hidrógeno (u otra referencia equivalente, tal como un electrodo Ag/AgCl o calomel) en los conductos de salida (alternativamente en los conductos de entrada, o incluso en ambos) de las soluciones de electrolito positivo y negativo, respectivamente, en el armazón de la cabecera de la pila respectiva de cada pila de celdas monopolar de múltiples compartimentos de un sistema de múltiples celdas monopolar. Según una característica importante del sistema de esta invención, los dos electrodos de sonda de los dos pares de medición, reconocibles por su tonalidad más oscura, tienen una capa superficial permeable al fluido, humedecida, realizada de carbono activado, por ejemplo, de las mismas fibras de carbono de los electrodos 2 de

celdas de fieltro de carbono activado, unida a un conductor de núcleo de base de carbono, conductor (es decir, la parte de cola o de vástago de conexión del electrodo de sonda), o de otro material de electrodo de base de carbono.

5 La diferencia de tensión entre los dos electrodos de sonda proporciona una medida de la tensión de circuito abierto, OCV, de la pila individual de celdas monopolares de múltiples compartimentos. Además, como quedará claro en la siguiente descripción, la presencia de solo los electrodos de sonda y la capacidad de medir la diferencia de tensión entre un electrodo de sonda en la salida (alternativamente en la entrada, o incluso en ambas) de una solución de electrolito respectiva de un primer signo y los múltiples electrodos de la pila de celdas monopolares de signo opuesto, además de proporcionar una evaluación indirecta aunque fiable del estado de carga de las dos soluciones de electrolito, permite obtener información útil sobre el rendimiento de los electrodos 2 de fieltro y de los separadores de membrana perm-iónica 5 de la pila individual de celdas monopolares de múltiples compartimentos.

15 Por supuesto, si junto con los electrodos de sonda de fibras de carbono activado se despliegan, asimismo, electrodos de referencia de hidrógeno o equivalente, reconocibles por su tonalidad más clara, en los conductos de cabecera de una pila individual de celdas monopolares, el estado de carga de cada solución de electrolito se mide, en términos absolutos (directos), mediante la diferencia de tensión entre el electrodo de sonda y el electrodo de referencia humedecido por la misma solución de electrolito. Dichas múltiples mediciones directas del estado de carga mediante la introducción de electrodos de referencia son opciones posibles si bien, según una característica importante del nuevo sistema, se puede recopilar una información sustancialmente equivalente en términos relativos (indirectos) sin desplegar los numerosos electrodos de referencia que serían necesarios (al menos dos para cada pila de celdas monopolares).

20 La **figura 5** representa simbólicamente una pila individual de celdas monopolares de múltiples compartimentos y muestra las magnitudes de la tensión eléctrica que son monitorizadas, según esta invención.

25 La diferencia entre pV y OCV representa la caída de tensión en la membrana más la resistencia y la sobretensión en el electrodo atravesado (recorrido) por la solución de electrolito positivo (en otras palabras, el efecto de los factores de irreversibilidad relacionados con la semi-celda catódica, durante una fase de carga, y con la semi-celda anódica, durante una fase de descarga); mientras que la diferencia entre nV y OCV representa la caída de tensión a través de la membrana más la resistencia y la sobretensión en el electrodo atravesado por la solución de electrolito negativo (en otras palabras, el efecto de los factores de irreversibilidad relacionados con la semi-celda anódica, durante una fase de carga, y con la semi-celda catódica, durante una fase de descarga).

30 Por lo tanto, la capacidad para medir las magnitudes de pV y nV en virtud del despliegue de los electrodos de sonda respectivos, hace posible distinguir si existe un problema con los electrodos de un signo o el otro.

35 Además, la diferencia entre la tensión total de las celdas TCV de la pila individual de celdas monopolares y su tensión de celda abierta OCV proporciona una medida global de la irreversibilidad del proceso de carga y del proceso de descarga (a la carga de corriente respectiva) de la pila individual.

40 Utilizando, tal como en la figura 5, una representación simbólica de una pila individual de celdas monopolares de múltiples compartimentos, la figura 6 muestra cómo el funcionamiento seguro de cada pila individual de celdas monopolares, en la región de linealidad de la característica de tensión-estado de carga, se puede monitorizar según esta invención mediante el despliegue de electrodos de sonda tanto en las entradas como en las salidas de una pila de celdas elementales o de celdas monopolares en funcionamiento.

45 Si, durante una fase de carga, la pila de celdas monopolares de múltiples compartimentos está funcionando en la región de linealidad de la característica de tensión-estado de carga, las diferencias de tensión, ΔV^- y ΔV^+ , entre los electrodos de sonda humedecidos por la misma solución de electrolito en la entrada y en la salida, respectivamente, es proporcional a la carga e inversamente proporcional al caudal de electrolito. A corriente y flujo constantes, estas diferencias de tensión (ΔV^- y ΔV^+) permanecen constantes siempre que la celda siga funcionando en la región de linealidad de la característica de tensión-estado de carga.

50 Si estas diferencias de tensión comienzan a ser cada vez más altas en las soluciones de electrolito negativo y positivo que fluyen a través de los compartimentos de celda respectivos, esto significa que ambas soluciones de electrolito están siendo sobrecargadas, aunque su estado de carga permanezca equilibrado.

55 De manera diferente, si solo la diferencia de tensión en una sola solución de electrolito comienza a aumentar rápidamente mientras la diferencia de tensión en la otra solución de electrolito permanece bastante constante o aumenta a una velocidad comparablemente baja, esto significa que las dos soluciones de electrolito no están equilibradas, y la que genera un rápido aumento de la diferencia de tensión tiene un estado de carga más alto que la otra. Cuando esto ocurre (y normalmente ocurre con la solución de electrolito positivo) y la diferencia de tensión ΔV^+ es cada vez más alta al mismo caudal, esto es una clara indicación de que la solución de electrolito positivo ha alcanzado el estado límite de carga. Esto requiere que los dos electrolitos se reequilibren o se suspenda la fase de carga.

- Comúnmente, el reequilibrado de las soluciones de electrolito es una operación simple que requiere una pequeña celda de membrana con un electrodo de titanio recubierto con óxidos mixtos de Ta-Ir, adecuada para la evolución de oxígeno (que muestra una sobretensión bastante baja de descarga de iones OH⁻). De este modo, al fluir a través del compartimento de un electrodo con polarización negativa de la celda de membrana, la solución de electrolito cargada positivamente sufre una reducción. De hecho, el desequilibrio está causado, en general, por la evolución parásita de hidrógeno en los electrodos negativos o por la oxidación del electrolito negativo debido al aire con el que puede entrar en contacto dentro del depósito de almacenamiento. Por lo tanto, el reequilibrado se realiza, normalmente, exclusivamente en la solución de electrolito cargada positivamente, reduciéndola al pasar una pequeña fracción del electrolito positivo en el compartimento del electrodo negativo de una celda de membrana relativamente pequeña separada del compartimento del electrodo positivo por una membrana de intercambio catiónico (por ejemplo, Nafion®, un nombre comercial registrado comercializado por E.I. Du Pont de Nemours), en el que la solución de electrolito puede ser solo agua, de tal manera que se desarrolla oxígeno sobre el electrodo de titanio positivo debido a un proceso de electrólisis del agua.
- El hecho de que cada compartimento de flujo de una pila de celdas monopolares esté conectado hidráulicamente a las respectivas tuberías de circulación de soluciones de electrolito, un simple detector de flujo tal como el representado esquemáticamente en la **figura 7** puede ser desplegado en tuberías de flujo de entrada o salida de cada compartimento o, como en el ejemplo considerado de la estructura de la pila mostrada en los dibujos, de cada pila de celdas monopolares del sistema de almacenamiento de esta invención. La monitorización de la corrección del flujo de ambas soluciones de electrolito a través de cada pila de celdas con múltiples compartimentos proporciona otra información importante para evitar que no sean verificadas condiciones destructivas. Incluso si se despliegan detectores de flujo para una pila completa de celdas monopolares de múltiples compartimentos, una monitorización indirecta de la corrección del flujo a través de cada compartimento individual es recogida monitorizando la carga de corriente en la porción respectiva de vástago o patilla de cada placa posterior conductora para detectar cualquier desequilibrio de la división de la carga total de corriente entre las cinco celdas elementales de cada pila de celdas monopolares de la realización mostrada, cuyas posibles causas también podrían ser asimismo una obstrucción o cualquier reducción de flujo en uno de los compartimentos de flujo de la pila (además de un posible fallo de un electrodo o una membrana perm-iónica degradada relacionada con las celdas elementales que lo sufren).
- La **figura 8** es una vista, en sección transversal, de la pila de celdas apretadas de “filtro-prensa” de la figura 2, que muestra los orificios de distribución de solución de electrolito positivo, dentro y fuera de los compartimentos de flujo del electrodo positivo de las tres celdas elementales.
- La **figura 9** es una vista, en sección transversal, de la pila de tres celdas apretadas de “filtro-prensa” de la figura 2, que muestra los orificios de distribución de solución de electrolito negativo, dentro y fuera de uno respectivo de los compartimentos de flujo del electrodo negativo de las tres celdas elementales.
- Teniendo en cuenta, como ejemplo, un sistema de batería de flujo redox de todo vanadio, una representación gráfica del estado de carga de las soluciones de electrolito negativo y positivo que contienen las mismas molaridades de vanadio disuelto (normalmente en una solución de ácido sulfúrico), en las tres regiones definidas por los diferentes estados iónicos del vanadio, se muestra en la figura 10, y las tensiones correspondientes están referidas a una referencia de hidrógeno estándar.
- La **figura 11** reproduce el gráfico de la **figura 10** con las indicaciones de las distintas contribuciones a la tensión total de las celdas TCV cuando funciona a una determinada carga de corriente, durante una fase de carga en un estado de carga (SOC) de aproximadamente el 70 %. Las tensiones monitorizadas, según esta invención, se identifican en el gráfico junto con las indicaciones de los efectos de los factores de irreversibilidad de los procesos de semi-celda: en los electrodos negativos y en los electrodos positivos de una pila de celdas monopolares.
- El POS-IRR representa la penalización de la tensión debida a efectos resistivos en la membrana, la resistencia óhmica en el electrodo positivo (previsto, en el presente documento, como la combinación de resistencias de la parte de cola o de vástago de conexión y la placa posterior, la resistencia de contacto y la resistencia efectiva de la capa conductora de fieltro de carbono) y de la sobretensión electroquímica de oxidación del vanadio disuelto en el electrodo positivo (es decir, la irreversibilidad del lado positivo del proceso de carga). De manera similar, NEG-IRR representa la penalización de la tensión debida a los efectos resistivos en la membrana, la resistencia óhmica en el electrodo negativo (previsto, en el presente documento, como la combinación de resistencias de la porción de conexión o cola y la placa posterior, la resistencia de contacto y la resistencia efectiva de la capa conductora de fieltro de carbono) y de la sobretensión electroquímica de reducción de vanadio disuelto en el electrodo negativo (es decir, la irreversibilidad del lado negativo del proceso de carga).
- La **figura 12** reproduce el gráfico de la **figura 10** con las indicaciones de las distintas contribuciones a la tensión total de las celdas TCV cuando funciona a una determinada carga de corriente, durante una fase de descarga en un estado de carga (SOC) de aproximadamente el 70 %. Las tensiones monitorizadas, según esta invención, se identifican en el gráfico junto con las indicaciones de los efectos de los factores de irreversibilidad de los procesos de semi-celda: en los electrodos negativos y en los electrodos positivos de una pila de celdas monopolares.

5 El POS-IRR representa la penalización de tensión debida a los efectos resistivos en la membrana, la resistencia óhmica en el electrodo positivo (previsto aquí como la combinación de resistencias de la parte de cola o de vástago de conexión y la placa posterior, la resistencia de contacto y la resistencia efectiva de la capa conductora de fieltro de carbono) y de la sobretensión electroquímica de reducción de vanadio disuelto en el electrodo positivo (es decir, la irreversibilidad del lado positivo del proceso de descarga). De manera similar, NEG-IRR representa la penalización de tensión debida a los efectos resistivos en la membrana, a la resistencia óhmica en el electrodo negativo (previsto aquí como la combinación de resistencias de la porción del vástago de conexión y la placa posterior, la resistencia de contacto y la resistencia efectiva de la capa conductora de fieltro de carbono) y de la sobretensión electroquímica de oxidación del vanadio disuelto en el electrodo negativo (es decir, irreversibilidad del lado negativo del proceso de descarga).

10 Tal como será inmediatamente evidente para el lector experto, la indicación de la correspondencia de los parámetros del proceso y las condiciones de funcionamiento en tiempo real de las celdas del sistema de batería de flujo redox con las cantidades monitorizadas instrumentalmente según esta invención, tal como también se representa gráficamente en la **figura 11** para una fase de carga y en la **figura 12** para una fase de descarga, enseña, asimismo, de manera clara y no ambigua, los algoritmos de control que pueden ser implementados en consecuencia según el método mejorado de controlar dicho sistema de almacenamiento de energía, mediante el establecimiento de valores umbral apropiados para las diversas cantidades monitorizadas o los algoritmos con los que ciertos umbrales pueden ser establecidos de manera adaptativa en función de otros parámetros, tales como la carga de corriente, durante la carga o la descarga, y la temperatura.

15 Interruptores en las conexiones eléctricas externas a los carriles de CC, válvulas de solenoide en las tuberías de derivación a las pilas de celdas monopolares individuales y resistencias de derivación conmutadas para descargar los volúmenes de soluciones de electrolito contenidos en los compartimentos de flujo de las pilas de celdas desconectadas, controladas por un controlador central de planta, permiten aislar eléctricamente una pila de celdas monopolares que puede estar manifestando condiciones de funcionamiento inadecuadas, así como la conexión y el acoplamiento, en una pila de celdas monopolares de repuesto, de varias pilas de celdas monopolares de reserva redundantes. Además de proporcionar una sustitución fácil y fiable (incluso totalmente automática) de una pila de celdas que falla, la redundancia puede permitir la optimización adaptativa de los procesos de carga y descarga en función de la carga de corriente.

20 Las realizaciones descritas anteriormente pueden ser combinadas para proporcionar realizaciones adicionales. Estos y otros cambios pueden ser realizados a las realizaciones a la luz de la descripción detallada anteriormente. En general, en las siguientes reivindicaciones, los términos utilizados no deben ser interpretados para limitar las reivindicaciones a las realizaciones específicas dadas a conocer en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, pero se debe considerar que incluyen todas las posibles realizaciones junto con el alcance completo de equivalentes habilitados por dichas reivindicaciones. En consecuencia, las reivindicaciones no están limitadas por la invención.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de batería de flujo redox para el almacenamiento de energía, que comprende distintos circuitos de solución de electrolito positivo y negativo de circulación forzada de las soluciones de electrolito hacia y desde un depósito de almacenamiento a través de respectivos compartimentos de flujo que alojan, respectivamente, un electrodo de fieltro positivo (2) y un electrodo de fieltro negativo (2), separados por una membrana perm-iónica impermeable a los fluidos (5), de una pluralidad de pilas de celdas monopolaes conectadas eléctricamente en serie entre terminales de CC positivo y negativo, teniendo cada pila de celdas monopolaes o cada celda elemental de las mismas boquillas de entrada (4entrada) y boquillas de salida (4salida) conectadas hidráulicamente a líneas de distribución respectivas de las dos soluciones de electrolito, comprendiendo cada pila de celdas monopolaes un número de placas posteriores (1) de electrodo positivo intercaladas con placas posteriores (1) de electrodo negativo, cada una con una parte de cola o de vástago de conexión eléctrica (1t) que sobresale del respectivo compartimento de flujo, conectada a un carril de CC externo respectivo, montadas para constituir una pila de celdas monopolaes con múltiples compartimentos y múltiples electrodos, **caracterizado por que** el sistema comprende
- 5 10 15 20 25
- electrodos de sonda de características similares a las de los electrodos de celda, sumergidos en cada una de las dos soluciones de electrolito circulantes, en una entrada y/o salida respectivas de una pila de celdas monopolaes o de una celda elemental de la misma, para medir la tensión de circuito abierto (OCV) de la celda en funcionamiento; instrumentos de medición externos de la tensión total de las celdas (TCV) de dicha pila de celdas monopolaes; instrumentos de medición externos de las dos diferencias de tensión (pV, nV) entre un electrodo de sonda sumergido en la solución de electrolito negativo circulante y las placas posteriores (1) positivas de dicha pila de celdas monopolaes, y entre un electrodo de sonda sumergido en la solución de electrolito positivo circulante y las placas posteriores (1) negativas de dicha pila de celdas monopolaes, respectivamente; instrumentos de medición externos de las diferencias entre dicha tensión de trabajo (TCV) y dichas dos diferencias de tensión (pV, nV), respectivamente;
- medios de procesamiento de datos de dichas cantidades medidas y diferencias de tensión adaptadas para señalar la superación anómala de umbrales críticos en cualquiera de dichas pilas de celdas monopolaes.
2. Sistema de batería de flujo redox, según la reivindicación 1, en el que los electrodos de sonda están sumergidos en cada una de las dos soluciones de electrolito circulantes tanto en la entrada como en la salida hacia y desde compartimentos de flujo respectivos de una pila de celdas monopolaes o de cada celda elemental de las mismas;
- 30
- instrumentos de medición externos de las diferencias de tensión entre los electrodos de sonda humedecidos por la misma solución de electrolito en la entrada y la salida, respectivamente, para ser introducidos adicionalmente en dichos medios de procesamiento de datos.
3. Sistema de batería de flujo redox, según la reivindicación 1, que comprende además medios de detección de corriente en dicha parte de cola o de vástago de conexión (1t) de cada placa posterior conductora (1), adaptados para monitorizar la corriente que fluye en cada electrodo de celda de una pila de celdas monopolaes, para ser adicionalmente introducidas estas mediciones de corriente.
- 35
4. Sistema de batería de flujo redox, según la reivindicación 1, que comprende, además, detectores de flujo a través de los compartimentos de flujo respectivos de las dos soluciones de electrolito distintas, cuyo estado debe ser introducido adicionalmente en dichos medios de procesamiento de datos.
- 40
5. Sistema de batería de flujo redox, según la reivindicación 1, que comprende, además, una celda electrolítica dedicada, para reequilibrar periódicamente el estado de carga de la solución de electrolito positivo con respecto al estado de carga de la solución de electrolito negativo, cuando lo señalan dichos medios de procesamiento de datos, que tienen un ánodo adaptado para soportar la evolución de oxígeno y un cátodo de características similares a las celdas del sistema, separados por una membrana de intercambio catiónico impermeable a los fluidos, y medios de desviación de flujo adaptados para hacer fluir una fracción de la corriente circulante de solución de electrolito positivo a través del compartimento anódico de la celda electrolítica, para reducir la solución de electrolito positivo excesivamente cargada.
- 45 50
6. Método para controlar el funcionamiento de un sistema de batería de flujo redox para almacenamiento de energía, que comprende circuitos distintos de solución de electrolito positivo y negativo de circulación forzada de las soluciones de electrolito hacia y desde un depósito de almacenamiento a través de respectivos compartimentos de flujo que alojan, respectivamente, un electrodo de fieltro positivo (2) y un electrodo de fieltro negativo (2) separados por una membrana perm-iónica (5) impermeable a los fluidos, de una pluralidad de pilas de celdas monopolaes conectadas eléctricamente en serie entre terminales de CC positivo y negativo, teniendo cada pila de celdas monopolaes o cada celda elemental de las mismas boquillas de entrada (4entrada) y boquillas de salida (4salida) conectadas hidráulicamente a respectivas líneas de distribución de las dos soluciones de electrolito, comprendiendo cada pila de celdas monopolaes varias placas posteriores (1) de electrodo positivo intercaladas con placas posteriores (1) de electrodo negativo, cada una con una parte de cola o de vástago de conexión eléctrica (1t) que sobresale del respectivo compartimento de flujo, conectada a un carril de CC externo respectivo, montadas para constituir una pila de celdas monopolaes de múltiples compartimentos y múltiples electrodos, que comprende las etapas de
- 55 60 65
- medir la tensión de circuito abierto (OCV) de una celda que funciona en electrodos de sonda de características

similares a las de los electrodos de celda, sumergidos en cada una de las dos soluciones de electrolito circulantes, en una entrada y/o salida respectivas de una pila de celdas monopolares o de una celda elemental de la misma; medir la tensión total de las celdas (TCV) de una pila de celdas monopolares en funcionamiento; medir las dos diferencias de tensión (pV, nV) entre un electrodo de sonda sumergido en la solución de electrolito negativo circulante y las placas posteriores positivas de una pila de celdas monopolares, y entre un electrodo de sonda sumergido en la solución de electrolito positivo circulante y las placas posteriores negativas de la pila de celdas monopolares, respectivamente; medir las diferencias entre dicha tensión de trabajo (TCV) y dichas dos diferencias de tensión (pV, nV), respectivamente;

5
10 procesar dichas cantidades y diferencias de tensión medidas y señalar la superación anómala de umbrales críticos preestablecidos.

7. Método para controlar el funcionamiento de un sistema de batería de flujo redox, según la reivindicación 6, en el que los electrodos de sonda están sumergidos en cada una de las dos soluciones de electrolitos circulantes en la entrada y en la salida hacia y desde respectivos compartimentos de flujo de una pila de celdas monopolares o de cada celda elemental de la misma, que comprende, además, las etapas de instrumentos de medición externos de las diferencias de tensión entre los electrodos de sonda humedecidos por la misma solución de electrolito en la entrada y la salida, respectivamente; monitorización de aumentos de las diferencias de tensión medidas que denotan el alcance de un estado límite de carga, y de disparidades entre las tasas de incremento para las dos soluciones de electrolito distintas que denotan el desequilibrio de su estado de carga.

15
20

8. Método para controlar el funcionamiento de un sistema de batería de flujo redox, según las reivindicaciones 6 o 7, que comprende, además, las etapas de medir con medios de detección de corriente, acoplados a dicha parte de cola o de vástago de conexión eléctrica(1t) de cada placa posterior conductora (1), la corriente que fluye en cada electrodo de celda de una pila de celdas monopolares; monitorizar disparidades entre las diferencias de tensión medidas, que denotan modificaciones del rendimiento de una o más celdas elementales de la pila de celdas monopolares.

25
30

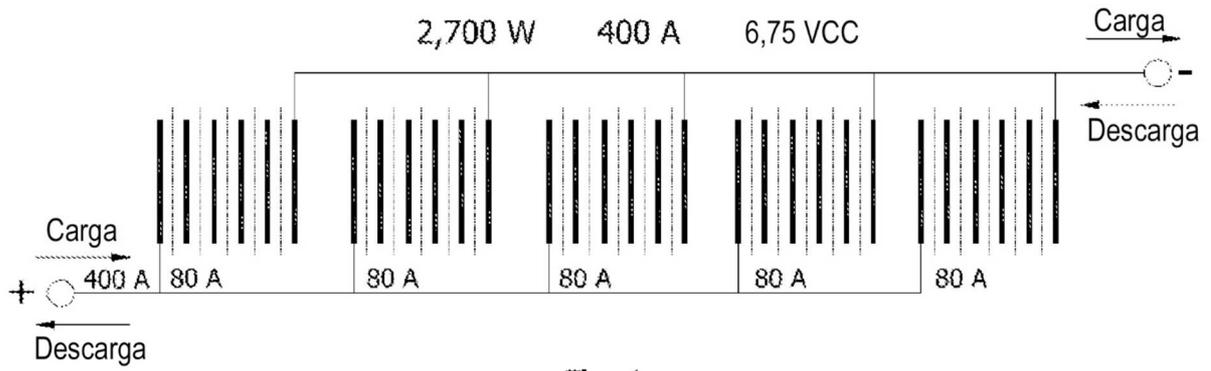


Fig. 1a

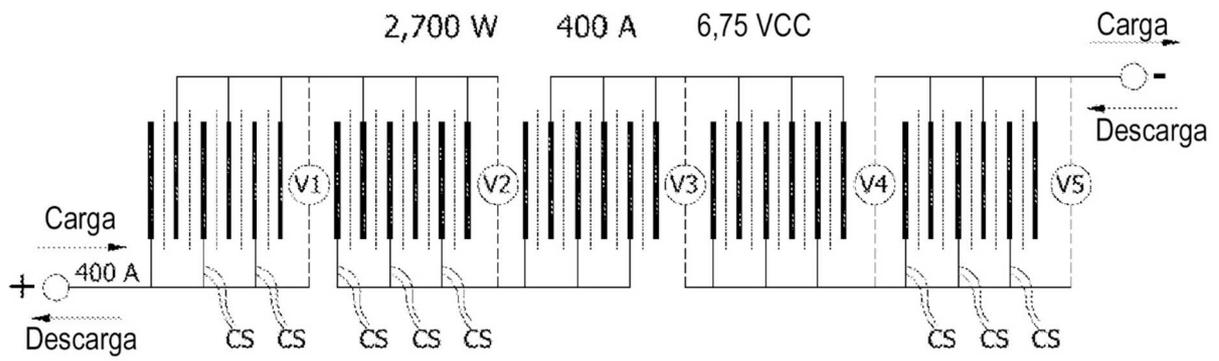


Fig. 1b

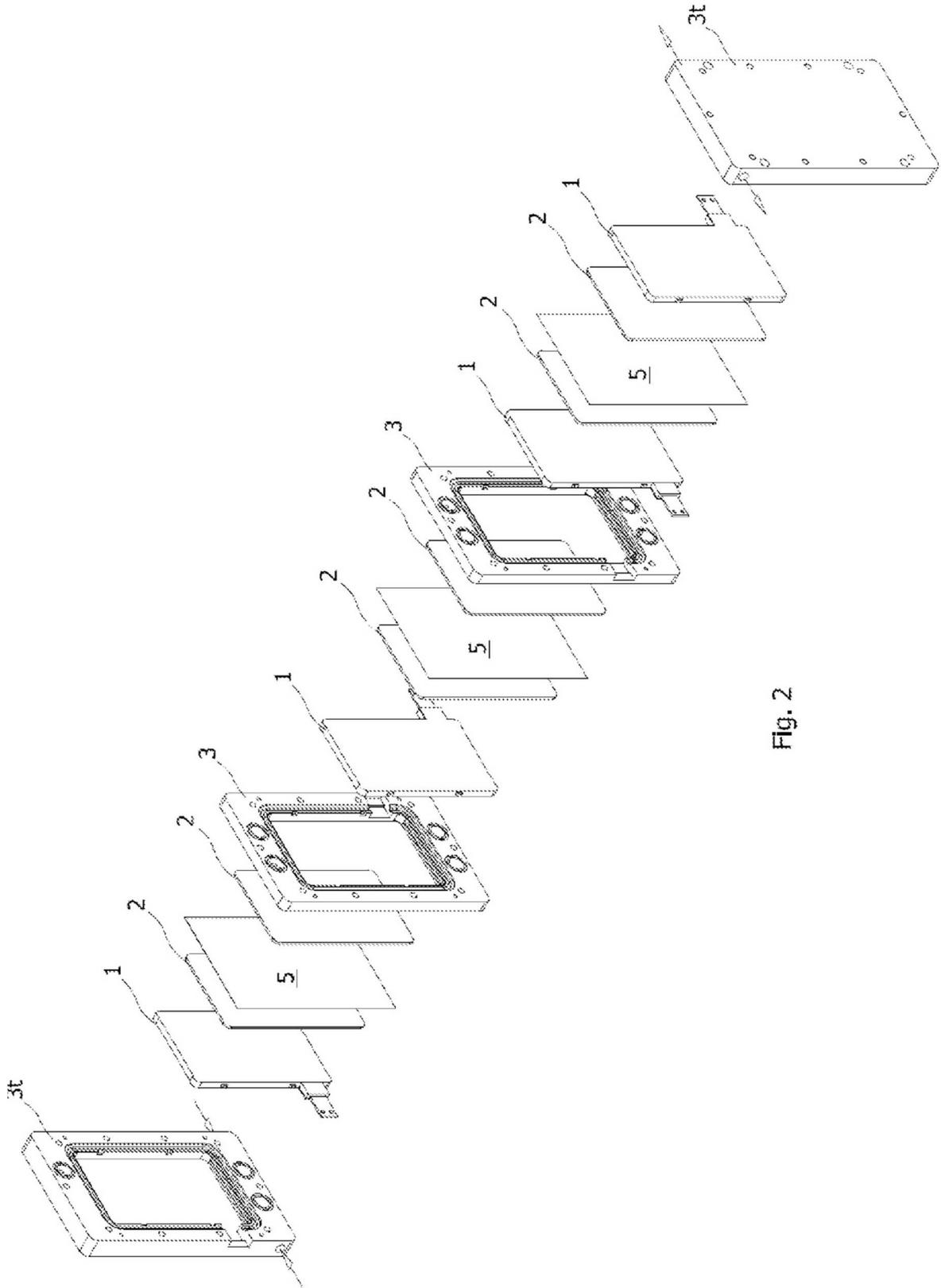
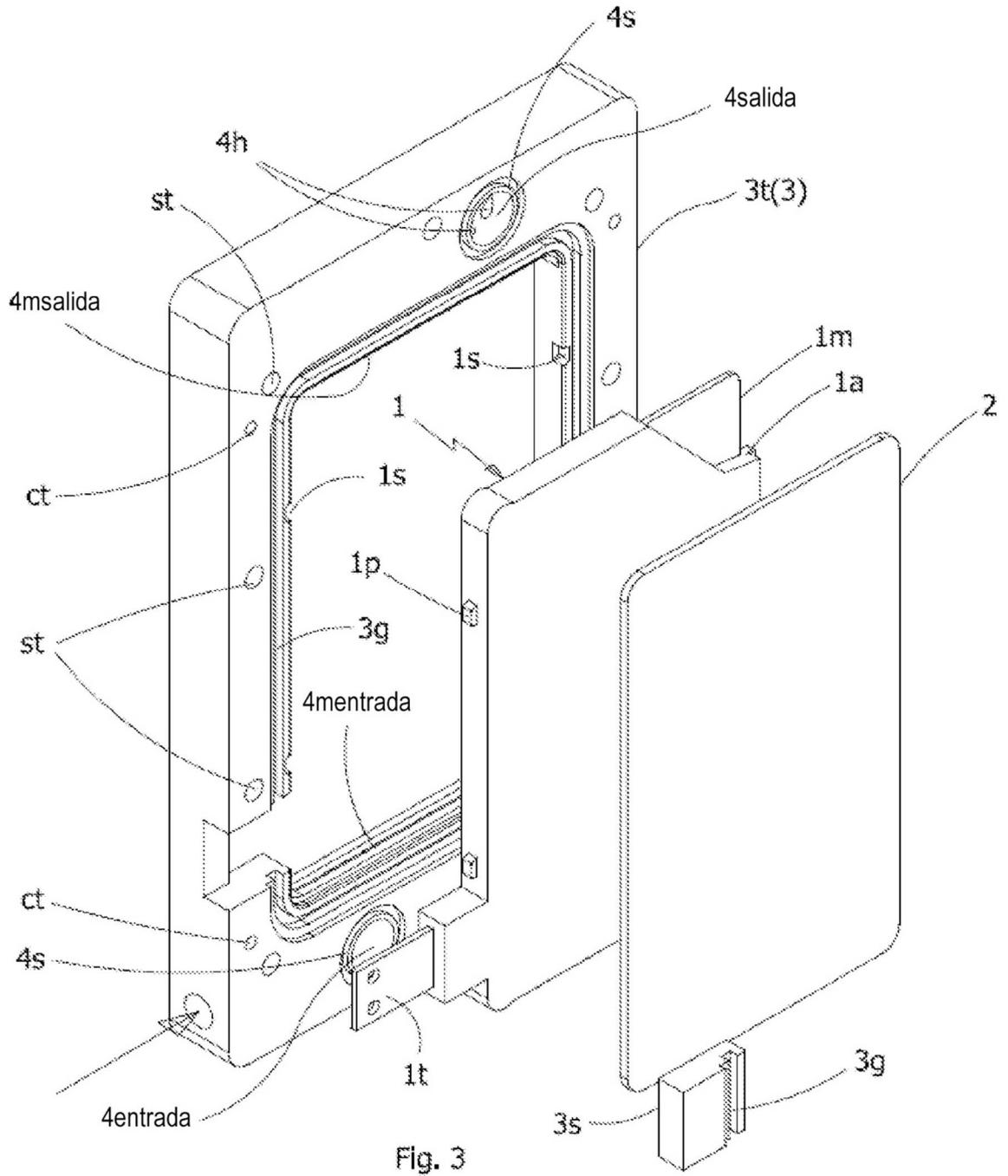
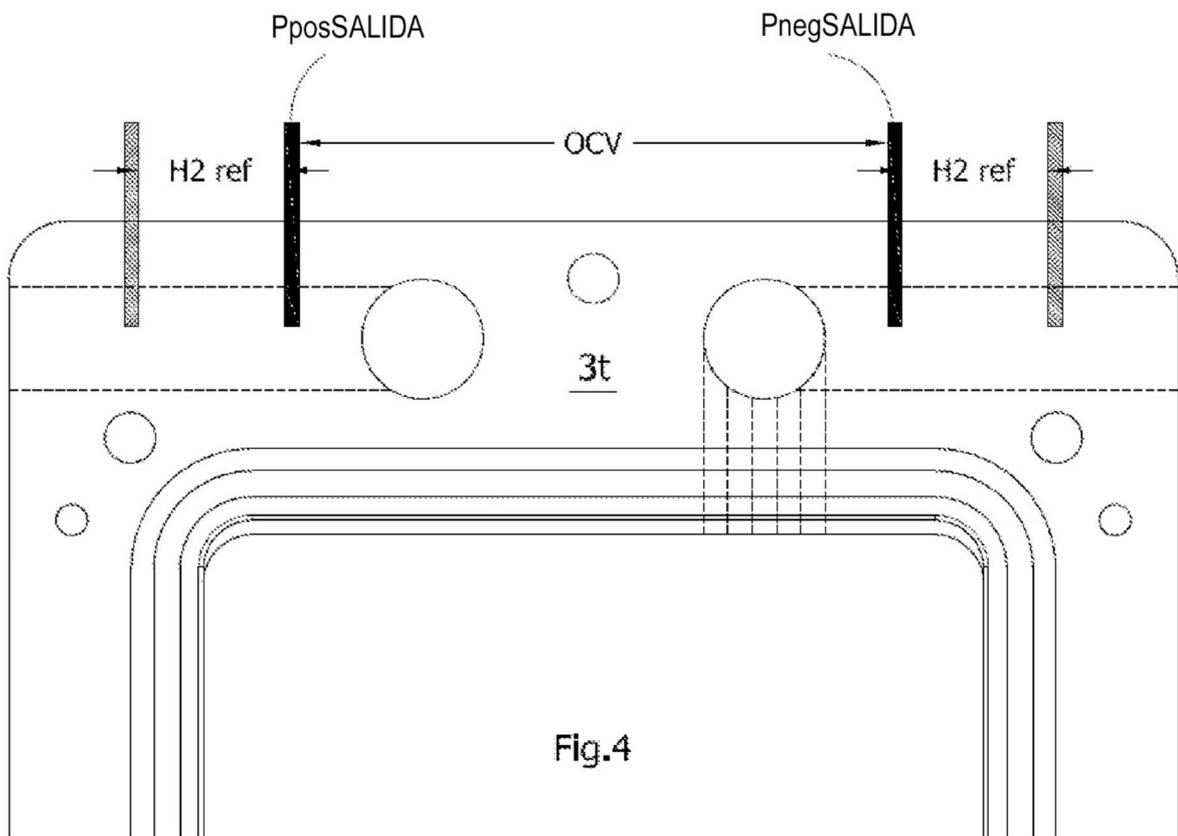


Fig. 2





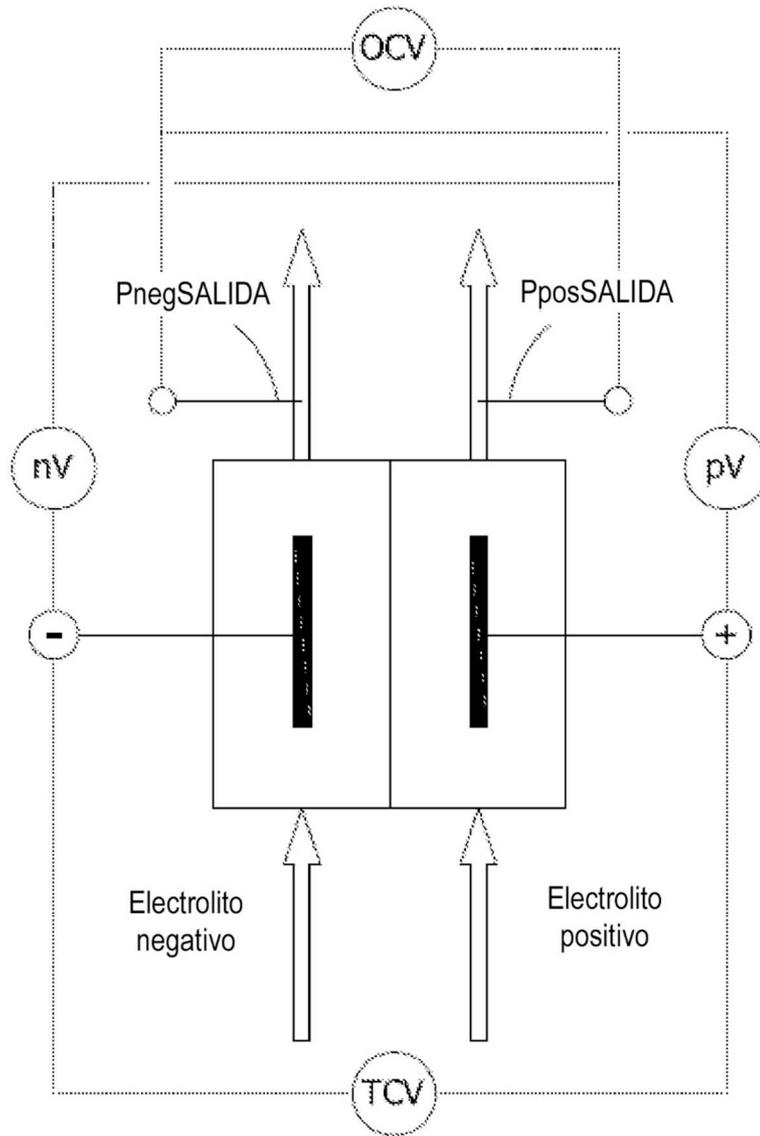


Fig. 5

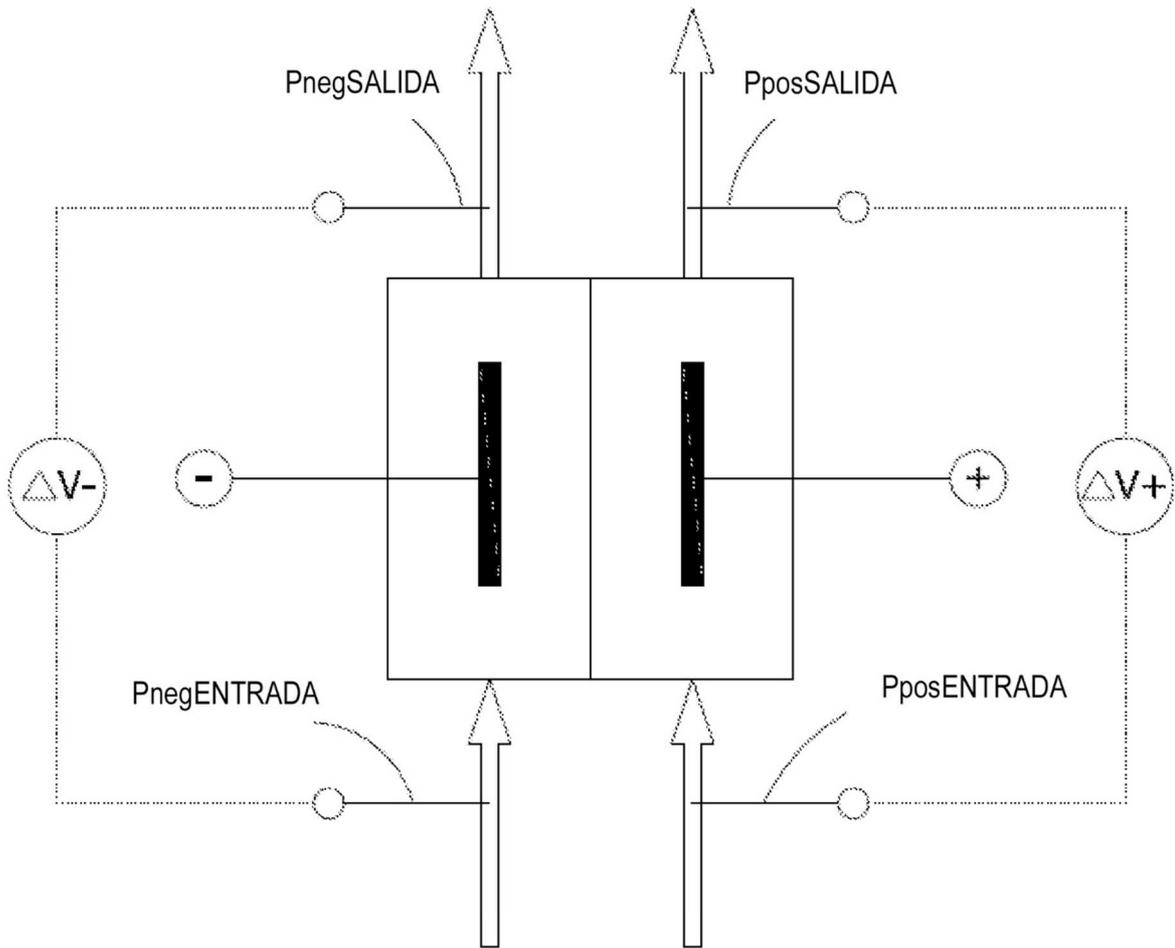


Fig. 6

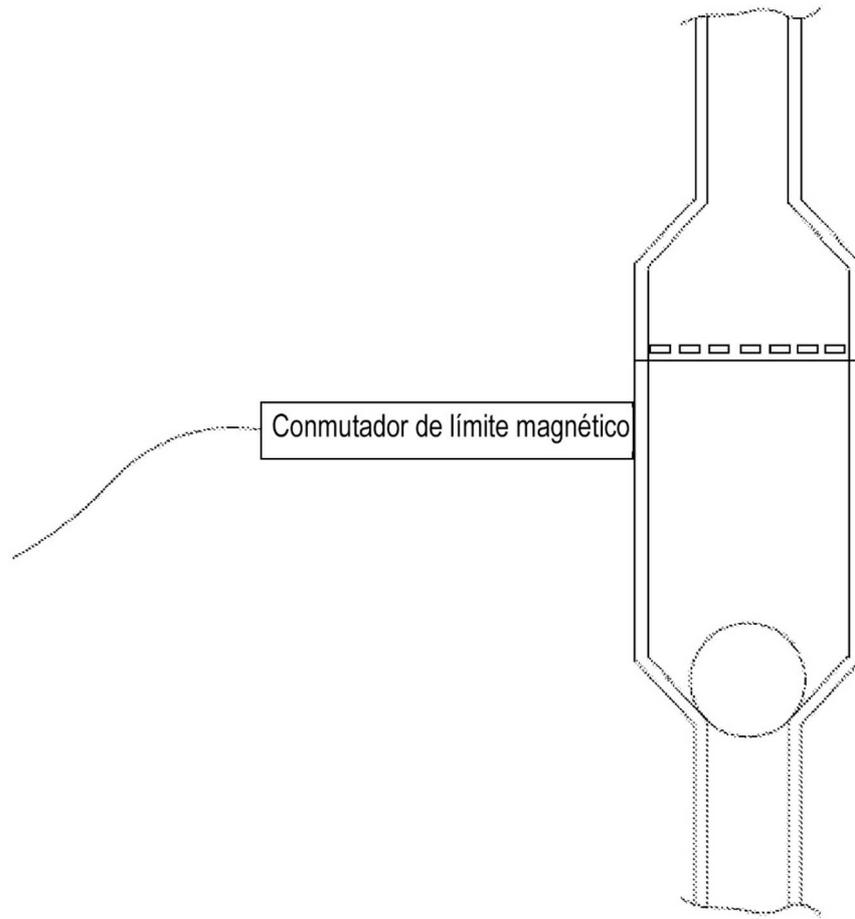


Fig. 7

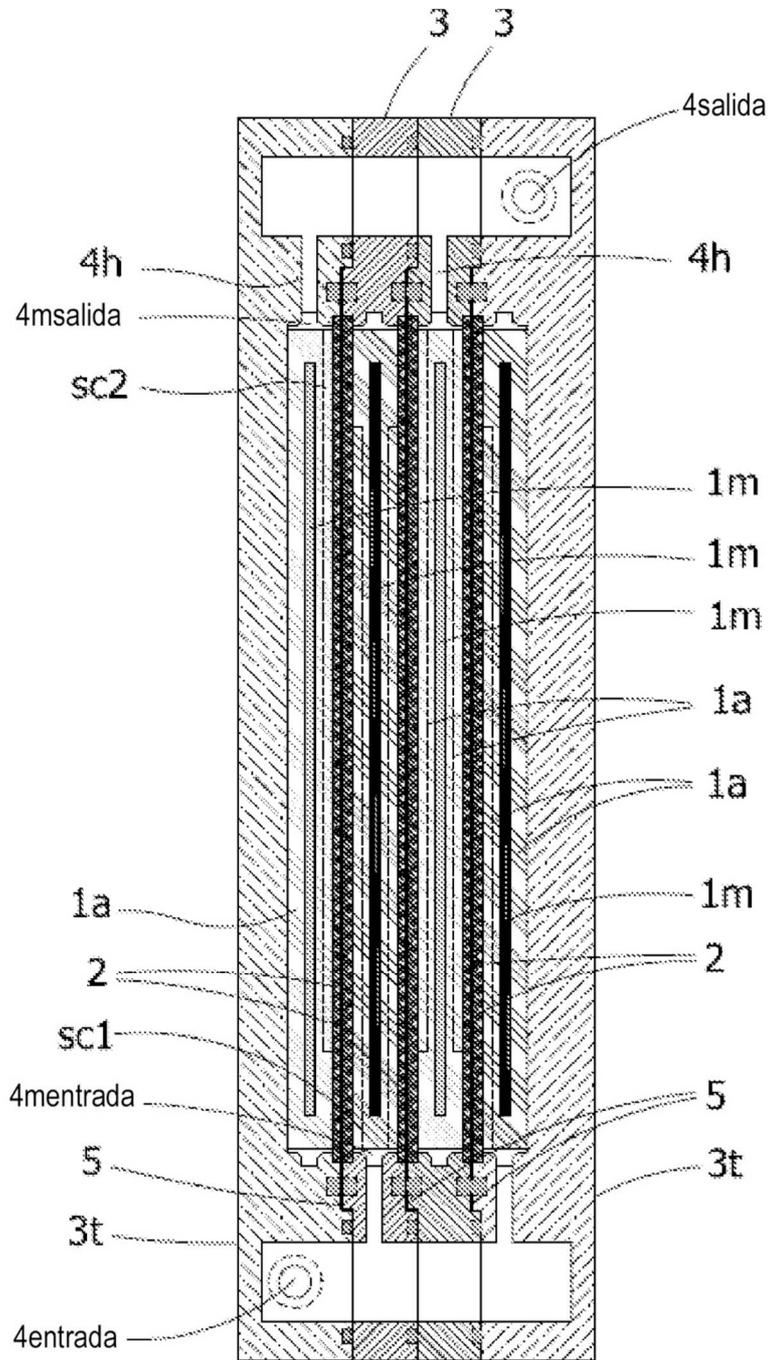


Fig. 8

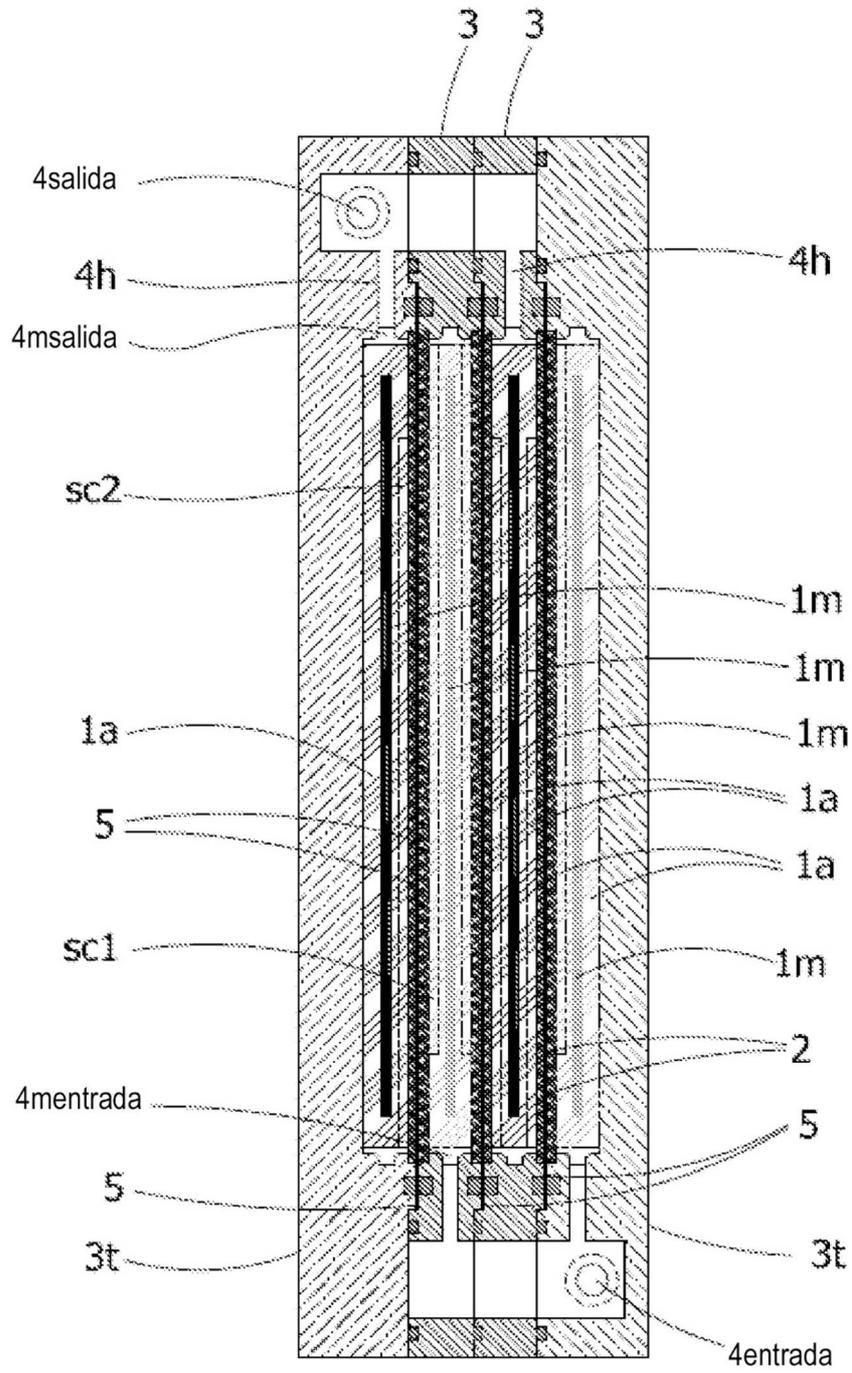


Fig. 9

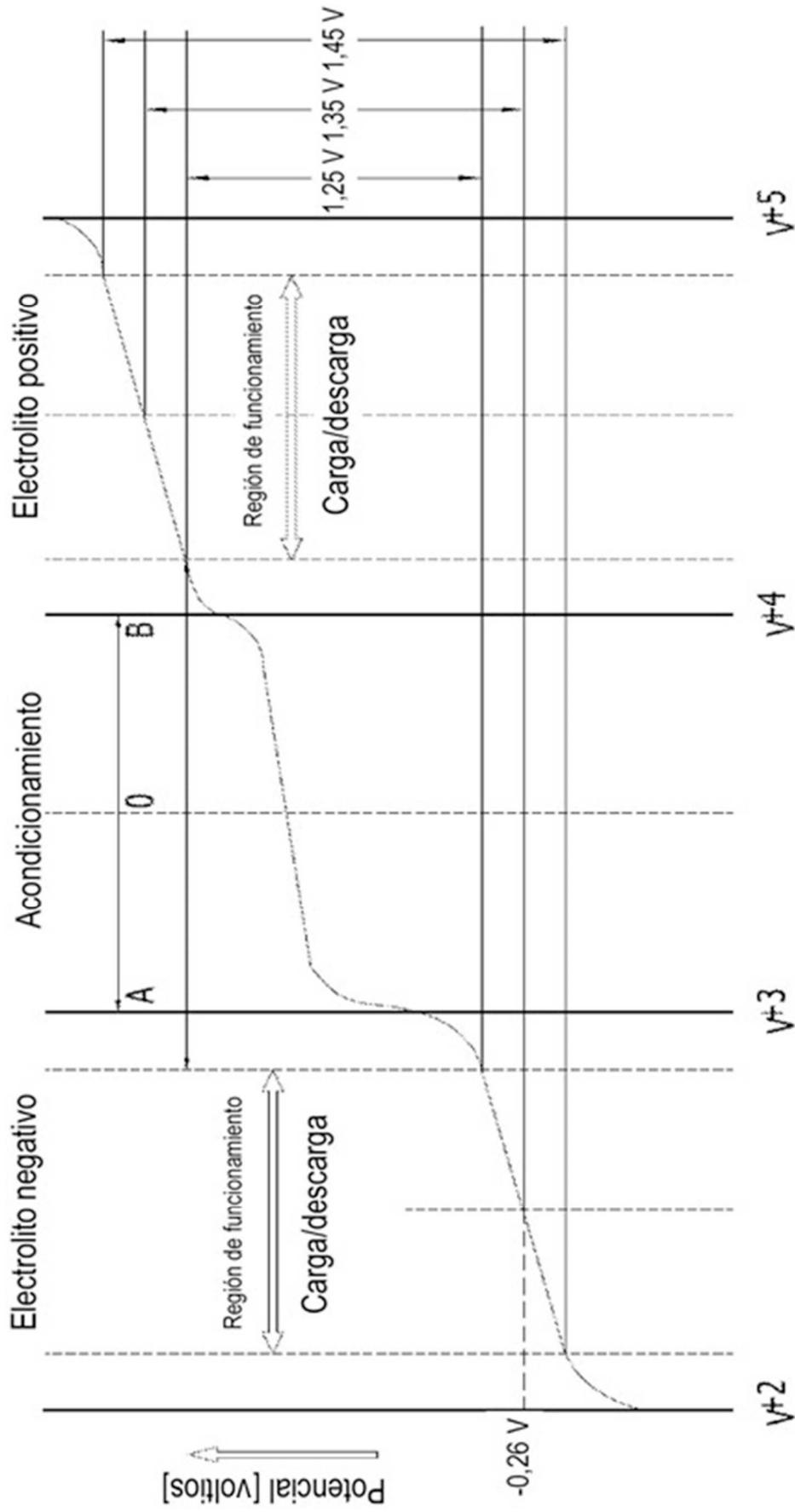


Fig. 10

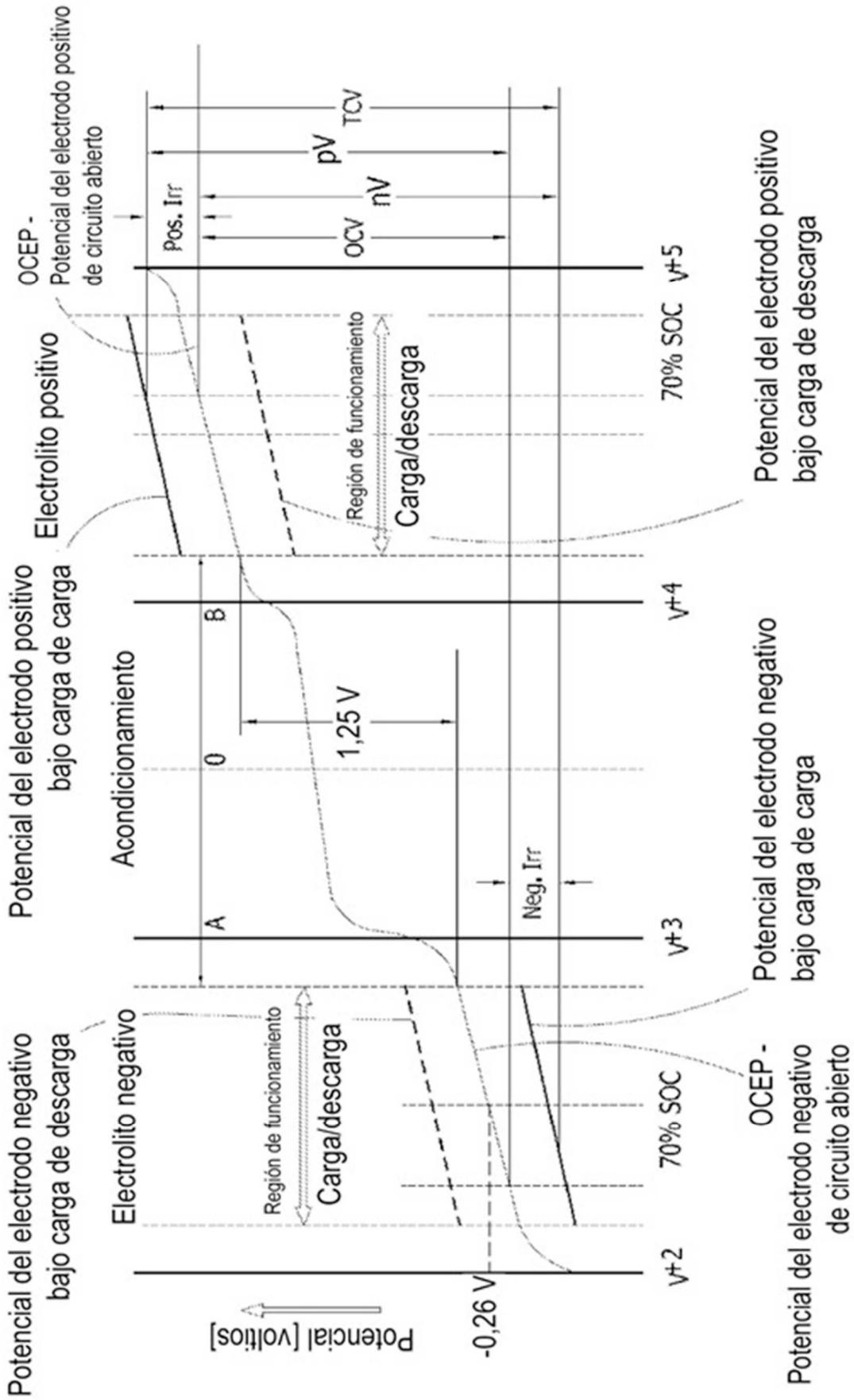


Fig. 11

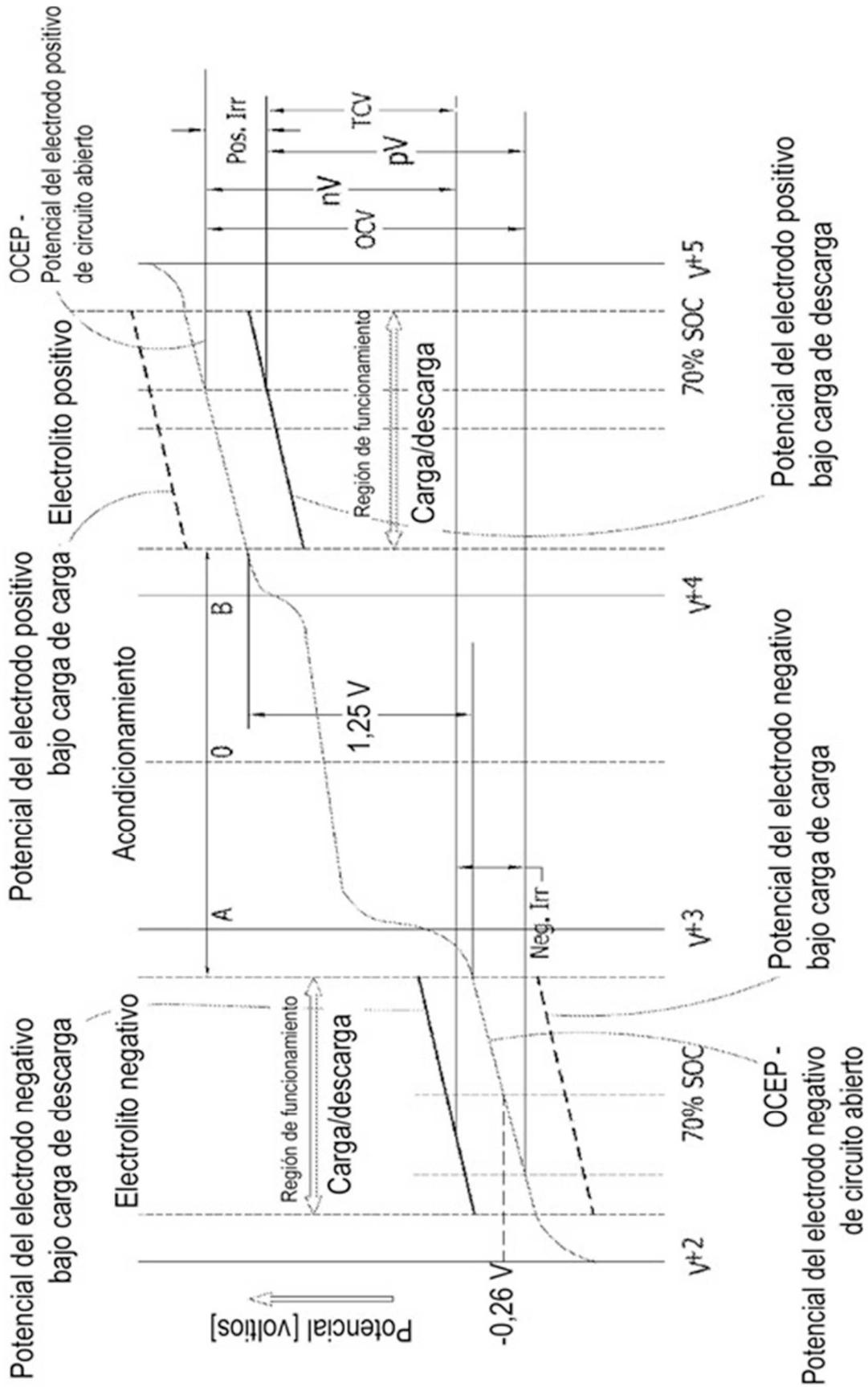


Fig. 12

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *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 2004079849 A1
- GB 2030349 A
- US 4786567 A
- WO 9939397 A
- WO 0103213 A
- WO 0103224 A
- WO 0176000 A
- WO 0215317 A
- WO 03003483 A
- WO 03007464 A
- WO 03043170 A
- WO 2004079849 A
- US 20120156535 A1
- WO 2012001446 A
- WO 2012020277 A
- WO 2012032368 A
- WO 2012042288 A

10

Literatura no patente citada en la descripción

- State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control. **MARIA SKYLLAS-KAZACOS; MICHAEL KAZACOS**. Australia, Journal of Power Sources. School of Chemical Engineering, University of New South Wales, 2011, vol. 196, 8822-8827