

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 355**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/20 (2006.01)

H01M (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2014 PCT/US2014/060236**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15057550**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2014 E 14854729 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3058608**

54 Título: **Procedimiento y aparato para la medición de estado de carga transitorio usando potenciales de entrada/salida**

30 Prioridad:

16.10.2013 US 201361891483 P

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

30.07.2020

73 Titular/es:

**LOCKHEED MARTIN ENERGY, LLC (100.0%)
6801 Rockledge Drive
Bethesda MD 20817, US**

72 Inventor/es:

**GOELTZ, JOHN;
DUFFEY, KEAN y
KING, EVAN,R.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 776 355 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

Procedimiento y aparato para la medición de estado de carga transitorio usando potenciales de entrada/salida

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS**CAMPO TÉCNICO**

5 La presente invención se refiere a baterías de flujo redox y a procedimientos para el funcionamiento de las mismas.

ANTECEDENTES

10 A pesar de la importancia crítica de controlar y medir el estado de carga (SOC) relativo de un electrolito que entra o sale de una célula o pila electroquímica en tiempo real, la técnica anterior en el almacenamiento y utilización de la energía no enseña procedimientos robustos o aparatos para realizarlos en sistemas líquidos. Todos los intentos previos de llevar a cabo tales mediciones parecen estar sujetos a errores, desviación, o de otro modo se vuelven poco fiables con el tiempo. Además, los intentos anteriores miden y/o indican el SOC de la batería (es decir, tanto lados positivos y negativos) más que el SOC de una semicélula electroquímica individual (es decir, lado positivo o negativo). Las presentes invenciones están dirigidas a abordar al menos una de estas deficiencias.

15 El documento WO2008148148 da a conocer una célula de batería de flujo de vanadio y un procedimiento para controlar el estado de carga de la batería.

M.R. Mohamed *et al.*, "Estimating the State of charge of all Vanadium Redox Flow Battery using a divided open-circuit potentiometric cell", *Elektronika ir Elektrotechnika*, ISSN 1392-1215, vol. 19, n.º 3, 2013, dan a conocer un procedimiento para la estimación del estado de carga de una batería de flujo redox de vanadio.

SUMARIO

20 Ciertas realizaciones de la(s) presente(s) invención (invenciones) se refieren a células de flujo de funcionamiento individuales o pilas de células, comprendiendo cada célula o pila: (a) al menos una semicélula que comprende una entrada y una salida, a través de las cuales fluye un electrolito durante el funcionamiento de la célula de flujo, definiendo de ese modo corrientes de entrada y de salida del electrolito, respectivamente, para esa semicélula, con cada una de dichas corrientes de entrada y salida caracterizadas por estados de carga locales; y (b) electrodos primero y segundo posicionados para contactar y para estar en comunicación electroquímica con las corrientes de entrada y salida, respectivamente, y configurados para permitir la detección de una diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos, reflejando dicha diferencia de potencial eléctrico la diferencia en el estado de carga del electrolito en dichas corrientes de entrada y salida; midiendo dichos electrodos primero y segundo la diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos. Otras realizaciones comprenden además correlacionar la diferencia monitorizada en el potencial eléctrico con un ajuste definido previamente de condiciones de control indicativas del estado de carga o estequiometría (términos que se conocen en la técnica y se definen *vide infra*). Otras realizaciones comprenden todavía además ajustar al menos un parámetro asociado a la célula de flujo electroquímica de funcionamiento de modo que altere el funcionamiento de la célula.

35 Otras realizaciones se refieren a procedimientos de células de flujo de funcionamiento o pilas, comprendiendo cada procedimiento al menos una semicélula que comprende una entrada y una salida a través de las cuales fluye el electrolito durante el funcionamiento de la célula, definiendo de ese modo corrientes de entrada y salida del electrolito, respectivamente, para esa semicélula, teniendo cada corriente de entrada y de salida un estado de carga local diferente del electrolito de la semicélula, comprendiendo dicho procedimiento medir una diferencia en el potencial electroquímico entre las corrientes de entrada y de salida de la al menos una semicélula.

40 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La presente solicitud se entiende además cuando se lee junto con los dibujos adjuntos. Con el fin de ilustrar el asunto en cuestión, se muestran en los dibujos realizaciones a modo de ejemplo del asunto en cuestión; sin embargo, el asunto en cuestión dado a conocer actualmente no se limita a los procedimientos específicos, dispositivos y sistemas dados a conocer. Además, los dibujos no están dibujados necesariamente a escala. En los dibujos:

45 la figura 1 representa una semicélula hipotética en la que entra electrolito en un 50 % de SOC y sale en un 65 % de SOC a 20 °C, por ejemplo durante la carga de una batería de flujo. Un voltaje de -16 mV se espera a través de los electrodos detectores del voltaje tal como se define por el comportamiento electroquímico nernstiano.

50 La figura 2 ilustra una posible configuración de cómo una ORP (sonda de potencial de oxidación reducción) o un medidor de flujo o ambos pueden acoplarse con el voltaje detectado a través de E1 y E2 para proporcionar información sobre el estado de carga, la estequiometría, o concentración de material activo.

La figura 3 ilustra una configuración de cómo las células múltiples o pilas pueden conectarse de manera fluidica en paralelo (mostrado) o en series (no mostrado). En este caso, múltiples ejemplos de la presente invención pueden

usarse a través de las semicélulas en múltiples células o pilas, en algunos casos obviando la necesidad de múltiples ORP, medidores de flujo u otros dispositivos.

La figura 4A y figura 4B ilustran realizaciones de la invención a modo de ejemplo. En la figura 4A, los electrolitos positivos (ciclo derecho) y negativos (ciclo izquierdo) se hacen circular a través de una célula o pila donde se cargan y descargan materiales activos, oxidándose un lado y reduciéndose el otro durante cualquier funcionamiento dado. En la figura 4B, dos electrodos 2 y 3 de detección de voltaje están posicionados en contacto electroquímico con las corrientes de entrada (5) y de salida (6) de al menos una semicélula electroquímica de célula o pila 1, y la diferencia de potencial entre electrodos 2 y 3 se mide mediante el dispositivo 4.

La figura 5 ilustra otra realización a modo de ejemplo de la presente invención, en la que dos electrodos 2 y 3 de detección de voltaje están posicionados en contacto electroquímico con las corrientes de entrada (5) y salida (6) de al menos una semicélula electroquímica de célula o pila 1, y la diferencia de potencial entre electrodos 2 y 3 se mide mediante el dispositivo 4. En esta configuración, una "célula de detección de voltaje" secundaria que comprende el separador 7 proporciona un trayecto iónico entre los electrodos 2 y 3 detectores, en vez del colector de electrolito de la semicélula dentro de la célula o pila 1 que proporciona el trayecto iónico, tal como en la figura 4B.

La figura 6 muestra datos generados usando un sistema que tiene una semicélula positiva para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, representando la diferencia de voltaje entre la entrada y la salida de una batería de flujo con este posolito. En este caso, el posolito puede observarse que es el reactivo limitativo al final de la carga (izquierda 1/3 de la representación gráfica), y la diferencia del voltaje se vuelve relativamente grande a medida que la estequiometría disminuye hacia el final de la carga en corriente y velocidad de flujo constantes. El posolito no está limitado en la descarga (centro 1/3 de la representación gráfica), y el voltaje de entrada/salida aumenta solo modestamente aun cuando el voltaje de la célula disminuye precipitosamente (curva de puntos).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES ILUSTRATIVAS

La presente invención se refiere a células de flujo redox (incluyendo baterías de flujo) y procedimientos y aparatos para controlar las composiciones de los electrolitos en las mismas. En particular, la presente invención se refiere a procedimientos y configuraciones para controlar el estado de carga de una corriente de electrolito de una célula de flujo, batería de flujo o pila de la misma.

La presente invención puede entenderse más fácilmente mediante referencia a la siguiente descripción tomada en relación con las figuras y ejemplos adjuntos, todos los cuales forman una parte de esta descripción. Ha de entenderse que esta invención no se limita a los productos, procedimientos, condiciones o parámetros específicos descritos y / o mostrados en el presente documento y que la terminología usada en el presente documento es para el fin de describir realizaciones particulares solo a modo de ejemplo y no pretende ser limitativa de cualquier invención reivindicada. De manera similar, a menos que se mencione específicamente de otro modo, cualquier descripción sobre un posible mecanismo o modo de acción o motivo para la mejora está destinado a ser solo ilustrativo, y la invención en el presente documento no ha de estar limitada por las correcciones o incorrecciones de cualquier mecanismo o modo de acción o motivo de mejora de este tipo sugerido. A través de este texto, se reconoce que las descripciones se refieren a aparatos y procedimientos de uso de dichos aparatos. Es decir, donde la divulgación describe y/o reivindica una característica o realización asociada con un sistema o aparato o un procedimiento de realización o de uso de un sistema o aparato, se aprecia que tal descripción y/o reivindicación pretende extender estas características o realización a realizaciones en cada uno de estos contextos (es decir, sistema, aparatos y procedimientos de uso).

En la presente descripción, las formas singulares "un", "uno, una" y "el, la" incluyen la referencia plural y la referencia a un valor numérico particular incluye al menos ese valor particular, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, una referencia a "un material" es una referencia a al menos uno de tales materiales y equivalentes del mismo conocidos por los expertos en la técnica, y así sucesivamente.

Cuando se expresa un valor como una aproximación mediante el uso del descriptor "aproximadamente," se entenderá que el valor particular forma otra realización. En general, el uso del término "aproximadamente" indica aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretenden obtener mediante el asunto en cuestión divulgado y ha de interpretarse en el contexto específico en el que se usa, basándose en su función. El experto en la técnica podrá interpretar esto como un asunto de rutina. En algunos casos, el número de figuras significativas usadas para un valor particular puede ser un procedimiento no limitativo de determinación de la extensión de la palabra "aproximadamente". En otros casos, las gradaciones usadas en una serie de valores pueden usarse para determinar el intervalo pretendido disponible para el término "aproximadamente" para cada valor. Si están presentes, todos los intervalos son inclusivos y combinables. Es decir, las referencias a valores indicados en intervalos incluyen cualquier valor dentro de ese intervalo.

Ha de apreciarse que ciertas características de la invención que, por claridad, se describen en el presente documento en el contexto de realizaciones separadas, pueden proporcionarse también en combinación en una única realización. Es decir, a menos que sea obviamente incompatible o se excluya de manera específica, cada realización individual se considerará combinable con cualquier otra realización (realizaciones) y una combinación de este tipo se considera que es otra realización. Por el contrario, diversas características de la invención que, por brevedad, se describen en el

contexto de una única realización, pueden proporcionarse también por separado o en cualquier sub-combinación. Finalmente, aunque una realización pueda describirse como parte de una serie de etapas o parte de una estructura más general, cada dicha etapa puede considerarse también una realización independiente en sí misma, combinable con otras.

5 Cuando una lista se presenta, a menos que se indique lo contrario, ha de entenderse que cada elemento individual de esa lista, y cada combinación de esa lista, es una realización separada. Por ejemplo, una lista de realizaciones presentada como “A, B, o C” ha de interpretarse como que incluye las realizaciones “A”, “B”, “C”, “A o B”, “A o C”, “B o C”, o “A, B, o C”.

10 A través de esta especificación, a las palabras se le otorgarán su significado normal, tal como se sería entendida por los expertos en la técnica relevante. Sin embargo, con objeto de evitar malentendidos, los significados de ciertos términos se definirán o clarificarán de manera específica.

Tal como se usa en el presente documento, los términos “negolito” y “posolito”, generalmente se refieren a los electrolitos asociados con el electrodo negativo y los electrodos positivos.

15 El término “estado de carga” (SOC) se entiende bien por los expertos en la técnica de electroquímica, almacenamiento de energía y baterías. El SOC se determina a partir de la razón de concentración de especies reducidas con respecto a especies oxidadas en un electrodo ($X_{\text{red}} / X_{\text{ox}}$). Por ejemplo, en el caso de una semicélula individual, cuando $X_{\text{red}} = X_{\text{ox}}$ de modo que $X_{\text{red}} / X_{\text{ox}} = 1$, la semicélula está en el 50 % de SOC, y el potencial de la semicélula es igual al valor nernstiano convencional, E° . Cuando la razón de concentración en la superficie de electrodo corresponde a $X_{\text{red}} / X_{\text{ox}} = 0,25$ o $X_{\text{red}} / X_{\text{ox}} = 0,75$, la semicélula está en el 25 % o el 75 % de SOC respectivamente. El SOC para una célula completa depende de los SOC de las semicélulas individuales y en ciertas realizaciones el SOC es el mismo tanto para electrodos positivos como negativos. En un caso de este tipo, la medición del potencial de la célula para una batería en su potencial de circuito abierto, y usando ecuaciones 2 y 3 puede determinarse la razón de $X_{\text{red}} / X_{\text{ox}}$ en cada electrodo y por tanto puede determinarse el SOC para el sistema de batería.

20 El término “estequiometría” se conoce también bien en la técnica de células de combustible y se define como la razón del flujo reactivo suministrado a un electrodo con respecto al flujo reactivo consumido con una densidad de corriente dada. Se usa de este modo en el presente documento. La estequiometría puede calcularse a partir de la concentración de reactivo en el electrolito en gran cantidad en la entrada, la velocidad de flujo y la corriente en el electrodo.

25 La presente invención permite una medición de la diferencia en el potencial de solución de una semicélula electroquímica en la entrada y la salida de dicha semicélula – es decir, antes y después de que la célula/pila cargue o descargue el electrolito que fluye a través de ésta. Tal como se conoce en la técnica de electroquímica, para un sistema nernstiano, el potencial se define mediante la siguiente ecuación

$$E = E^{\circ} - RT/nF \ln(Q)$$

30 en la que E es el voltaje de la semicélula frente a una referencia dada, E° es el potencial formal, con frecuencia aproximado como el potencial de semi-onda, R es la constante de gas, T es la temperatura en Kelvin, n es el número de electrones, F es la constante de Faraday y Q es el cociente de reacción. Q es una expresión del estado de carga del electrolito y es igual a la razón de las concentraciones, por ejemplo, $[\text{Red}] / [\text{Ox}]$ o la razón equivalente de fracciones molares.

35 Tal como se discutirá adicionalmente a continuación, en ciertas realizaciones, se insertan electrodos inertes tal como barras de carbón en la corriente de entrada y la corriente de salida de una semicélula. Cada uno se vuelve “fijado” al potencial de la solución con la que está en contacto fluido de acuerdo con el *estado de carga local de la semicélula* y la ecuación de Nernst anterior, a diferencia del voltaje de circuito abierto (OCV) de la propia célula de flujo (es decir, ambas semicélulas) o un electrodo de referencia. Tal como se usa en el presente documento, los términos relacionados con la “fijación” de un electrodo al potencial de un electrolito en un estado de carga dado pueden entenderse como una consecuencia del electrodo que facilita tanto las reacciones de oxidación y como las de reducción en un equilibrio dinámico. El potencial se toma comúnmente como definido por la ecuación de Nernst usando las concentraciones relativas de las especies oxidadas y reducidas en el electrodo, aunque puede determinarse también empíricamente para un sistema de interés.

40 Cuando el estado de carga (SOC) de la entrada y salida de una semicélula son diferentes (por ejemplo, durante la carga o descarga), puede detectarse un voltaje a través de los dos electrodos. Esta diferencia puede asignarse entonces a la ecuación de Nernst para un electrolito de semicélula dado para información cuantitativa (tal como estequiometría, utilización, etc., véase por ejemplo la figura 1) o puede usarse en más modos cualitativos o empíricos.

45 En realizaciones particulares, la presente invención se refiere a procedimientos de funcionamiento de una célula de flujo, comprendiendo cada procedimiento al menos una semicélula que comprende una entrada y una salida a través de las que fluye electrolito durante el funcionamiento de la célula, definiendo de ese modo corrientes de entrada y salida del electrolito, respectivamente, para esa semicélula, teniendo cada corriente de entrada y de salida un estado de carga local diferente del electrolito de la semicélula, comprendiendo dicho procedimiento medir una diferencia en el potencial

electroquímico entre las corrientes de entrada y de salida de la al menos una semicélula. En algunas de estas realizaciones, la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en la entrada y salida se compara con una curva de calibración.

5 Mientras que las realizaciones específicas se describen en este caso en términos de procedimiento de funcionamiento de células de flujo individuales, debería ser evidente que estas realizaciones incluyen aquellas que comprenden el funcionamiento de una pluralidad de células de flujo, o células de flujo configuradas opcionalmente en una pila o pluralidad de pilas. Tal como se usa en el presente documento, el término "pila" o "pila de células" o "pila de células electroquímicas" se refiere a una colección de células electroquímicas individuales que están conectadas eléctricamente. Las células pueden conectarse eléctricamente en serie o en paralelo. Las células pueden o no estar
10 conectadas de manera fluida.

Con el objeto de ayudar a entender los principios de la(s) presente(s) invención (invenciones), se proporcionan las siguientes explicaciones. Sin embargo, el alcance de la invención, bien en su totalidad o bien con respecto a realizaciones individuales, no debería considerarse limitado por estas explicaciones.

Una primera derivada de la ecuación de Nernst proporciona la siguiente ecuación:

$$15 \quad \frac{dE}{dS} = \frac{RT}{ZF} \frac{100}{S^2 - 100S}$$

en la que dE representa el cambio en los potenciales a través de los electrodos tal como se describe en la reivindicación 1 y dS puede calcularse mediante:

$$dS = \frac{I}{F C Flujo}$$

20 en la que I es la corriente, F es la constante de Faraday, C es la concentración molar de las especies activas y flujo es la velocidad de flujo volumétrica. Este valor de dE/dS tal como se mide mediante un sistema que comprende la presente invención puede representarse gráficamente entonces frente a un estado de carga supuesto del sistema con respecto al tiempo usando la siguiente ecuación:

$$S2 = S1 + \frac{I}{F C V}$$

25 en la que S2 es el nuevo estado de carga (SOC), S1 es un SOC original y V es el volumen del sistema en consideración.

Como alternativa, la variación de C (concentración molar) puede realizarse también, junto con la variación de S1, para minimizar el error del conjunto de datos y la curva teórica como un modo de determinación de la concentración de las especies activas en el sistema, de las que puede saberse que cambian o pueden sospecharse de cambio con el tiempo.

30 En algunas realizaciones de los procedimientos descritos, la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en la entrada y salida informa de un cambio en una o más velocidades de flujo de electrolito. En otras realizaciones, la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en la entrada y salida informa un cambio en una o más densidades de corriente de funcionamiento, densidades de potencia, o voltajes en una célula, pila, o pluralidad de células o pilas. Si el SOC del sistema se conoce (usando otro procedimiento conocido en la técnica, tal como una sonda ORP calibrada), usar los procedimientos descritos en el presente documento y los dispositivos descritos a continuación permitiría
35 calcular el flujo basándose en las siguientes ecuaciones:

$$E2 - E1 = - \frac{RT}{ZF} \ln \left(\frac{100 - S2}{S2} \right) + \frac{RT}{ZF} \ln \left(\frac{100 - S1}{S1} \right)$$

$$S2 - S1 = \frac{I}{F C Flujo}$$

40 en la que E2 - E1 se proporciona por el sistema en la reivindicación 1 y S1 es el SOC del sistema. La primera ecuación se usa para despejar a S2, el SOC de la salida de célula(s), la diferencia en S2 - S1 puede usarse entonces para calcular o bien C (concentración molar) o bien flujo (flujo volumétrico) del sistema u obtener la estequiometría de funcionamiento.

En algunos de estos procedimientos, la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en al menos una entrada y al menos una salida puede combinarse con otra salida de detector para proporcionar información sobre el sistema de funcionamiento. Tales salidas de detector incluyen, pero no se limitan a pH, ORP, medidor de flujo, conductividad, viscosidad, espectroscópico (UV/vis, NIR, IR, Raman, etc.), otros procedimientos de determinación de SOC, voltaje de la célula, voltaje de la pila, corriente de desviación o una combinación de los mismos. Una configuración de este tipo se ilustra en la figura 2.

La(s) invención (invenciones) proporciona(n) que la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en al menos una entrada y al menos una salida se use para evaluar el rendimiento relativo de al menos una célula, pila, o pluralidad de células o pilas. Esto está ilustrado en la figura 3, donde el SOC de entrada del sistema para cada pila se mide una vez y se mide el flujo de salida de una única pila. Esto implica también que la corriente de cada pila se define o mide bien. En este caso, las ecuaciones específicas y mediciones de sistema pueden realizarse tal como se describe en el presente documento para una única célula o pila conectada de manera fluidica en paralelo con varias otras células o pilas o pueden usarse uno o más de los sistemas descritos a continuación (en algunas realizaciones añadiendo un único electrodo de carbono a la salida de cada célula o semicélula de pila) para referirse a estos mismos parámetros para todas las otras células o pilas en el sistema paralelo.

Algunos de estos procedimientos inventivos comprenden además correlacionar la diferencia monitorizada en el potencial eléctrico con un ajuste definido previamente de condiciones de control indicativas del estado de carga o estequiometría. Estas etapas permiten al operario saber cuándo es necesario alterar los parámetros de funcionamiento de los dispositivos representados, por ejemplo ajustando la velocidad de flujo del electrolito, alterando el SOC de cualquiera de los electrolitos o ambos electrolitos mediante oxidantes o reductores químicos o eléctricos independientes, mediante el cambio de carga a descarga (o vice versa), mediante aumento o disminución de la densidad de corriente en una operación galvanostática o el voltaje en una operación potencioestática, o ajuste de la entrada o salida de corriente de la(s) célula(s). Otras etapas se proporcionan a continuación. Ciertas otras realizaciones proporcionan además el ajuste al menos de uno de estos parámetros asociados con la célula de flujo electroquímica de funcionamiento con el objeto de alterar el funcionamiento de la célula.

Hasta este momento se ha descrito la invención en gran parte en términos de procedimientos de determinación o de control del estado de carga de una semicélula electroquímica, célula de flujo, o pila de células de flujo y opcionalmente tomar medidas basándose en los resultados de tal determinación o control. Pero la invención también incluye realizaciones dirigidas a la semicélula electroquímica, célula de flujo, o pila de células de flujo que emplean cualquiera de estos procedimientos descritos en el presente documento. Realizaciones específicas también proporcionan células de flujo de funcionamiento individuales, comprendiendo cada célula de flujo: (a) al menos una semicélula que comprende una entrada y una salida, a través de las cuales fluye un electrolito durante el funcionamiento de la célula de flujo, definiendo de ese modo corrientes de entrada y salida del electrolito, respectivamente, para esa semicélula, con cada dichas corrientes de entrada y salida caracterizadas por estados de carga locales; y (b) electrodos primero y segundo posicionados para contactar y estar en comunicación electroquímica con las corrientes de entrada y salida, respectivamente, y configurados para permitir la detección de una diferencia del potencial eléctrico entre los dos electrodos, reflejando dicha diferencia de potencial eléctrico la diferencia en el estado de carga del electrolito en dicha entrada y salida; midiendo dichos electrodos primero y segundo la diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos, reflejando dicha diferencia los estados de carga del electrolito de dicha semicélula en dicha entrada y salida. En algunas realizaciones, los electrodos están posicionados en al menos un trayecto de fluido de entrada y al menos un trayecto de fluido de salida con comunicación electroquímica a través de al menos una de las células o pilas. Véase la figura 4B para una configuración a modo de ejemplo, no limitativa. En algunas realizaciones, los electrodos en contacto con las corrientes de electrolito de entrada y de salida están posicionados a través de un separador para componer una célula electroquímica. Véase, por ejemplo, la figura 5 para una configuración a modo de ejemplo, no limitativa.

Aunque los electrodos pueden comprender cualquier material adecuado para su uso en los procedimientos prescritos, estos electrodos son preferentemente inertes de manera electroquímica. En realizaciones preferentes, los electrodos comprenden carbono, por ejemplo carbono grafitico o vítreo. En otras realizaciones, uno o más de los electrodos pueden comprender titanio, acero, aluminio, cinc, platino, iridio, rutenio, o aleaciones u óxidos de los mismos.

Aunque las realizaciones específicas se describen en este caso en términos de células de flujo, debería ser evidente que estas realizaciones también incluyen sistemas más grandes, por ejemplo aquellos que comprenden una pluralidad de células de flujo, opcionalmente configuradas en una pila o pluralidad de pilas. Un sistema de almacenamiento de energía de este tipo está representado en la figura 4A. En la figura 4A, los electrolitos positivo (ciclo derecho) y negativo (ciclo izquierdo) se hacen circular a través de una célula o pila, donde se cargan y descargan materiales activos, oxidándose un lado y reduciéndose el otro durante cualquier operación dada. Durante estas operaciones es deseable conocer muchos parámetros para cada electrolito independientemente de la condición de la célula/pila, incluyendo temperatura, pH, conductividad y estado de carga (es decir, la razón de material cargado a no cargado). Mientras que se conocen algunos procedimientos de medición de muchos de estos parámetros en alguna forma en la técnica, un procedimiento para la medición directa de la estequiometría (o utilización) de cada electrolito en la célula / pila en un sistema líquido no se conoce en la técnica.

Se desea generalmente en la técnica de almacenamiento de energía y células de combustible que se minimice la pérdida de energía para bombear electrolitos con velocidades de flujo innecesariamente altas. Por tanto es deseable

5 hacer funcionar con altas utilidades mediante bombeo de un mínimo de electrolito a través de la célula / pila. Por otra parte, se sabe también generalmente que estequiometrías más bajas pueden dar como resultado pérdidas de polarización por transporte de masa, aumento de las reacciones parásitas o ambas en el electrodo en cuestión incluyendo la evolución de hidrógeno, evolución de oxígeno, evolución de cloro u otras reacciones, dependiendo de la composición del electrolito. Puede ser deseable entonces medir la estequiometría o utilización en tiempo real durante el funcionamiento de manera que estos parámetros pueden usarse en un sistema de control, por ejemplo para detener la carga una vez que la estequiometría disminuye un cierto nivel o para modular las velocidades de bombeo durante el curso de un ciclo de carga/descarga para lograr/salida una utilización consistente u optimizada. Por ejemplo, si se observan reacciones parásitas o pérdidas de polarización para dominar por encima de una diferencia de voltaje de 15 mV entre la entrada y salida, el sistema puede realizarse para responder y mitigar estas reacciones: la carga o descarga puede detenerse, las velocidades de bombeo pueden aumentarse, etc. Otro ejemplo implica procedimientos de arranque / interrupción tales como aquellos conocidos en la técnica de células de combustible y baterías de flujo de HBr, en las que un electrolito se deja fluir hasta que la cantidad del otro electrolito que queda en el electrodo está completamente descargada por medio de mecanismos de cortocircuito o cruce. La presente invención permite determinar este punto final; cuando el voltaje a través de la entrada/salida es sustancialmente cero, el electrolito no está cargándose o descargándose tras pasar a través del área activa y la reacción se realiza de manera eficaz.

20 En otras realizaciones, las células de flujo de funcionamiento pueden incorporarse en dispositivos electroquímicos, incluyendo células de combustible y baterías de flujo, que están incorporadas ellas mismas en sistemas más grandes, por ejemplo, incluyendo pilas de célula, tanques de almacenamiento y tuberías para la contención y transporte de los electrolitos, hardware y software de control (que pueden incluir sistemas de seguridad), y al menos una unidad de acondicionamiento de potencia como parte de un sistema de almacenamiento de energía. En sistemas de este tipo, los tanques de almacenamiento contienen los materiales electroactivos. El software, hardware de control, y opcionalmente sistemas de seguridad incluyen todos los detectores, equipo de mitigación y controles electrónicos/de hardware y medidas de seguridad para garantizar el funcionamiento seguro, autónomo y eficaz de la batería de flujo u otro sistema de almacenamiento de energía.

30 Tales sistemas de almacenamiento pueden incluir también una unidad de acondicionamiento de potencia en la parte frontal del sistema de almacenamiento de energía para convertir la energía entrante y saliente en un voltaje y corriente que sean óptimos para el sistema de almacenamiento de energía o la aplicación. Para el ejemplo de un sistema de almacenamiento de energía conectado a una red eléctrica, en un ciclo de carga la unidad de acondicionamiento de potencia convertiría la electricidad AC entrante en electricidad DC con un voltaje y corriente apropiados para la pila electroquímica. En un ciclo de descarga, la pila produce energía eléctrica DC y la unidad de acondicionamiento de potencia la convierte en energía eléctrica AC con el voltaje y frecuencia apropiados para aplicaciones de red. Tales sistemas de almacenamiento de energía de la presente invención son muy adecuados para ciclos de carga o descarga constantes de varias horas de duración. Como tal, los sistemas de la presente invención son adecuados para suavizar perfiles de suministro/demanda de energía y proporcionar un mecanismo para estabilizar recursos de generación de potencia intermitentes (por ejemplo a partir de fuentes de energía renovables). Debería apreciarse, entonces, que diversas realizaciones de la presente invención incluyen aquellas aplicaciones de almacenamiento de energía eléctrica, en las que son útiles tales duraciones de carga o descarga largas. Por ejemplo, ejemplos no limitativos de tales aplicaciones incluyen aquellas en las que los sistemas de la presente invención están conectados a una red eléctrica que incluye integración renovable, desplazamiento de la carga pico, reafirmado de la red, generación / consumo de energía de carga base, arbitraje de energía, moratoria de recursos de transmisión y distribución, soporte de redes débiles y/o regulación de la frecuencia. Adicionalmente, los dispositivos o sistemas de la presente invención pueden usarse para proporcionar energía estable para aplicaciones que no están conectadas a una red, o una micro-red, por ejemplo como fuentes de energía para campos remotos, bases de operaciones avanzadas, telecomunicaciones fuera de red o detectores remotos.

REALIZACIONES ENUMERADAS ADICIONALES

Las siguientes realizaciones pretenden complementar, más que suplantar, aquellas realizaciones ya descritas.

Realización 1. Una célula de batería de flujo de funcionamiento que comprende:

- 50 (a) al menos una semicélula que comprende una entrada y una salida, a través de las cuales fluye un electrolito durante el funcionamiento de la célula de batería de flujo, definiendo de ese modo corrientes de entrada y de salida del electrolito, respectivamente, con cada dichas corrientes de entrada y de salida caracterizadas por un estado de carga local; y
- 55 (b) electrodos primero y segundo posicionados para contactar y estar en comunicación electroquímica con las corrientes de entrada y salida, respectivamente, y configurados para permitir la detección de una diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos, siendo dicha diferencia de potencial eléctrico reflejo de la diferencia en el estado de carga del electrolito en dichas corrientes de entrada y salida;

midiendo dichos electrodos primero y segundo la diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos.

Realización 2. La célula de flujo según la realización 1, en la que los electrodos están posicionados en al menos un trayecto de fluido de entrada y al menos un trayecto de fluido de salida con comunicación electroquímica a través de al

menos una de las células o pilas.

Realización 3. La célula de flujo según la realización 1 o 2, en la que los electrodos en contacto con las corrientes de electrolito de entrada y salida están posicionados a través de un separador para componer una célula electroquímica.

5 Realización 4. La célula de flujo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en la que los electrodos comprenden carbono.

Realización 5. La célula de flujo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 4, siendo la célula de flujo una célula de batería de flujo.

Realización 6. Una pila electroquímica de funcionamiento que comprende al menos una célula de flujo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 5.

10 Realización 7. Un sistema electroquímico que comprende una célula de flujo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 5.

15 Realización 8. Un procedimiento de funcionamiento de una célula de flujo, comprendiendo dicho procedimiento al menos una semicélula que comprende una entrada y una salida a través de las cuales fluye un electrolito durante el funcionamiento de la célula, definiendo de ese modo corrientes de entrada y de salida del electrolito, respectivamente, para esa semicélula, teniendo cada corriente de entrada y de salida un estado de carga local diferente del electrolito de semicélula, comprendiendo dicho procedimiento medir una diferencia en el potencial electroquímico entre las corrientes de entrada y de salida de la al menos una semicélula y opcionalmente tomar las medidas correctivas.

20 Realización 9. Un procedimiento de funcionamiento de una célula de flujo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 5, una pila de la realización 6, o un sistema de la realización 7, comprendiendo dicho procedimiento medir una diferencia en el potencial electroquímico entre las corrientes de entrada y de salida de la al menos una semicélula.

Realización 10. El procedimiento según la realización 8 o 9, en el que la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en la entrada y salida se compara con una curva de calibración.

25 Realización 11. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 8 a 10, en el que la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en la entrada y salida informa de un cambio en una o más velocidades de flujo de electrolito.

Realización 12. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 8 a 11, en el que la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en la entrada y salida informa de un cambio en una o más densidades de corriente de funcionamiento, densidades de potencia, o voltajes en una célula, pila, o pluralidad de células o pilas.

30 Realización 13. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 8 a 12, en el que la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en al menos una entrada y al menos una salida se usa para evaluar el rendimiento relativo de al menos una célula, pila, o pluralidad de células o pilas.

Realización 14. El procedimiento según cualquiera de las realizaciones 8 a 13, en el que la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en al menos una entrada y al menos una salida se combina con otra salida de detector para proporcionar información sobre el sistema de funcionamiento.

35 Realización 15. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 8 a 14, que comprende además correlacionar la diferencia monitorizada en el potencial eléctrico con un ajuste definido previamente de condiciones de control indicativas de estado de carga o estequiometría.

40 Realización 16. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 8 a 15, que comprende además ajustar al menos un parámetro asociado con la célula de flujo electroquímica de funcionamiento de modo que se altere el funcionamiento de la célula.

EJEMPLOS

45 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar algunos de los conceptos descritos dentro de esta descripción. Aunque cada ejemplo se considera que proporciona realizaciones individuales específicas de la composición, procedimientos de preparación y uso, ninguno de los ejemplos debería considerarse que limita las realizaciones más generales descritas en el presente documento.

50 **Ejemplo 1:** En un ejemplo sin embargo ilustrativo, un electrodo de 100 cm² que carga Fe²⁺ para dar Fe³⁺ con 0,1 A/cm² proporciona 10 amperios de corriente. Esto puede expresarse también como 1 coulombio por segundo. Si el electrolito se alimenta con 0,1 l/min y es 0,5 mol/l en Fe³⁺ (por ejemplo, un estado de carga del 50 % de solución 1 M de Fe^{3+/2+}), esto proporciona 0,05 mol/min, o 0,00083 mol/s. Cuando se convierte en coulombios usando la constante de Faraday 96485 C/mol, esto puede expresarse como 80 coulombios por segundo, valor de equivalentes de electrones en el electrodo en la forma de Fe²⁺ que puede cargarse para dar Fe³⁺. La densidad de corriente requiere 10 C/s y están disponibles 80 C/s. La "estequiometría" se define entonces como la cantidad disponible dividida entre la cantidad requerida y en este caso

5 la estequiometría es 8. Por el contrario, la "utilización" se define como la cantidad de Fe^{2+} consumido a medida que el electrolito pasa a través de la célula/pila, y en este caso la utilización será 10/80 o el 12,5 %. Puede observarse fácilmente que para la misma velocidad de flujo, concentración de hierro total y densidad de corriente, cambiará la estequiometría a medida que el electrolito se carga. Llevando a cabo los mismos cálculos para un SOC del 90 % de solución 1 M de Fe (un punto final típico para la carga de un sistema de almacenamiento de energía hasta "cargado completamente"), que es solo 0,1 M en Fe^{2+} , proporciona una estequiometría de solo 1,6 sin embargo una utilización más alta del 62,5 %.

10 La figura 6 muestra datos generados usando un sistema que tiene una semicélula positiva para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, que representa la diferencia de voltaje entre la entrada y salida de una batería de flujo con este posolito. En este caso, el posolito puede observarse que es el reactivo limitante en el final de la carga (izquierda 1/3 de la representación gráfica), y la diferencia de voltaje se vuelve relativamente grande a medida que la estequiometría disminuye hacia el final de la carga con corriente y velocidad de flujo constantes. El posolito no es limitativo en la descarga (centro 1/3 de la representación gráfica), y el voltaje de entrada/salida para las corrientes de posolito aumenta solo modestamente aun cuando el voltaje de la célula disminuye precipitosamente (curva de puntos). El posolito es el reactivo limitativo en el

15 final de la carga (trazado sólido, izquierda 1/3 de la representación gráfica), y la diferencia de voltaje se vuelve relativamente grande a medida que la estequiometría disminuye hacia el final de la carga con corriente y velocidad de flujo constantes. El posolito no es limitativo en la descarga (centro 1/3 de la representación gráfica), y el voltaje de entrada/salida aumenta solo modestamente aun cuando el voltaje de la célula disminuye precipitosamente.

20 Tal como apreciarán los expertos en la técnica, son posibles numerosas modificaciones y variaciones de la presente invención a la luz de estas enseñanzas y todas tales se contemplan por el presente documento. Por ejemplo, además de las realizaciones descritas en el presente documento, la presente invención contempla y reivindica aquellas invenciones que resultan de la combinación de características de la invención citadas en el presente documento y aquellas de las referencias de la técnica anterior citadas que complementan las características de la presente invención.

25 De manera similar, se apreciará que cualquier material, característica o artículo descritos pueden usarse en combinación con cualquier otro material, característica u artículo y tales combinaciones se consideran dentro del alcance de esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Una célula (1) de batería de flujo redox que comprende:
 - (a) al menos una semicélula que comprende una corriente de entrada (5) y una corriente de salida (6), cada dicha corriente de entrada (5) y corriente de salida (6) caracterizada por un estado de carga local; y
 - (b) electrodos primero (2) y segundo (3) posicionados para que estén en comunicación electroquímica con las corrientes de entrada (5) y de salida (6) de la semicélula, respectivamente, y configurados para permitir la detección de una diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos (2, 3), reflejando dicha diferencia de potencial eléctrico la diferencia en estado de carga del electrolito en dichas corrientes de entrada (5) y de salida (6);
 - (c) un dispositivo de medición (4) que mide la diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos (2, 3).
2. La célula (1) de batería de flujo redox según la reivindicación 1, en la que los electrodos (2, 3) están posicionados en al menos un trayecto de fluido de entrada y al menos un trayecto de fluido de salida con comunicación electroquímica a través de al menos una de las células o pilas.
3. La célula (1) de batería de flujo redox según la reivindicación 1 o 2, en la que los electrodos (2, 3) en contacto con las corrientes de electrolito de entrada (5) y de salida (6) están posicionados a través de un separador (7) para componer una célula electroquímica.
4. La célula (1) de batería de flujo redox según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que los electrodos (2, 3) comprenden carbono.
5. Una pila electroquímica de funcionamiento que comprende al menos una célula (1) de batería de flujo redox según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Un sistema electroquímico que comprende una célula (1) de batería de flujo redox según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
7. Un procedimiento de funcionamiento de la célula (1) de batería de flujo redox según la reivindicación 1 que comprende medir una diferencia en el potencial electroquímico entre las corrientes de entrada (5) y de salida (6) de la al menos una semicélula.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en la entrada y salida se compara con una curva de calibración.
9. El procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en la entrada y salida informa de un cambio en una o más velocidades de flujo de electrolito.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en la entrada y salida informa de un cambio en una o más densidades de corriente de funcionamiento, densidades de potencia, o voltajes en una célula, pila, o pluralidad de células o pilas.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en al menos una entrada y al menos una salida se usa para evaluar el rendimiento relativo de al menos una célula, pila, o pluralidad de células o pilas.
12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que la diferencia en los potenciales electroquímicos locales en al menos una entrada y al menos una salida se combina con otra salida del detector para proporcionar información sobre el sistema de funcionamiento.
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, que comprende además correlacionar la diferencia monitorizada en el potencial eléctrico con un ajuste definido previamente de condiciones de control indicativas del estado de carga o estequiometría.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, que comprende además ajustar al menos un parámetro asociado con la célula (1) de flujo electroquímica de funcionamiento de modo que se altere el funcionamiento de la célula.

FIG. 1

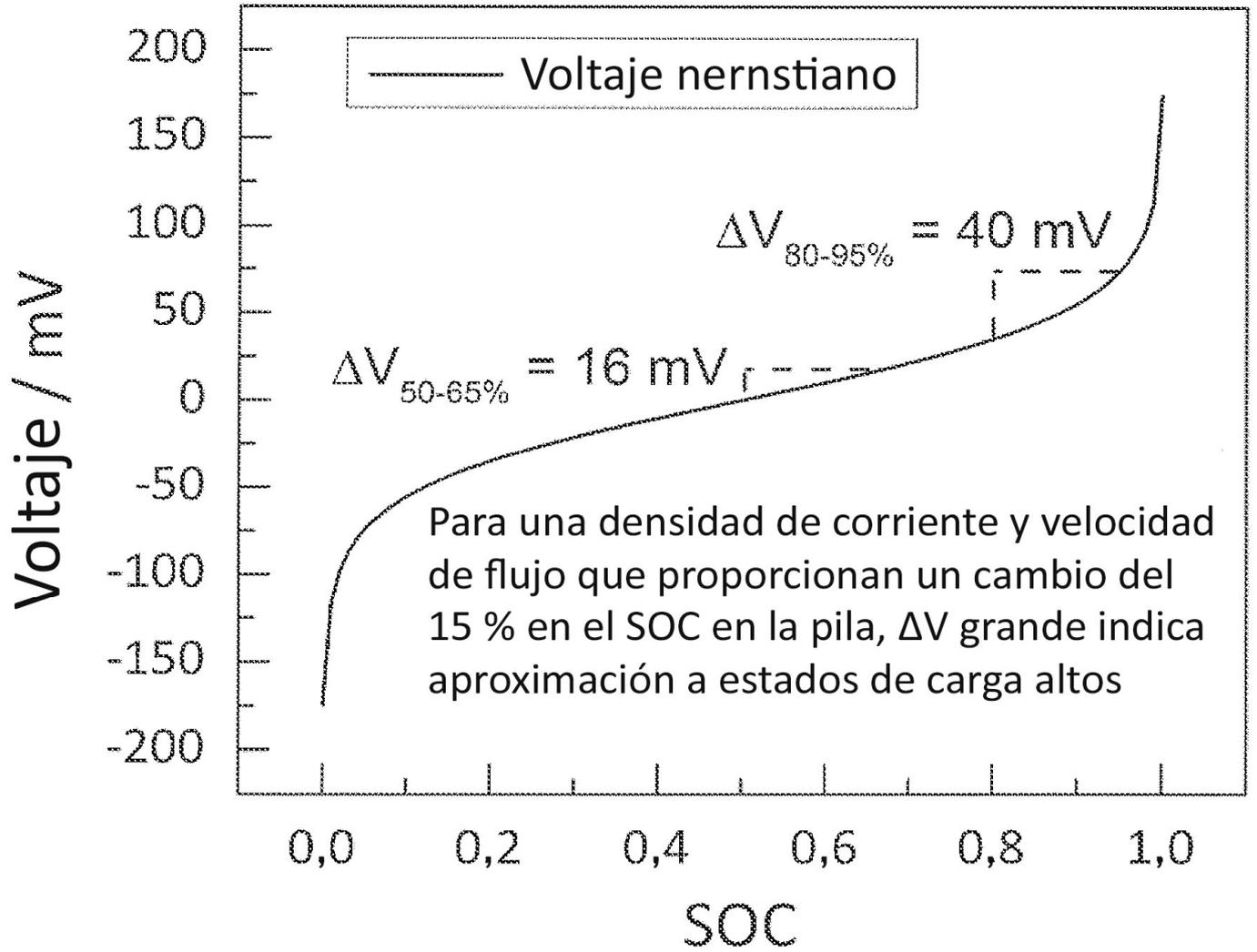


FIG. 2

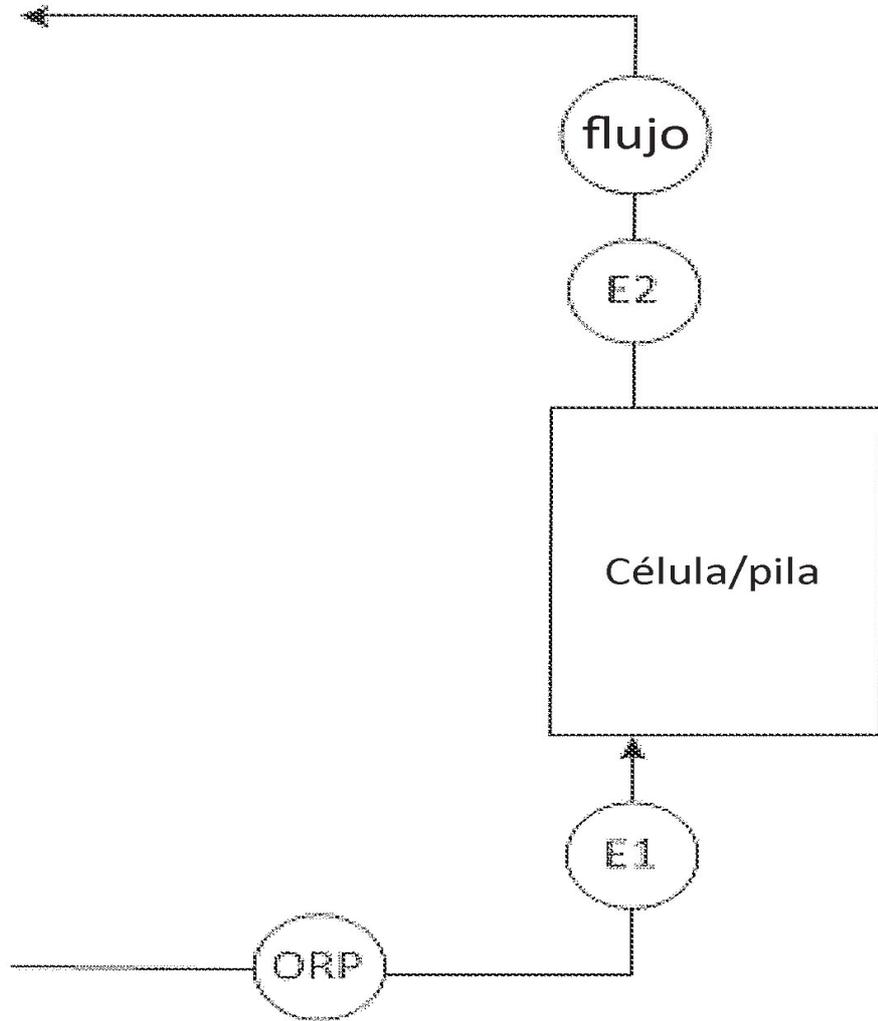


FIG. 3

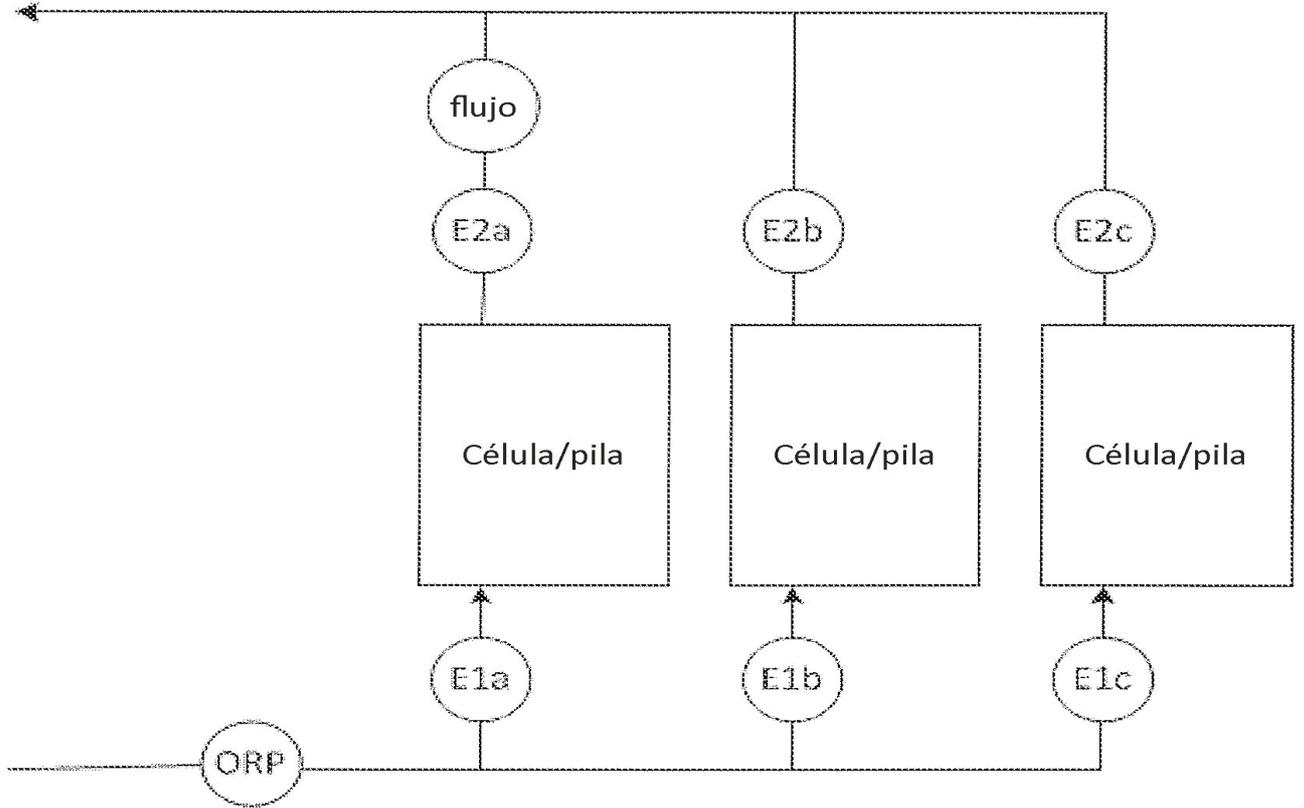


FIG. 4A

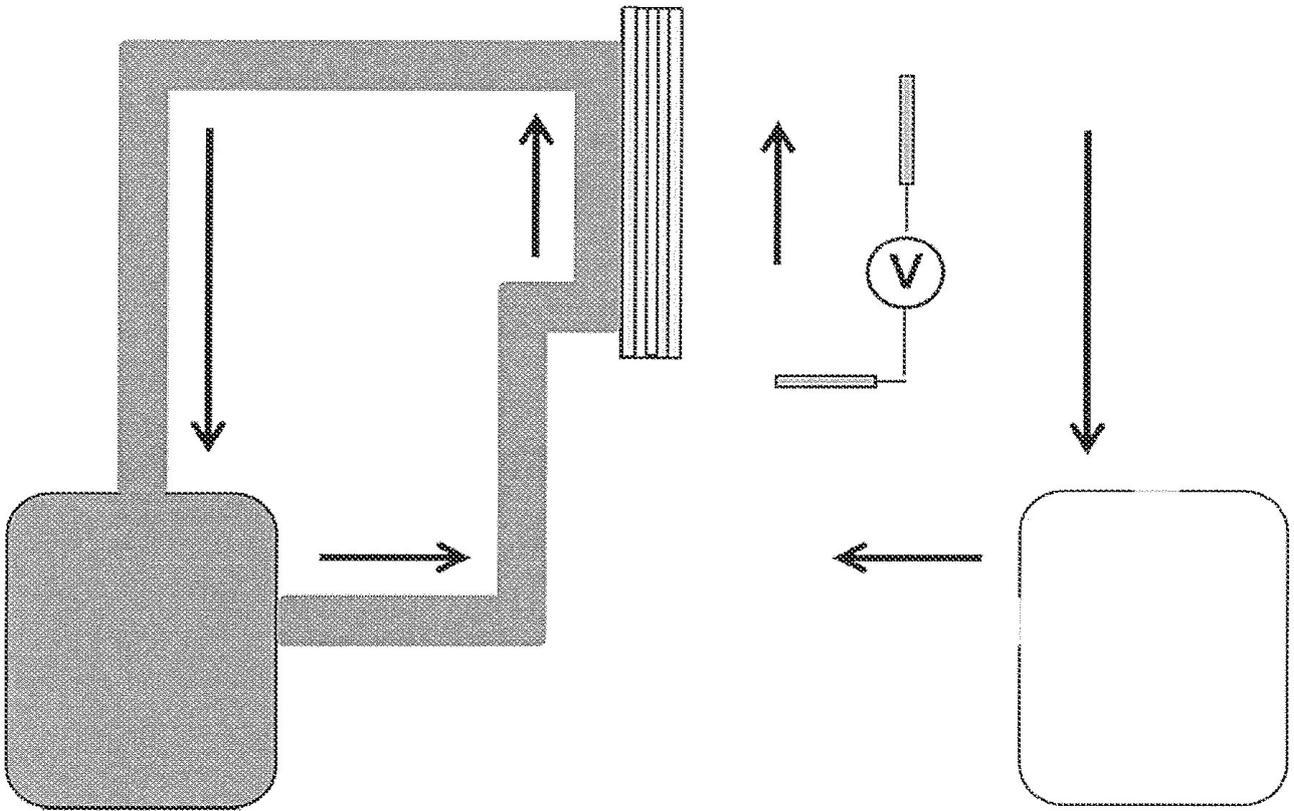


FIG. 4B

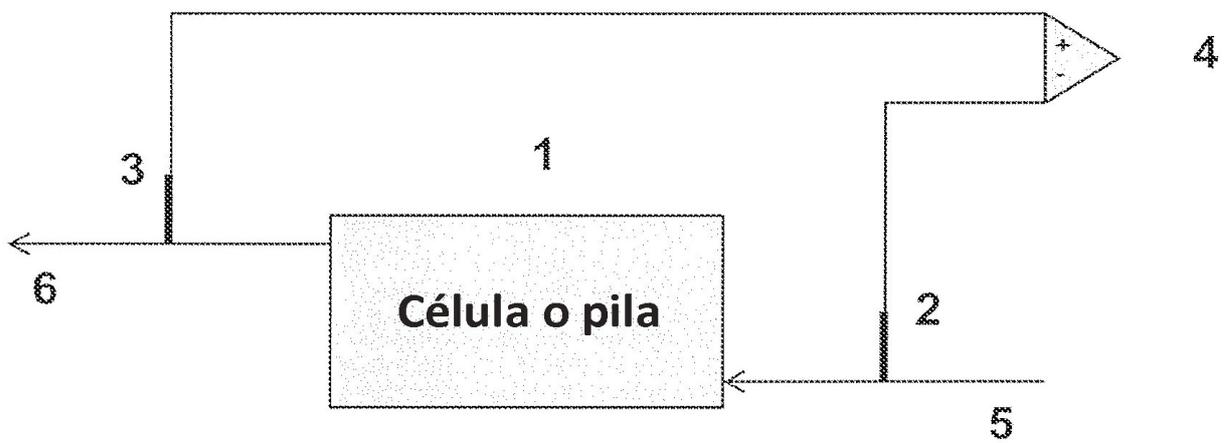


FIG. 5

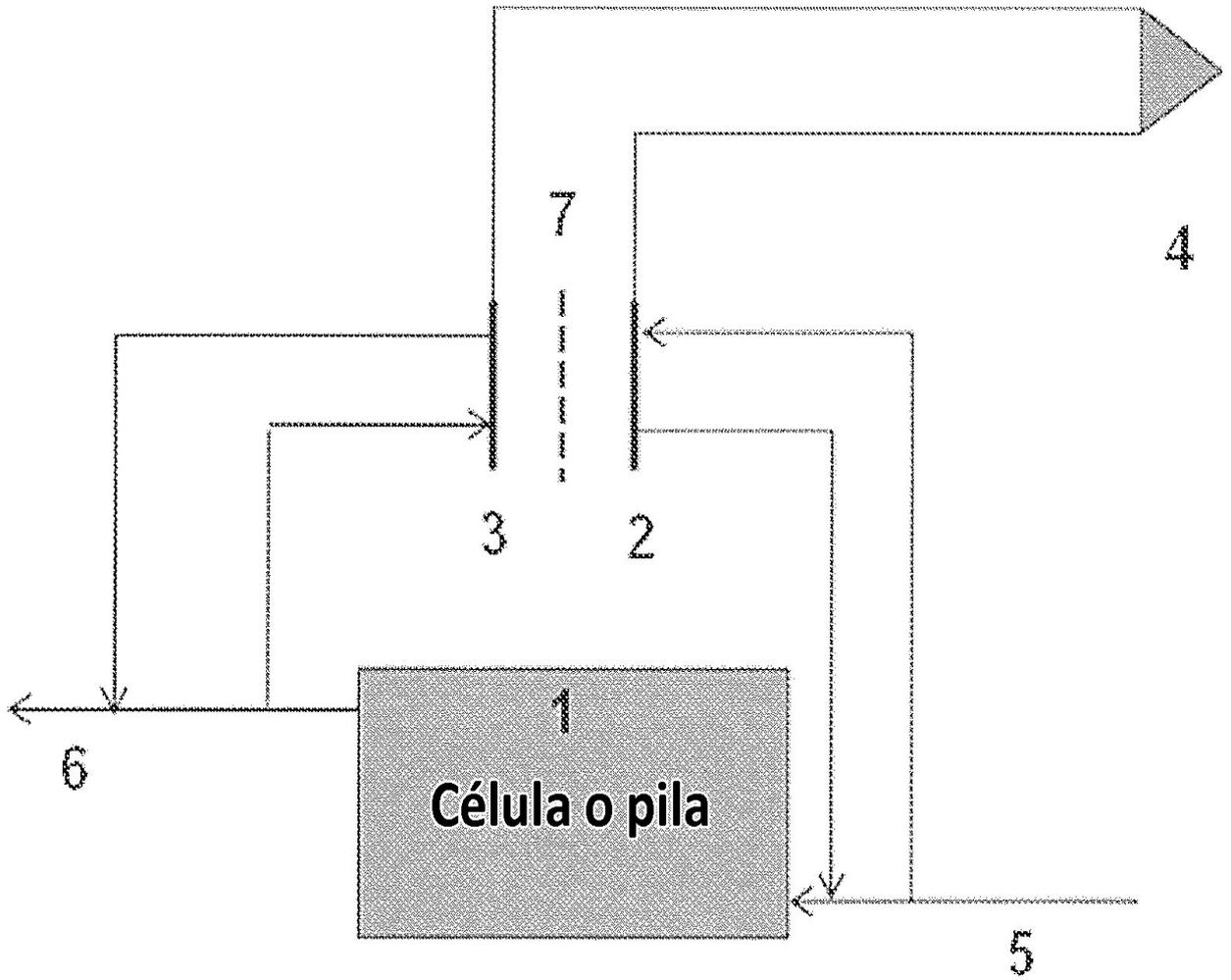


FIG. 6

