

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 075**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)
H01M 8/20 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)
G01N 27/30 (2006.01)
G01N 27/416 (2006.01)
H01M (2006.01)
H01M (2006.01)
H02J 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2014 PCT/US2014/064251**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15073286**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2014 E 14862634 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3069403**

54 Título: **Métodos para determinar el estado de carga y calibrar los electrodos de referencia en una batería de flujo redox**

30 Prioridad:

15.11.2013 US 201361904492 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MORRIS-COHEN, ADAM;
DUFFEY, KEAN;
HAYS, PETER, F. y
LEE, SOPHIA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 818 075 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

Métodos para determinar el estado de carga y calibrar los electrodos de referencia en una batería de flujo redox

Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas

Campo técnico

- 5 La invención se refiere a los métodos para determinar el estado de carga de una batería de flujo redox, equilibrar el estado de carga de dichas baterías, y a los métodos para la calibración de una sonda de potencial de oxidación/reducción (ORP)

Antecedentes

- 10 Las baterías de flujo son sistemas de almacenamiento de energía electroquímica en los que los reactantes electroquímicos, típicamente compuestos redox activos, se disuelven en electrolitos líquidos, que están contenidos individualmente en bucles de electrolito negativo y de electrolito positivo y se hacen circular a través de celdas electroquímicas de reacción donde la energía eléctrica se convierte o se extrae de la energía potencial química de los reactantes mediante reacciones de reducción y oxidación. Especialmente en los sistemas más grandes, que pueden comprender múltiples celdas o apilamientos electroquímicos, es importante poder controlar el estado de carga de cada uno de los electrolitos, por ejemplo, para saber cuándo la batería de flujo está "llena" o "vacía" antes de llegar de hecho a estos estados finales.

- 15 El estado de carga (SOC) del electrolito expresa la relación de concentraciones de material activo cargado y no cargado y es un parámetro útil para describir qué fracción de la capacidad de una batería es utilizada para almacenar energía. Si todo el material activo está descargado, se dice que el electrolito tiene un estado de carga del 0 %, y si todo el material activo está en estado de carga, el estado de carga es del 100 %. En cualquier estado de carga intermedio (0% < SOC < 100%) habrá una concentración distinta de cero tanto del material activo cargado como del material activo descargado.

- 20 Para un rendimiento óptimo, el estado inicial de tal sistema típicamente provee que el electrolito negativo y el positivo contengan cantidades equimolares de las especies redox activas. Pero después de que el sistema haya experimentado cierto número de ciclos de carga/descarga, el electrolito positivo y el electrolito negativo pueden desequilibrarse debido a reacciones secundarias durante estas operaciones - por ejemplo, en algunos sistemas acuosos, la generación de hidrógeno a partir del agua hace que el electrolito negativo alcance un estado de carga inferior al del electrolito positivo -.

- 25 Un estado de desequilibrio puede ser corregido procesando el electrolito en una celda de reequilibrio. Sin embargo, antes de que esto pueda hacerse, es necesario evaluar el estado de carga de los electrolitos individuales para determinar cuánto de la reacción de reequilibrado se requiere para reequilibrar el sistema.

- 30 El monitoreo del estado de carga de los electrolitos de las baterías de flujo se puede hacer usando mediciones electroquímicas. Las mediciones electroquímicas suelen medir el potencial de semicelda en equilibrio comparando el potencial sólido de un electrodo, tal como un electrodo de platino, que está sumergido en la solución electrolítica con el potencial de un electrodo de referencia de potencial conocido y fijo en contacto iónico con la solución. Para cualquier composición de materiales activos cargados y no cargados (0% < SOC < 100%) existe un valor único del potencial de semicelda en equilibrio, E_{eq} , dado por la ecuación de Nernst (Ecuación 1)

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_R}{c_O} \right) \quad (1)$$

- 35 donde E^0 es el potencial estándar del par redox, R es la constante de gas, T es la temperatura del electrolito, n es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday, c_R es la concentración de especies reducidas y c_O es la concentración de especies oxidadas. La ecuación 2 muestra la ecuación 1 en términos de porcentaje de especies reducidas, S.

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{S}{100 - S} \right) \quad (2)$$

Reordenando las ecuaciones 2 para resolver S se obtiene la ecuación 3.

$$S = \left(\frac{100}{1 + \exp \left[\frac{-nF}{RT} (E_{eq} - E^0) \right]} \right) \quad (3)$$

45

El método típico para determinar el estado de carga de una solución es medir el potencial de semicelda en equilibrio comparando el potencial sólido del electrodo con un electrodo de referencia calibrado y calcular S utilizando la ecuación 3. Sin embargo, a menudo es difícil obtener mediciones precisas del potencial sólido porque los electrodos de referencia frente a los que se mide el potencial sólido son propensos a la deriva del potencial y a la "contaminación" cuando están en contacto con el electrolito durante períodos prolongados.

En la presente descripción se ofrecen, entre otras cosas, métodos mejorados para determinar el estado de carga y métodos para equilibrar el estado de carga utilizando dichos métodos.

Resumen

La invención se refiere a un método para determinar el estado de carga de una semicelda dentro de una batería de flujo redox que comprende un electrolito, comprendiendo el método: i) medir la tasa de cambio del potencial de reducción de la semicelda en equilibrio del electrolito a medida que la carga pasa a la solución electrolítica dentro de la celda; y ii) correlacionar la tasa de cambio del potencial de reducción de la semicelda en equilibrio con el estado de carga de dicha semicelda.

La tasa de cambio del potencial de reducción de la semicelda en equilibrio (dE/dS) puede, en algunos casos, determinarse mediante la ecuación

$$\frac{dE}{dS} = -\frac{RT}{nF} \left(\frac{100}{S^2 - 100S} \right) \quad (4)$$

donde S es el porcentaje de especies de electrolitos en el estado reducido, T es la temperatura del electrolito, R es la constante de gas, n es el número de electrones en la reacción, y F es la constante de Faraday. El término dS es el cambio diferencial en el porcentaje de especies reducidas y puede determinarse mediante la ecuación

$$dS = \frac{A \cdot h}{c \cdot V \cdot F \cdot \frac{1}{3600}} \quad (5)$$

donde A es la cantidad de corriente circulada a través del electrolito en amperios, h = número de horas que la corriente se circuló a través de la celda, c es la concentración de material activo en el electrolito, V es el volumen del electrolito y F es la constante de Faraday.

En algunos métodos, el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio se mide usando un electrodo de carbono y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Un electrodo de carbono preferido es un electrodo de carbono vítreo.

En algunos métodos, la correlación de la tasa de cambio con el estado de carga se hace utilizando un conjunto de datos de calibración, relacionando el conjunto de datos de calibración al menos un estado de carga con al menos una tasa de cambio. La presente invención puede ser utilizada con electrolitos que se comportan en conformidad con la ecuación de Nernst, así como con aquellos que no se comportan de esa manera. El uso de los datos de calibración es una de las formas en que esto se logra.

En ciertas realizaciones, la celda es la primera o la segunda celda de una batería de flujo donde la batería comprende:

una primera celda que comprende (i) un primer electrolito acuoso que comprende un primer material redox activo y (ii) un primer electrodo en contacto con el primer electrolito acuoso;

una segunda celda que comprende (i) un segundo electrolito acuoso que comprende un segundo material redox activo y (ii) un segundo electrodo en contacto con el segundo electrolito acuoso; y

un separador que comprende una membrana dispuesta entre el primer y el segundo electrolito acuoso. En algunas realizaciones preferidas, la membrana es una membrana de ionómero.

En otro aspecto de la invención, la invención se refiere a los métodos para equilibrar el estado de carga entre dos celdas de una batería de flujo redox, comprendiendo el método:

(1) determinar el estado de carga de una primera celda dentro de la batería de flujo redox, comprendiendo la primera celda una primera solución electrolítica; la determinación se realiza mediante (i) la medición de una primera tasa de cambio en el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio de la primera celda a medida que la corriente circula a través de la primera solución electrolítica; y (ii) la correlación de la primera tasa de cambio en el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio con el estado de carga de la primera celda;

(2) determinar el estado de carga de una segunda celda dentro de la batería de flujo redox, comprendiendo la segunda celda una segunda solución electrolítica; la determinación se realiza mediante (i) la medición de una segunda tasa de cambio en el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio de la segunda celda a medida que la corriente circula a través de la segunda solución electrolítica; y (ii) la correlación de la segunda tasa de cambio en el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio con el estado de carga de la segunda celda;

(3) determinar la diferencia entre los estados de carga de la primera y la segunda celdas; y

(4) si la diferencia del estado de carga entre la primera y la segunda celdas excede un primer valor predeterminado, recargar al menos una celda de tal manera que la diferencia en el estado de carga entre la primera y la segunda celdas sea inferior a un segundo valor predeterminado; en donde el primer valor predeterminado es mayor que el segundo valor predeterminado.

En otro aspecto de la invención, la invención se refiere a los métodos de calibración de una sonda ORP que comprenden:

determinar el estado de carga de la semicelda en la que se encuentra la sonda mediante

(i) la medición de la tasa de cambio del potencial de reducción de la semicelda en equilibrio cuando se circula corriente a través de una solución electrolítica asociada a la celda; y

(ii) la correlación de la tasa de cambio del potencial de reducción de la semicelda en equilibrio con el estado de carga de la celda; y

determinar el potencial medido del electrolito en la semicelda usando la sonda ORP a calibrar;

determinar el potencial teórico del electrolito en base a una relación conocida entre el estado de carga y el potencial de la semicelda en equilibrio del electrolito; y

determinar la diferencia entre el potencial teórico y el potencial medido utilizando la diferencia para calibrar la sonda ORP.

La invención también se refiere a los sistemas que comprenden electrodos adaptados para determinar el estado de carga de una semicelda dentro de una batería de flujo redox. El sistema utiliza un electrodo y un electrodo de referencia para medir la tasa de cambio en el potencial de reducción de semicelda en equilibrio del electrolito a medida que la carga pasa a la solución electrolítica dentro de la celda; y luego correlaciona la tasa de cambio en el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio con el estado de carga de la semicelda. Los sistemas que utilizan electrodos también pueden utilizarse para equilibrar el estado de carga de una batería de flujo o para calibrar una sonda ORP.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra una batería de flujo ejemplar.

La figura 2 presenta una gráfica del cambio en el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio por porcentaje de cambio de especies reducidas (dE/dS) frente al estado de carga (S) para una semicelda que se cargó del 30 % al 80 % del estado de carga. El potencial de reducción de semicelda en equilibrio se midió utilizando un electrodo de disco de carbono vítreo y un electrodo de referencia de $Ag/AgCl$.

La figura 3 presenta una gráfica del factor de corrección medido para un $Ag/AgCl$ en contacto prolongado con una solución electrolítica concentrada en función del tiempo hallado utilizando el método de esta invención.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

En algunos aspectos, la invención se refiere a los métodos para determinar el estado de carga de una semicelda dentro de una batería de flujo redox, comprendiendo el método: (i) medir la tasa de cambio del potencial de reducción de semicelda en equilibrio del electrolito a medida que la carga pasa a la solución electrolítica dentro de la celda; y (ii) correlacionar la tasa de cambio del potencial de reducción de la semicelda en equilibrio con el estado de carga de la semicelda. Otros aspectos se refieren a los métodos para equilibrar el estado de carga de una batería de flujo y a los métodos de calibración de una sonda de oxidación/reducción.

En general, hay una relación entre el potencial de equilibrio de la semicelda de un electrolito y el estado de carga de un electrolito. Típicamente, se mide el potencial de la semicelda en equilibrio del electrolito y luego se calcula el estado de carga del electrolito. El método de calibración de la invención en consideración funciona a la inversa. Uno mide el estado de carga de la solución según lo calculado mediante los métodos descritos en el presente documento, y luego utiliza ese estado de carga para calcular el potencial teórico de la semicelda en equilibrio del electrolito. El potencial teórico de la semicelda en equilibrio es el potencial que uno mediría con una sonda ORP perfectamente calibrada o ideal. Una sonda de ORP real en contacto prolongado con un electrolito medirá, en general, el potencial de la semicelda en equilibrio del electrolito como ligeramente (normalmente +/- 15 mV) diferente

al potencial teórico. El electrodo real se calibra añadiendo o restando un factor de corrección igual a la diferencia entre el potencial teórico de la semicelda en equilibrio y el potencial real de la semicelda en equilibrio. El factor de corrección se aplica entonces a todas las mediciones subsiguientes de la sonda ORP.

- 5 Los métodos de esta invención se basan en la medición de la tasa de cambio del potencial de la semicelda en equilibrio cuando se hace circular corriente a la solución de electrolito (dE/dS). Este método no requiere que uno conozca el potencial exacto del electrodo de referencia y, por lo tanto, no requiere calibración y es robusto frente a la deriva del potencial y a la contaminación. En lugar de confiar en las mediciones directas del potencial de la semicelda en equilibrio para calcular el estado de carga del sistema, uno mide los cambios en el potencial de la semicelda en equilibrio en función de la cantidad de carga que pasa al electrolito.
- 10 La tasa de cambio del potencial de reducción de la semicelda en equilibrio (dE/dS) puede determinarse mediante la ecuación

$$\frac{dE}{dS} = -\frac{RT}{nF} \left(\frac{100}{S^2 - 100S} \right) \quad (4)$$

- 15 donde S es el porcentaje de especies de electrolitos en el estado reducido, T es la temperatura del electrolito, R es la constante de gas, n es el número de electrones en la reacción, y F es la constante de Faraday. dS es el cambio diferencial en el porcentaje de especies reducidas y puede determinarse mediante la ecuación

$$dS = \frac{A \cdot h}{c \cdot V \cdot F \cdot \frac{1}{3600}} \quad (5)$$

donde A es la cantidad de corriente que circula a través del electrolito, h = número de horas que la corriente circuló a través de la celda, c es la concentración de material activo en el electrolito, V es el volumen del electrolito y F es la constante de Faraday.

- 20 Se puede observar que el E_0 de las ecuaciones 2a y 2b desaparece y la ecuación 4 no depende de la referencia a ninguna escala de potencial absoluto. Para determinar el SOC del sistema, uno mide el potencial de la semicelda en equilibrio en el tiempo 1, se hace circular una cantidad conocida de corriente a la solución y se vuelve a medir el potencial de la semicelda en equilibrio en el tiempo 2. La diferencia de energía entre esas dos mediciones es dE. El término diferencial dS viene dado por la ecuación 5.

- 25 En algunos métodos, la correlación de la tasa de cambio se hace utilizando un conjunto de datos de calibración, relacionando el conjunto de datos de calibración al menos un estado de carga con al menos una tasa de cambio.

En ciertas realizaciones, la celda es la primera o la segunda celda de una batería de flujo donde la batería comprende:

- 30 una primera celda que comprende (i) un primer electrolito acuoso que comprende un primer material redox activo y (ii) un primer electrodo en contacto con el primer electrolito acuoso;

una segunda celda que comprende (i) un segundo electrolito acuoso que comprende un segundo material redox activo y (ii) un segundo electrodo en contacto con el segundo electrolito acuoso; y

un separador que comprende una membrana dispuesta entre el primer y el segundo electrolito acuoso. En algunas realizaciones preferidas, la membrana es una membrana de ionómero.

- 35 Se puede utilizar una amplia variedad de electrodos de referencia con la invención en consideración para la determinación del potencial de reducción de equilibrio de la semicelda. Un electrodo preferido es un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Tales electrodos pueden obtenerse, por ejemplo, de BASi (Bioanalytical Systems, Inc.) de West Lafayette, Indiana. Otros electrodos de referencia incluyen electrodos de hidrógeno reversible (RHE), electrodos de calomelano saturado (SCE), electrodos de hidrógeno normal (NHE) y el electrodo de hidrógeno estándar (SHE).
- 40

- En general, con la invención se puede usar cualquier electrodo no polarizable como electrodo de trabajo. Los electrodos de oro, platino y carbono son ejemplos de electrodos no polarizables adecuados. Un proveedor de tales electrodos es la Pine Instrument Company de Grove City, Pennsylvania. En algunas realizaciones preferidas, se utilizan electrodos de carbono vítreo. Estos electrodos son bien conocidos en la técnica y están contruidos de carbono no grafitizante. El carbono vítreo es sustancialmente inerte química y térmicamente y tiene buenas propiedades de dureza. Además, el carbono vítreo tiene una buena conductividad eléctrica. Los electrodos de carbono vítreo pueden obtenerse, por ejemplo, de BASi (Bioanalytical Systems, Inc.) de West Lafayette, Indiana.
- 45

En algunos métodos, el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio se mide utilizando un electrodo de carbono y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Un electrodo de carbono preferido es un electrodo de carbono vítreo.

5 Al considerar la invención, hay que distinguir entre los electrodos que forman parte del diseño de la batería de flujo y las sondas de potencial de reducción de oxidación (ORP) (un electrodo de carbono y un electrodo de cloruro de plata, por ejemplo) que se utilizan para medir el potencial de reducción de equilibrio de la semicelda utilizado en los cálculos del SOC.

10 La presente invención puede comprenderse más fácilmente si se hace referencia a la siguiente descripción tomada en relación con las figuras y ejemplos que la acompañan, todos los cuales forman parte de esta descripción. Debe entenderse que esta invención no se limita a los productos, métodos, condiciones o parámetros específicos descritos y/o mostrados en el presente documento, y que la terminología utilizada en el presente documento tiene por objeto describir determinadas realizaciones a modo de ejemplo únicamente y no pretende limitar ninguna invención reivindicada. De manera similar, a menos que se indique específicamente lo contrario, toda descripción de un posible mecanismo o modo de acción o motivo de mejora tiene por objeto ser meramente ilustrativa, y la invención que se describe en el presente documento no debe estar limitada por la corrección o incorrección de ninguno de esos mecanismos o modos de acción o motivos de mejora sugeridos. A lo largo de este texto, se reconoce que las descripciones se refieren a composiciones y métodos de hacer y usar las composiciones. Es decir, cuando la descripción describe y/o reivindica una característica o realización asociada con un sistema o aparato o un método de fabricar o utilizar un sistema o aparato, se aprecia que dicha descripción y/o reivindicación tiene por objeto ampliar esas características o realización a las realizaciones en cada uno de esos contextos (es decir, sistema, aparato y métodos de utilización).

15 En la presente descripción las formas singulares "un", "uno", "una", y "el", "lo", "la" incluyen la referencia al plural, y la referencia a un valor numérico particular incluye por lo 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 por lo menos uno de entre tales materiales y los equivalentes de los mismos conocidos por los expertos en la técnica, y así sucesivamente.

20 Cuando un valor se expresa 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 en función de las propiedades deseadas que se pretende obtener mediante la materia descrita y debe interpretarse en el contexto específico en que se utiliza, en base a su función. El experto en la técnica podrá interpretar esto de forma rutinaria. En algunos casos, el número de cifras significativas utilizadas para un valor particular puede ser un método no limitante de determinar la extensión de la palabra "aproximadamente". En otros casos, las gradaciones utilizadas en series de valores pueden ser utilizadas para determinar el intervalo pretendido disponible para el término "aproximadamente" para cada valor. Cuando están presentes, todos los intervalos son inclusivos y combinables. Es decir, las referencias a los valores declarados en los intervalos incluyen todos los valores dentro de ese intervalo.

25 Se apreciará que ciertas características de la invención que, para mayor claridad, se describen en el presente documento en el contexto de las distintas realizaciones, pueden también proporcionarse en combinación en una sola realización. Es decir, a menos que sean obviamente incompatibles o estén específicamente excluidas, se considera que cada realización individual es combinable con cualquier otra realización o realizaciones y que dicha combinación se considera otra realización. A la inversa, varias características de la invención que, para mayor brevedad, se describen en el contexto de una sola realización, también pueden proporcionarse por separado o en cualquier subcombinación. Por último, si bien una realización puede describirse como parte de una serie de pasos o como parte de una estructura más general, cada uno de los pasos también puede considerarse una realización independiente en sí misma, combinable con otras.

30 Cuando se presenta una lista, a menos que se indique lo contrario, debe entenderse que cada elemento individual de esa lista, y cada combinación de esa lista, es una realización distinta. Por ejemplo, debe interpretarse que una lista de realizaciones presentada como "A, B o C" incluye las realizaciones "A", "B", "C", "A o B", "A o C", "B o C" o "A, B o C".

35 Se cree que las siguientes descripciones son útiles para comprender la(s) presente(s) invención(es). Partiendo de los primeros principios, un electrolito en una batería de flujo consiste en un material activo que puede almacenar electrones; el material activo existe, por tanto, tanto en un estado cargado como en un estado descargado (o no cargado). Si todo el material activo está descargado, se dice que el electrolito tiene un estado de carga del 0 %; a la inversa, si todo el material activo está en estado de carga, el estado de carga es del 100 %. En cualquier estado de carga intermedio (0% < SOC < 100%) habrá una concentración distinta de cero tanto del material activo cargado como del material activo descargado. Cuando la corriente pasa a través de un electrodo en contacto con dicho electrolito, las moléculas del material activo se cargarán o descargarán dependiendo del potencial del electrodo. Para un electrodo de área finita, la densidad de corriente límite ($i_{\text{límite}}$) será proporcional a la concentración de las especies que están siendo consumidas por el proceso electroquímico.

Las baterías de flujo pueden describirse en términos de una primera cámara que comprende un electrodo negativo que entra en contacto con un primer electrolito acuoso; una segunda cámara que comprende un electrodo positivo que entra en contacto con un segundo electrolito acuoso; y un separador dispuesto entre el primer y el segundo electrolito. Las cámaras de electrolitos proporcionan depósitos separados dentro de la celda, a través de los cuales el primer y/o el segundo electrolito fluyen con el fin de contactar los electrodos respectivos y el separador. Cada cámara y su electrodo y electrolito asociado definen su correspondiente semicelda. El separador proporciona varias funciones que incluyen, por ejemplo: (1) servir de barrera a la mezcla del primer y el segundo electrolito; (2) aislar electrónicamente para reducir o prevenir los cortocircuitos entre los electrodos positivos y negativos; y (3) proporcionar un transporte de iones entre las cámaras de electrolitos positiva y negativa, equilibrando así el transporte de electrones durante los ciclos de carga y descarga. Los electrodos positivos y negativos proporcionan una superficie para las reacciones electroquímicas durante la carga y la descarga. Durante un ciclo de carga o descarga, los electrolitos pueden ser transportados desde tanques de almacenamiento separados a través de las cámaras de electrolitos correspondientes. En un ciclo de carga, se aplica energía eléctrica al sistema en donde el material activo contenido en el segundo electrolito experimenta una oxidación de uno o más electrones y el material activo del primer electrolito experimenta una reducción de uno o más electrones. De manera similar, en un ciclo de descarga el segundo electrolito se reduce y el primer electrolito se oxida produciendo energía eléctrica.

En la figura 1 se muestra una batería de flujo ejemplar. Como se muestra en esa figura, un sistema de batería de flujo puede incluir una celda electroquímica que presenta un separador 20 (por ejemplo, una membrana) que separa los dos electrodos de la celda electroquímica. El electrodo 10 es un material conductor adecuado, tal como un metal, carbono, grafito y similares. El tanque 50 puede contener el primer material 30 redox, que es susceptible de permutar entre un estado oxidado y uno reducido.

Una bomba 60 puede efectuar el transporte del primer material 30 activo del tanque 50 a la celda electroquímica. La batería de flujo también incluye adecuadamente un segundo tanque (no señalado) que contiene el segundo material 40 activo. El segundo material 40 activo puede ser o no ser el mismo que el material 30 activo. Una segunda bomba (no señalada) puede efectuar el transporte del segundo material 40 redox a la celda electroquímica. También pueden utilizarse bombas para efectuar el transporte de los materiales activos desde la celda electroquímica hasta los tanques del sistema. Pueden utilizarse otros métodos para efectuar el transporte de fluidos, por ejemplo, sifones, para transportar el material redox dentro y fuera de la celda electroquímica. También se muestra una fuente 70 de energía o carga, que completa el circuito de la celda electroquímica y permite al usuario recoger o almacenar electricidad durante el funcionamiento de la celda.

Los separadores se clasifican generalmente como sólidos o porosos. Las membranas sólidas típicamente comprenden una membrana de intercambio de iones, en la que un ionómero facilita el transporte de iones móviles a través del cuerpo del polímero. La facilidad con la que los iones se conducen a través de la membrana puede caracterizarse por una resistencia, típicamente una resistencia por área en unidades de $\Omega \text{ cm}^2$. La resistencia por área es una función de la conductividad inherente de la membrana y del espesor de la misma. Las membranas finas son deseables para reducir las ineficiencias en las que incurre la conducción de los iones y, por lo tanto, pueden servir para aumentar la eficiencia de la tensión del dispositivo de almacenamiento de energía. Las tasas de cruce de material activo también son una función del espesor de la membrana, y típicamente disminuyen con el aumento del espesor de la membrana. El cruce representa una pérdida de eficiencia de la corriente que debe equilibrarse con las ganancias de eficiencia en la tensión mediante el uso de una membrana delgada.

Las membranas porosas son membranas no conductoras que permiten la transferencia de carga entre dos electrodos a través de canales abiertos llenos de electrolito conductor. Las membranas porosas son permeables a los productos químicos líquidos o gaseosos. Esta permeabilidad aumenta la probabilidad de que los productos químicos pasen a través de la membrana porosa de un electrodo a otro causando contaminación cruzada y/o reducción de la eficiencia energética de la celda. El grado de esta contaminación cruzada depende, entre otras características, del tamaño (el diámetro efectivo y la longitud del canal) y el carácter (hidrofobicidad/hidrofilicidad) de los poros, la naturaleza del electrolito y el grado de humectación entre los poros y el electrolito.

Esos separadores de intercambio de iones también pueden comprender membranas, que a veces se denominan membrana de electrolito polimérico (PEM) o membrana conductora de iones (ICM). Las membranas, según la presente descripción, pueden comprender cualquier polímero adecuado, típicamente una resina de intercambio de iones, por ejemplo, una membrana de intercambio de aniones o cationes poliméricos, o una combinación de los mismos. La fase móvil de tal membrana puede comprender, y/o es responsable del transporte primario o preferencial (durante el funcionamiento de la batería) de al menos un mono, di, tri o un catión de valencia superior y/o un mono, di, tri o un anión de valencia superior, que no sean protones o iones de hidróxido.

De manera adicional, también pueden utilizarse membranas sustancialmente no fluoradas que se modifican con grupos de ácido sulfónico (o grupos sulfonato con intercambio de cationes). Entre esas membranas figuran aquellas que tienen una estructura sustancialmente aromática, por ejemplo, el poliestireno, el polifenileno, la bifenil sulfona (BPSH) o los termoplásticos tales como las poliétercetonas o las poliétersulfonas. Entre los ejemplos de membranas de intercambio de iones se encuentra el Nafion®.

- También se pueden usar membranas porosas tipo separador de baterías. Debido a que no contienen ninguna capacidad inherente de conducción iónica, tales membranas están típicamente impregnadas con aditivos a fin de que funcionen. Estas membranas están típicamente compuestas de una mezcla de un polímero, y un relleno inorgánico, y una porosidad abierta. Los polímeros adecuados incluyen aquellos químicamente compatibles con los electrolitos de los sistemas descritos actualmente, incluyendo el polietileno de alta densidad, el polipropileno, el difluoruro de polivinilideno (PVDF) o el politetrafluoroetileno (PTFE). Los rellenos inorgánicos adecuados incluyen material de matriz de carburo de silicio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, fosforo de zinc, y ceria y las estructuras pueden estar soportadas internamente con una estructura sustancialmente no-ionomérica, incluyendo estructuras de malla tales como se conocen para este propósito en la técnica.
- Los métodos son flexibles en su utilidad con una gama de pares redox y electrolitos como materiales activos, incluyendo aquellos pares que comprenden un metal o metaloide de los Grupos 2-16, incluyendo los elementos lantánidos y actínidos; por ejemplo, incluidos aquellos en los que el par redox comprende Al, As, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, W, Zn o Zr, incluidos los compuestos de coordinación de los mismos, y con soluciones electrolíticas acuosas o no acuosas.
- Debe entenderse que la figura 1 representa una realización específica, no limitante, de una batería de flujo. Por consiguiente, los dispositivos según la presente descripción pueden o no incluir todos los aspectos del sistema descrito en la figura 1. Como ejemplo, un sistema según la presente descripción puede incluir materiales activos que sean sólidos, líquidos o gases y/o sólidos, líquidos o gases disueltos en solución, o en suspensiones. Los materiales activos pueden almacenarse en un tanque, en un recipiente abierto a la atmósfera, o ser simplemente liberados a la atmósfera.
- En algunos casos, un usuario puede desear proporcionar tensiones de carga o descarga mayores que las disponibles en una sola batería. En tales casos, y en ciertas realizaciones, entonces, varias baterías se conectan en serie de tal manera que se añade la tensión de cada celda. Puede emplearse un material eléctricamente conductor, pero no poroso (por ejemplo, una placa bipolar) para conectar las celdas de batería adyacentes en un apilamiento bipolar, lo que permite el transporte de electrones, pero impide el transporte de fluidos o gases entre las celdas adyacentes. Los compartimentos de los electrodos positivos y negativos de las celdas individuales están conectados fluidicamente de forma adecuada mediante los colectores de fluidos positivos y negativos comunes del apilamiento. De esta manera, las celdas electroquímicas individuales pueden apilarse en serie para obtener una tensión de funcionamiento deseado.
- En realizaciones adicionales, las celdas, los apilamientos de celdas o las baterías pueden incorporarse a sistemas más grandes de almacenamiento de energía, incluyendo adecuadamente tuberías y controles útiles para el funcionamiento de estas grandes unidades. Las tuberías, controles y otros equipos adecuados para tales sistemas son conocidos en la técnica, e incluyen, por ejemplo, tuberías y bombas en comunicación fluida con las respectivas cámaras de reacción electroquímica para mover los electrolitos dentro y fuera de las respectivas cámaras y tanques de almacenamiento para albergar los electrolitos cargados y descargados. Los sistemas de almacenamiento y generación de energía descritos por la presente descripción pueden incluir también bucles de circulación de electrolitos, pudiendo dichos bucles comprender una o más válvulas, una o más bombas y, opcionalmente, una línea de igualación de presión. Los sistemas de almacenamiento y generación de energía de esta descripción también pueden incluir un sistema de gestión de operaciones. El sistema de gestión de operaciones puede ser cualquier dispositivo controlador adecuado, tal como un ordenador o un microprocesador, y puede contener un circuito lógico que establezca el funcionamiento de cualquiera de las diversas válvulas, bombas, bucles de circulación y similares.
- En algunas realizaciones, un sistema de baterías de flujo puede comprender una batería de flujo (incluida una celda o un apilamiento de celdas); tanques de almacenamiento y tuberías para contener y transportar los electrolitos; equipo y programas informáticos de control (que pueden incluir sistemas de seguridad); y una unidad de acondicionamiento de potencia. El apilamiento de celdas de la batería de flujo realiza la conversión de los ciclos de carga y descarga y determina la potencia máxima del sistema de almacenamiento de energía, que en algunas realizaciones puede estar en el orden de los kW. Los tanques de almacenamiento contienen los materiales activos positivos y negativos; el volumen del tanque determina la cantidad de energía almacenada en el sistema, que puede medirse en kWh. El software de control, el equipo informático y los sistemas de seguridad opcionales incluyen adecuadamente sensores, equipos de mitigación y otros controles y salvaguardias electrónicos y de equipos informáticos para garantizar un funcionamiento seguro, autónomo y eficiente del sistema de almacenamiento de energía de la batería de flujo. Tales sistemas son conocidos por aquellos con conocimientos ordinarios en la técnica. Se puede utilizar una unidad de acondicionamiento de potencia en el frontal del sistema de almacenamiento de energía para convertir la energía entrante y saliente en una tensión y una corriente que sean óptimas para el sistema de almacenamiento de energía o la aplicación. Por ejemplo, en 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 de CA entrante en electricidad de CC a una tensión y una corriente adecuadas para el apilamiento electroquímico. En un ciclo de descarga, la pila produce energía eléctrica de CC y la unidad de acondicionamiento de potencia convierte en energía eléctrica en CA a una tensión y a una frecuencia adecuadas para las aplicaciones de la red.

- Los sistemas de almacenamiento de energía de la presente descripción son, en algunas realizaciones, adecuados para ciclos de carga o descarga sostenidos de varias horas de duración. Como tales, los sistemas de la presente descripción pueden utilizarse para suavizar los perfiles de oferta y demanda de energía y proporcionar un mecanismo para estabilizar los activos de generación de energía intermitente (por ejemplo, a partir de fuentes de energía renovables). Debe apreciarse, pues, que entre las diversas realizaciones de la presente descripción figuran aquellas aplicaciones de almacenamiento de energía eléctrica en las que son valiosas esas largas duraciones de carga o descarga. Por ejemplo, entre los ejemplos no limitativos de esas aplicaciones figuran aquellas en que los sistemas de la presente descripción están conectados a una red eléctrica, entre las que se incluyen, a fin de permitir la integración de las energías renovables, el desplazamiento de la carga máxima, la consolidación de la red, el consumo de generación de energía de carga base, el arbitraje de energía, el aplazamiento de los activos de transmisión y distribución, el apoyo débil de la red y/o la regulación de la frecuencia. Las celdas, los apilamientos o los sistemas según la presente descripción, pueden utilizarse para proporcionar energía estable a aplicaciones que no estén conectadas a una red o a una microrred, por ejemplo, como fuentes de energía para campamentos remotos, bases de operaciones avanzadas, telecomunicaciones fuera de la red o sensores remotos.
- Debe apreciarse que, si bien las diversas realizaciones descritas en el presente documento se describen en términos de sistemas de baterías de flujo, las mismas estrategias y diseño pueden también emplearse con celdas, baterías o sistemas electroquímicos estacionarios (no de flujo), incluyendo aquellos en los que una o ambas semiceldas emplean electrolitos estacionarios. Se considera que cada una de estas realizaciones está dentro del alcance de la presente invención.
- Un problema común para las tecnologías de baterías de flujo es el mantenimiento del equilibrio de carga entre los electrolitos positivos y negativos. El desequilibrio de carga es resultado de reacciones químicas parásitas o fenómenos de cruce de membranas que afectan desproporcionadamente a un electrolito más que al otro. Algunos ejemplos de reacciones parasitarias que conducen a un desequilibrio de carga de electrolitos son la evolución del hidrógeno y la oxidación por oxígeno. Los aparatos y métodos de la invención en consideración pueden utilizarse para determinar el SOC y para remediar cualquier desequilibrio.

Términos

A lo largo de esta especificación, se debe otorgar a las palabras su significado normal, tal como lo entenderían los expertos en la técnica relevante. Sin embargo, para evitar malentendidos, los significados de ciertos términos serán específicamente definidos o aclarados.

- "Potencial de reducción de semicelda en equilibrio", tal como se utiliza en el presente documento, es el potencial del electrodo en contacto eléctrico y fluido con el electrolito en condiciones de corriente cero.
- Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "par redox" es una expresión de la técnica generalmente reconocido por el electroquímico experto y se refiere a las formas oxidadas (aceptor de electrones) y reducidas (donante de electrones) de las especies de una reacción redox determinada. El par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4+}$ no es más que un ejemplo, no limitativo, de un par redox. Análogamente, la expresión "ión metal activo redox" tiene por objeto señalar que el metal experimenta un cambio en el estado de oxidación en las condiciones de uso. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "par redox" puede referirse a pares de materiales orgánicos o inorgánicos. Según se describen en el presente documento, los materiales inorgánicos pueden incluir "compuestos de coordinación de metal-ligandos" o simplemente "compuestos de coordinación" que también son conocidos por los expertos en la técnica de la electroquímica y de la química inorgánica. Un compuesto de coordinación (metal-ligando) puede comprender un ión de metal enlazado a un átomo o a una molécula. El átomo o la molécula enlazados se denominan "ligandos". En ciertas realizaciones no limitativas, el ligando puede comprender una molécula compuesta por átomos de C, H, N, y/u O. En otras palabras, el ligando puede comprender una molécula orgánica. En algunas realizaciones de las presentes invenciones, los compuestos de coordinación comprenden al menos un ligando que no es agua, hidróxido o un haluro (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), aunque la invención no está limitada a estas realizaciones. Realizaciones adicionales incluyen aquellos compuestos de coordinación metal-ligando descritos en la solicitud de patente de EE. UU. N°. de serie 13/948.497, presentada el 23 de julio de 2013, que se incorpora por referencia en el presente documento en su totalidad al menos por su enseñanza sobre los compuestos de coordinación.
- A menos que se especifique lo contrario, el término "acuoso" se refiere a un sistema disolvente que está compuesto al menos por un 98% del peso del agua, en relación con el peso total del disolvente. En algunas aplicaciones, los co-disolventes solubles, miscibles o parcialmente miscibles (emulsionados con agentes tensioactivos o de otro tipo) también pueden estar útilmente presentes, lo que, por ejemplo, amplía el intervalo de estado líquido del agua (por ejemplo, alcoholes/glicoles). Cuando se especifica, otras realizaciones independientes incluyen aquellas en las que el sistema disolvente "acuoso" está compuesto al menos por aproximadamente un 55%, al menos por aproximadamente un 60 %, al menos por aproximadamente un 70 %, al menos por aproximadamente un 75 %, al menos por aproximadamente un 80%, al menos por aproximadamente un 85 %, al menos por aproximadamente un 90 %, al menos por aproximadamente un 95 % o al menos por aproximadamente un 98 % de agua, en relación con el disolvente total. En algunas situaciones, el disolvente acuoso puede consistir esencialmente en agua, y estar sustancialmente libre o completamente libre de co-disolventes u otras especies. El sistema disolvente puede ser de

al menos aproximadamente el 90 %, al menos aproximadamente el 95 % o al menos aproximadamente el 98 % de agua y, en algunas realizaciones, estar libre de co-disolventes o de otras especies. A menos que se especifique lo contrario, el término "no acuoso" se refiere a un sistema disolvente que contenga menos del 10% en peso de agua, conteniendo generalmente al menos un disolvente orgánico. Otras realizaciones independientes incluyen aquellas en las que el sistema disolvente "no acuoso" contiene menos del 50% en peso, menos del 40% en peso, menos del 30% en peso, menos del 20% en peso, menos del 10% en peso, menos del 5% en peso, o menos del 2% en peso de agua, en relación con el disolvente total.

Además de los materiales redox activos, un electrolito acuoso puede contener tampones adicionales, electrolitos de soporte, modificadores de viscosidad, agentes humectantes y similares.

Tal como se utilizan en el presente documento, las expresiones "electrodo negativo" y "electrodo positivo" son electrodos definidos uno con respecto al otro, de manera que el electrodo negativo funciona o está diseñado o destinado a funcionar a un potencial más negativo que el electrodo positivo (y viceversa), independientemente de los potenciales reales a los que funcionan, tanto en los ciclos de carga como en los de descarga. El electrodo negativo puede o no funcionar realmente o estar diseñado o destinado a funcionar a un potencial negativo en relación con el electrodo de hidrógeno reversible. El electrodo negativo está asociado con el primer electrolito acuoso y el electrodo positivo está asociado con el segundo electrolito, según se describen en el presente documento.

Los términos "negolito" y "posolito", tal como se usan en el presente documento, se refieren a los electrolitos asociados con el electrodo negativo y con los electrodos positivos, respectivamente.

Tal como se utiliza en el presente documento, a menos que se especifique otra cosa, la expresión "pares sustancialmente reversibles" se refiere a aquellos pares redox en los que la diferencia de tensión entre los picos anódico y catódico es inferior a aproximadamente 0,3 V, medidos por voltamperometría cíclica, utilizando un aparato ex situ que comprende un electrodo plano de disco de carbono vítreo y que registra a 100 mV/s. Sin embargo, en realizaciones adicionales se establece que esta expresión también puede referirse a los pares redox en los que la diferencia de tensión entre los picos anódico y catódico es inferior a aproximadamente 0,2 V, inferior a aproximadamente 0,1 V, inferior a aproximadamente 0,075 V, o inferior a aproximadamente 0,059 V, en estas mismas condiciones de ensayo. La expresión "par cuasirreversible" se refiere a un par redox en el que la diferencia de tensión correspondiente entre los picos anódico y catódico se encuentra en un intervalo de 0,3 V a aproximadamente 1 V.

Los términos "separador" y "membrana" se refieren a un material conductor iónico, aislante de la electricidad, dispuesto entre el electrodo positivo y el negativo de una celda electroquímica.

Tal como se utilizan en el presente documento, las expresiones "celda de combustible regenerativa" o "celda de combustible reversible" o "batería de flujo" o "dispositivo de energía de flujo" se refieren al mismo tipo de dispositivo o a uno similar, que utiliza la misma configuración de batería (incluida la celda o el apilamiento de celdas) tanto para el almacenamiento como para la generación de energía.

La expresión "apilamiento" o "apilamiento de celdas" o "apilamiento de celdas electroquímicas" se refiere a un conjunto de celdas electroquímicas individuales que están conectadas eléctricamente. Las celdas pueden estar conectadas eléctricamente en serie o en paralelo. Las celdas pueden estar conectadas de manera fluida o no.

La expresión "estado de carga" (SOC) es bien entendida por los expertos en la técnica de la electroquímica, el almacenamiento de energía y las baterías. El SOC se determina a partir de la relación de concentración de especies reducidas a oxidadas en un electrodo (X_{red}/X_{ox}). Por ejemplo, en el caso de una semicelda individual, cuando $X_{red} = X_{ox}$ de tal manera que $X_{red}/X_{ox} = 1$, la semicelda está al 50% de SOC, y el potencial de la semicelda es igual al valor de Nernst estándar, E_0 . Cuando la relación de concentración en la superficie del electrodo corresponde a $X_{red}/X_{ox} = 0,25$ o $X_{red}/X_{ox} = 0,75$, la semicelda está al 25% y al 75% SOC respectivamente. El SOC de una celda completa depende de los SOC de las semiceldas individuales y en ciertas realizaciones el SOC es el mismo tanto para los electrodos positivos como para los negativos. Con la medición del potencial de la celda para una batería en su potencial de circuito abierto, y utilizando las ecuaciones 2 y 3 se puede determinar la relación de X_{red}/X_{ox} en cada electrodo, y por lo tanto el SOC del sistema de la batería.

La expresión "placa bipolar" se refiere a un material conductor de la electricidad, sustancialmente no poroso, que puede servir para separar las celdas electroquímicas de un apilamiento de celdas, de tal manera que las celdas están conectadas en serie y la tensión de la celda es añadida a través del apilamiento de celdas. La placa bipolar tiene dos superficies tales que una superficie de la placa bipolar sirve de sustrato para el electrodo positivo de una celda y el electrodo negativo de una celda adyacente. La placa bipolar típicamente está compuesta de carbono y materiales compuestos que contienen carbono.

Ciertos electrodos se denominan "electrodos de carbono". Tales electrodos son bien conocidos en la técnica e incluyen carbono grafito, carbono vítreo, carbono amorfo, carbono dopado con boro o nitrógeno, carbono tipo diamante, cebollas de carbono, nanotubos de carbono, fieltro de carbono y grafeno. Cuando se utilizan electrodos de carbono, una o ambas semiceldas de la batería de flujo pueden contener un electrodo de carbono. En algunas realizaciones se puede producir un electrodo combinando materiales de negro de carbón con partículas de gran área

de superficie con un aglutinante para producir una estructura compuesta. Estos materiales pueden incluir, a modo de ejemplos no limitantes, negros de carbón tales como el carbón de Vulcano, el carbón de Ketjen, el negro de acetileno o el carbón Mogul L y aglutinantes como el Nafion, resinas fenólicas u otros materiales poliméricos adecuados. En esta solicitud, a electrodo de carbono se le debe otorgar su significado corriente, es decir, un electrodo compuesto de carbono o de un compuesto de carbono que está sustancialmente libre de metal (a veces denominado "sustancialmente desprovisto de metal"). En algunas realizaciones, más del 99% en peso del electrodo de carbono es no metálico.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar algunos de los conceptos descritos en esta descripción. Si bien se considera que cada ejemplo proporciona realizaciones individuales específicas de la composición, los métodos de preparación y el uso, no debe considerarse que ninguno de los ejemplos limita las realizaciones más generales descritas en el presente documento.

Ejemplo 1: En solo un ejemplo ilustrativo, un electrodo de 350 cm² cargando 3 litros de Fe²⁺ a Fe³⁺ 1 M a 0,1 A/cm² produce un cambio del 0,72% por minuto en el SOC. El potencial de reducción estándar del par Fe²⁺/Fe³⁺ es de 0,310 V frente al de Ag/AgCl. Cuando el electrolito haya alcanzado un estado de carga del 90%, la sonda ORP leerá 0,4396 V frente al de Ag/AgCl. Después de que la corriente haya pasado durante 1,38 minutos adicionales, el estado de carga del electrolito alcanza el 91% del SOC. En este punto, la sonda ORP lee 0,4465 V frente al de Ag/AgCl. La diferencia de potencial entre las dos lecturas separadas por un 1% de cambio en el estado de carga es de 0,0069 V. De esta manera, dE y dS se miden en la semicelda durante la carga y el valor de la relación dE/dS puede ser referenciado para determinar el estado de carga del sistema.

Como los expertos en la técnica apreciarán, numerosas modificaciones y variaciones de la presente invención son posibles a la luz de estas enseñanzas, y todas ellas son contempladas en 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 citada en el presente documento y las de las referencias de la técnica anterior citadas que complementan las características de la presente invención. Asimismo, se apreciará que cualquier material, característica o elemento descrito puede utilizarse en combinación con cualquier otro material, característica o elemento, y dichas combinaciones se consideran dentro del alcance de esta invención.

Debe entenderse que los métodos descritos pueden ser ejecutados por sistemas adaptados, programados o configurados de otra manera para ejecutar los métodos. Por ejemplo, los métodos pueden ser ejecutados por un sistema que comprenda un procesador de ordenador. El procesador puede estar configurado para llevar a cabo uno o más pasos del método, por ejemplo, uno o ambos de entre (i) medir la tasa de cambio del potencial de reducción de semicelda en equilibrio del electrolito a medida que se pasa la carga a la solución electrolítica dentro de la celda o (ii) correlacionar dicha tasa de cambio del potencial de reducción de la semicelda en equilibrio con el estado de carga de dicha semicelda. Un sistema puede incluir adecuadamente un medio no transitorio que pueda ser leído por una máquina (por ejemplo, una memoria flash, un disco duro, un disquete, y similares) y que incluya instrucciones para realizar uno o más aspectos de los métodos descritos. El sistema puede configurarse para aplicar una o más de las ecuaciones que se proporcionan en la presente memoria en el curso de la realización de algún aspecto de los métodos descritos. Un medio no transitorio y legible por máquina. Las instrucciones también pueden estar presentes en un medio de transmisión (por ejemplo, un enlace de comunicación digital, analógico o inalámbrico), pero se consideran especialmente adecuados los medios no transitorios. El medio no transitorio legible por máquina puede incluir datos de calibración u otros datos físicos utilizados en la ejecución de los métodos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para determinar el estado de carga de una semicelda dentro de una batería de flujo redox que comprende un electrolito, comprendiendo dicho método:
- 5 medir la tasa de cambio en el potencial de reducción de semicelda en equilibrio del electrolito cuando se pasa la carga a la solución electrolítica dentro de la celda; y
- correlacionar dicha tasa de cambio en el potencial de reducción de semicelda en equilibrio con el estado de carga de dicha semicelda.
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicha semicelda es la primera o la segunda celda de una batería de flujo que comprende:
- 10 una primera celda que comprende un primer electrolito acuoso que comprende un primer material redox activo y un primer electrodo en contacto con dicho primer electrolito acuoso;
- una segunda celda que comprende un segundo electrolito acuoso que comprende un segundo material redox activo y un segundo electrodo en contacto con dicho segundo electrolito acuoso; y un separador que comprende una membrana dispuesta entre dichos primer y segundo electrolitos acuosos; y
- 15 en donde dichos primer y segundo electrodos no son los mismos electrodos que aquellos usados para medir la tasa de cambio en el potencial de reducción de semicelda en equilibrio del electrolito cuando se pasa la carga a la solución electrolítica dentro de la celda.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el estado de carga se determina tanto en la primera semicelda como en la segunda semicelda de la batería de flujo.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, que comprende además:
- determinar el estado de carga de una primera celda dentro de dicha batería de flujo redox, comprendiendo dicha primera celda una primera solución electrolítica; hecha dicha determinación midiendo una primera tasa de cambio en el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio de dicha primera celda a medida que la corriente pasa a través de dicha primera solución electrolítica; y correlacionar dicha primera tasa de cambio en el potencial de
- 25 reducción de la semicelda en equilibrio con el estado de carga de dicha primera celda;
- determinar el estado de carga de una segunda celda dentro de dicha batería de flujo redox, comprendiendo dicha segunda celda una segunda solución electrolítica; hecha dicha determinación midiendo una segunda tasa de cambio en el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio de dicha segunda celda a medida que la corriente pasa a través de dicha segunda solución electrolítica; y correlacionando dicha segunda tasa de cambio en el potencial de
- 30 reducción de la semicelda en equilibrio con el estado de carga de dicha segunda celda;
- determinar la diferencia entre los estados de carga de la primera y de la segunda celdas; y
- si la diferencia en el estado de carga entre dichas primera y segunda celdas excede un primer valor predeterminado, recargar al menos una celda de tal manera que la diferencia en el estado de carga entre dichas primera y segunda celdas sea menor que un segundo valor predeterminado; donde dicho primer valor predeterminado es mayor que
- 35 dicho segundo valor predeterminado.
5. El método de la reivindicación 1, en donde una sonda de oxidación/reducción se encuentra en la semicelda, y el método comprende además:
- determinar un potencial medido de la solución electrolítica en dicha semicelda usando la sonda de oxidación/reducción a calibrar;
- 40 determinar un potencial teórico de la solución electrolítica basado en una relación conocida entre el estado de carga y el potencial de la solución electrolítica; y
- determinar una diferencia entre dicho potencial teórico y dicho potencial medido, y usar dicha diferencia para calibrar dicha sonda de oxidación/reducción.
- 45 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3-5, en donde la tasa de cambio del potencial de reducción de la semicelda en equilibrio (dE/dS) se determina mediante la ecuación

$$\frac{dE}{dS} = -\frac{RT}{nF} \left(\frac{100}{S^2 - 100S} \right)$$

donde

E es el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio

S es el porcentaje de especies de electrolitos en estado reducido

T es la temperatura del electrolito

R es la constante de gas

5 n es el número de electrones en la reacción

F es la constante de Faraday

y dS es el cambio diferencial en el porcentaje de especies reducidas y se determina mediante la ecuación

$$dS = \frac{A \cdot h}{c \cdot V \cdot F \cdot \frac{1}{3600}}$$

A es la cantidad de corriente que pasa a través del electrolito;

10 h es el número de horas en que se hizo pasar la corriente al electrolito

c es la concentración de material activo en el electrolito;

V es el volumen de electrolito; y

F es la constante de Faraday.

15 7. El método de la afirmación 1 o 3-6, en donde dicho potencial de reducción de la semicelda en equilibrio se mide utilizando un electrodo de carbono y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

8. El método de la reivindicación 7, en donde dicho electrodo de carbono es un electrodo de carbono vítreo.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3-8, en donde dicha correlación de dicha tasa de cambio se realiza utilizando un conjunto de datos de calibración, relacionando el conjunto de datos de calibración al menos un estado de carga con al menos una tasa de cambio en el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio.

20 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3-9, en donde la relación entre dicha tasa de cambio en el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio y el estado de carga de dicha semicelda cumple la ecuación de Nernst.

25 11. El método de cualquiera de las afirmaciones 1 o 3-10, en donde la relación entre dicha tasa de cambio en el potencial de reducción de la semicelda en equilibrio y el estado de carga de dicha semicelda no cumple la ecuación de Nernst.

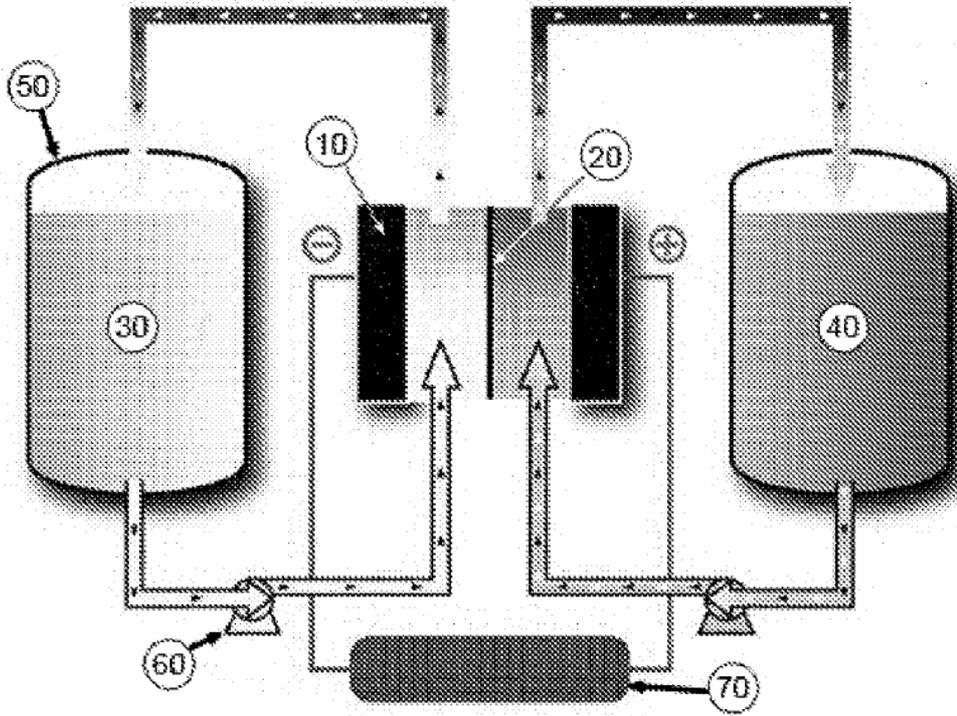


FIGURA 1

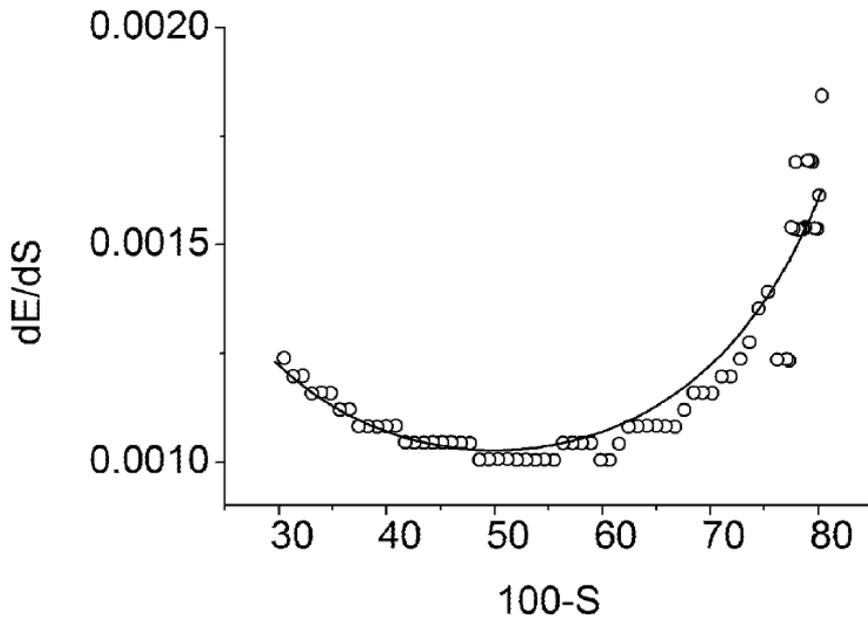


FIGURA 2

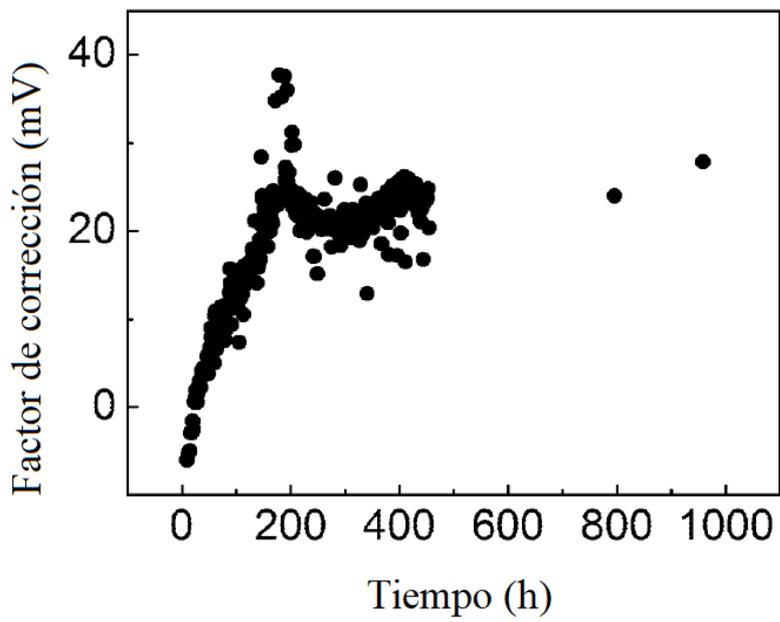


FIGURA 3