

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 996 265**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/18** (2006.01)

**H01M 8/04186** (2006.01)

**H01M 8/04276** (2006.01)

**H01M 8/10** (2006.01)

**H01M 8/1023** (2006.01)

**H01M 8/1039** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2016** **PCT/US2016/027368**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2016** **WO16168362**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2016** **E 16780676 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2024** **EP 3284130**

54 Título: **Celdas de equilibrado de baterías de flujo con membrana bipolar y procedimientos para su utilización**

30 Prioridad:

**14.04.2015 US 201562147034 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.02.2025**

73 Titular/es:

**LOCKHEED MARTIN ENERGY, LLC (100.00%)**  
**6801 Rockledge Drive**  
**Bethesda MD 20817, US**

72 Inventor/es:

**REECE, STEVEN Y.**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 996 265 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**

Celdas de equilibrado de baterías de flujo con membrana bipolar y procedimientos para su utilización

**Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad bajo el documento 35 U.S.C § 119 de la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos 62/147,034, presentada el 14 de abril de 2015.

**Declaración relativa a la investigación o el desarrollo patrocinados federalmente**

No aplicable.

**CAMPO**

10 La presente divulgación se refiere en general al almacenamiento de energía y, más específicamente, a celdas de equilibrado electroquímico para baterías de flujo y procedimientos para su uso.

**ANTECEDENTES**

15 Los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía, tales como baterías, supercondensadores y otros similares, han sido ampliamente propuestos para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala. Para ello se han estudiado varios diseños de baterías, incluidas baterías de flujo. En comparación con otros tipos de sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía, las baterías de flujo pueden resultar ventajosas, particularmente para aplicaciones a gran escala, debido a su capacidad para desacoplar los parámetros de densidad de potencia y densidad de energía unos de los otros.

20 Las baterías de flujo generalmente incluyen materiales activos negativos y positivos en soluciones electrolíticas correspondientes, que fluyen por separado a través de caras opuestas de una membrana o separador en una celda electroquímica que contiene electrodos negativo y positivo. La batería de flujo se carga o se descarga por medio de reacciones electroquímicas de los materiales activos que se producen en el interior de las dos semiceldas. Tal como se utilizan en la presente memoria descriptiva, los términos "material activo", "material electroactivo", "material redox-activo" o sus variantes se referirán sinónimamente a un material que experimenta un cambio en un estado de oxidación durante el funcionamiento de una batería de flujo o un sistema electroquímico de almacenamiento de energía  
25 similar (es decir, durante la carga o la descarga).

Aunque las baterías de flujo son muy prometedoras para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala, a menudo han estado plagadas por un rendimiento de almacenamiento de energía subóptimo (por ejemplo, eficiencia energética de ida y vuelta) y una vida de ciclo limitada, entre otros factores. A pesar de los importantes esfuerzos de investigación, aún no se han desarrollado tecnologías de baterías de flujo comercialmente viables. En la presente memoria descriptiva y en lo que sigue, se analizan algunos problemas que conducen a un rendimiento deficiente del almacenamiento de energía, a una vida útil limitada y a otros factores de degradación del rendimiento.

30 La oxidación y reducción equilibradas de los materiales activos dentro de cada semicelda de una batería de flujo son reacciones electroquímicas deseables, ya que estas reacciones contribuyen al correcto funcionamiento de la batería de flujo durante los ciclos de carga y descarga. Tales reacciones pueden denominarse en la presente Memoria Descriptiva como "reacciones productivas". También pueden producirse reacciones parásitas indeseables en una o ambas semiceldas de las baterías de flujo y sistemas electroquímicos relacionados. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "reacción parásita" se referirá a cualquier reacción electroquímica lateral que tenga lugar en conjunto con reacciones productivas.

40 Las reacciones parásitas pueden implicar que un componente de una solución de electrolito no es el material activo. Las reacciones electroquímicas de un material activo que hacen que el material activo no pueda sufrir una oxidación y reducción reversibles también pueden considerarse de naturaleza parásita. Las reacciones parásitas que suelen producirse en las soluciones acuosas electrolíticas son la evolución del hidrógeno y/o la oxidación por oxígeno. La evolución del hidrógeno, por ejemplo, puede descargar al menos parcialmente el electrolito negativo de un sistema electroquímico dejando sin cambios el electrolito positivo. Incluso más significativamente, las reacciones parásitas  
45 pueden cambiar el pH de una solución de electrolito, lo cual puede desestabilizar el material activo en algunos casos. La evolución del hidrógeno, por ejemplo, puede elevar el pH de una solución electrolítica consumiendo protones. En soluciones electrolíticas no acuosas, el disolvente electrolítico puede oxidarse o reducirse de forma similar en un proceso de reacción parásita no deseado. Además, en soluciones electrolíticas acuosas y no acuosas, los materiales de los electrodos y otros componentes de la celda también pueden sufrir reacciones parásitas (por ejemplo, corrosión del carbono o del metal, oxidación del separador o similares) en algunos casos.

La descarga derivada de reacciones parásitas puede disminuir la eficiencia operativa y otros parámetros de rendimiento de las baterías de flujo. En el caso de una reacción parásita que se produce preferentemente en una semicelda sobre la otra, puede producirse un desequilibrio en el estado de carga entre las soluciones electrolíticas negativa y positiva. El término "estado de carga" (SOC) es un término bien conocido de almacenamiento de energía electroquímica que se referirá en la presente memoria descriptiva a las cantidades relativas de especies reducidas y oxidadas en un electrodo dentro de una semicelda dada de un sistema electroquímico. El desequilibrio de cargas entre las soluciones de electrolitos de una pila de flujo puede conducir a limitaciones en el transporte de masa en uno de los electrodos. Puesto que el desequilibrio puede aumentar con cada ciclo completado de carga y descarga, el rendimiento crecientemente en disminución de una pila de flujo puede ser debido a reacciones parásitas.

El reequilibrado de carga de una o ambas soluciones electrolíticas puede llevarse a cabo para combatir los efectos de las reacciones parásitas. Hay disponibles varias estrategias de reequilibrado de la carga para las soluciones electrolíticas, aunque pueden ser difíciles de realizar, costosas y precisar mucho tiempo. Por ejemplo, la determinación de las concentraciones verdaderas de especies oxidadas y reducidas para el material activo en una solución de electrolito a menudo puede ser por sí misma una tarea difícil, con lo cual se complica adicionalmente el proceso de reequilibrado. Sin embargo, el reequilibrado de cargas a menudo puede ser efectuado siempre que exista la diligencia suficiente.

Por el contrario, los cambios de pH que acompañan a las reacciones parásitas pueden ser significativamente más difíciles de abordar. Cambios pequeños en las concentraciones de protones e iones de hidróxido pueden producir variaciones importantes en el pH, lo cual puede ser problemático para algunos materiales activos. Sin maneras adecuadas de solucionar las fluctuaciones de pH, las vidas de trabajo de las soluciones de electrolitos pueden quedar comprometidas significativamente. Los ajustes de pH por medio de la adición de ácidos o bases externos para una solución de electrolitos puede no ser deseable debido a los cambios acompañantes de resistencia y concentración iónicas del material activo. Además, la adición de un ácido o una base extraña a una velocidad suficiente para mantener una ventana de pH deseada en una solución electrolítica a veces puede ser difícil, ya que las velocidades de las reacciones parásitas frecuentemente pueden ser altamente variables. Puesto que los cambios de pH resultantes de las reacciones parásitas dentro de las soluciones electrolíticas pueden ser aditivos, los tampones pueden proporcionar sólo una protección temporal contra los cambios de pH hasta que se haya superado la capacidad de tamporado.

En vista de lo anterior, serían altamente deseables estrategias alternativas de reequilibrado para baterías de flujo y sistemas electroquímicos relacionados en la técnica. La presente divulgación satisface las necesidades anteriores y proporciona también ventajas relacionadas.

El documento de Xu T Ed - Hilal Nidal, "Development of bipolar membrane-based processes" ("Desarrollo de procesos basados en membrana bipolar"), Desalinat, Elsevier, Amsterdam, NL, (2001-11-20), vol. 140, núm. 3, páginas 247 - 258 proporciona una breve vista general con respecto a las ventajas técnicas así como algunos resultados experimentales usando membranas bipolares en campos de la ingeniería ambiental, producción química, bioingeniería, fuentes de energía, etc.

El documento US 2013/011704 A1 muestra un sistema de baterías de flujo de oxidación - reducción que comprende un sistema de almacenamiento electrolítico y de bombeo para suministrar al menos un flujo de electrolito, un primer montaje de baterías de celdas de reducción - oxidación en comunicación hidráulica con el al menos un flujo de electrolito y configurado para cambiar solamente desde una fuente de una primera variabilidad como función del tiempo y un segundo conjunto de pila de celdas de reducción - oxidación en comunicación hidráulica con el al menos un flujo de electrolito y configurado solamente para descargar a una carga de una segunda variabilidad de potencia como función del tiempo que difiere de la primera variabilidad de potencia.

El documento de Ter Heijne A. et al., "A biopolar Membrane Combined with Ferric Iron Reduction as an Efficient Cathode System in Microbial Fuel Cells", ("Una Membrana Biopolar combinada con Reducción de Hierro Férrico como un Sistema de Cátodo Eficiente en las Celdas de Combustible Microbial " ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, (2006-01-01), vol. 40, núm. 17, páginas 5200 - 5205 se refiere a un catalizador alternativo para la reducción de oxígeno en el compartimento catódico de una celda de combustible microbiana (MFC)

El documento JP H06 28167 B2 se refiere a un procedimiento de reequilibrado de una pila secundaria, y más específicamente, a un procedimiento de generación de subproductos de hidrógeno en el lado del electrodo negativo al final de la carga y que provoca que un haluro de material activo de electrodo positivo se sobrecargue.

El documento WO 2014/120876 A1 divulga una celda electroquímica que comprende un compartimento de producto que contiene una o más resinas de intercambio iónico; un compartimento de catolito y un compartimento de anolito; una membrana bipolar; una membrana de intercambio iónico seleccionada del grupo que consiste en una membrana permeable a cationes y una membrana permeable a aniones; y un cátodo y un ánodo; y una o ambas de las siguientes

tes estructuras: un bucle cerrado de una corriente electrolítica en comunicación de fluido con la membrana bipolar y ya sea el compartimento anolítico o el compartimento catolítico y una corriente de deslizamiento que pone la membrana de intercambio iónico en comunicación de fluido con el compartimento de producto.

El documento US 6 156 451 A divulga un proceso para fabricar una membrana de intercambio iónico compuesta que incluye fabricar un precursor de membrana en capas que incluye un soporte microporoso de polímero no iónico altamente fluorado adherido a una capa de polímero de haluro de sulfonilo altamente fluorado, hidrolizar el precursor de membrana estratificada para convertir el polímero de haluro de sulfonilo altamente fluorado en polímero de sulfonato altamente fluorado, impregnar el soporte microporoso con una dispersión de polímero de sulfonato altamente fluorado o precursor del mismo en un medio líquido polar tras la hidrolización, eliminar el medio líquido polar y calentar para coalescer el polímero sulfonado altamente fluorado en el soporte.

El documento US 5 026 465 A se refiere a un aparato y procesos para la eliminación de sales disueltas de líquidos mediante electrodesionización (EDI).

El documento WO 2015/048074 A1 describe estrategias de equilibrado de electrolitos para baterías de flujo.

El documento US 2014/004402 A1 describe un diseño de batería de flujo redox de triple electrolito y doble membrana.

El documento US 2013/316199 A1 describe un equilibrado electroquímico en una batería de flujo de vanadio.

El documento JP 2002 309391 A describe una cisteína y un procedimiento de preparación de una sal de ácido mineral de cisteína.

El documento US 2013/220814 A1 describe generadores de tampón basados en dispositivos electrodialíticos. Además, los procedimientos de utilización de estos dispositivos pueden generar tampones para diversas aplicaciones, incluidas las separaciones, por ejemplo, HPLC y cromatografía iónica.

## SUMARIO

La presente invención proporciona una celda de equilibrado electroquímico de acuerdo con la reivindicación 1, un sistema de batería de flujo que comprende la celda de equilibrado electroquímico de acuerdo con la reivindicación 5, y un procedimiento de funcionamiento de la celda de equilibrado electroquímico de acuerdo con la reivindicación 9 u 11.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para una comprensión más completa de la presente divulgación, y las ventajas de la misma, se hace referencia a continuación a las siguientes descripciones que deben tomarse junto con los dibujos que se acompañan que describen realizaciones específicas de la divulgación, en las que:

la figura 1 muestra un esquema de una batería de flujo ilustrativa que contiene una única celda electroquímica;

la figura 2 muestra un diagrama ilustrativo de una celda de equilibrado electroquímico de la presente divulgación;

las figuras 3A-3D muestran diagramas de configuraciones ilustrativas en las que una batería de flujo ejemplar se conecta de forma fluida a la de equilibrado electroquímico de la figura 2;

la figura 4 muestra un diagrama de la celda de equilibrado electroquímico de la figura 2 tras la introducción de una solución electrolítica en la tercera cámara de la celda y la introducción de agua o una solución acuosa en la primera y segunda cámaras de la celda en presencia de un potencial aplicado; y

la figura 5 muestra un diagrama de la celda de equilibrado electroquímico de la figura 2 tras la introducción de una solución electrolítica en la primera y segunda cámaras de la celda y la introducción de una solución electrolítica acuosa diferente en la tercera cámara de la celda en presencia de un potencial aplicado.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente divulgación se refiere, en parte, a celdas de equilibrado electroquímico que pueden ajustar el pH en una solución de electrolito. La presente divulgación también se refiere, en parte, a baterías de flujo en comunicación de fluido con una celda de equilibrado electroquímico que puede ajustar el pH en una solución de electrolito. La presente divulgación también se refiere, en parte, a procedimientos para ajustar el pH en una solución de electrolito utilizando una celda de equilibrado electroquímico.

La presente divulgación se podrá comprender más fácilmente por referencia a la siguiente descripción tomada en relación con las figuras y ejemplos que se acompañan, todos los cuales forman parte de la presente divulgación. Se debe entender que esta divulgación no se limita a los productos, procedimientos, condiciones o parámetros específicos descritos y/o mostrados en la presente memoria descriptiva. Además, la terminología utilizada en la presente memoria descriptiva tiene el propósito de describir realizaciones particulares a título de ejemplo solamente y no pretende ser limitativa a no ser que se especifique de otra manera. De manera similar, a menos que se indique específicamente lo contrario, cualquier descripción en la presente memoria descriptiva dirigida a una composición pretende referirse a versiones tanto sólidas como líquidas de la composición, incluyendo soluciones y electrolitos que contengan la composición, y celdas electroquímicas, baterías de flujo y otros sistemas de almacenamiento de energía que contengan tales soluciones y electrolitos. Además, se debe reconocer que cuando la divulgación en la presente memoria descriptiva describe una celda electroquímica, una batería de flujo u otro sistema de almacenamiento de energía, se deberá apreciar que también se describen implícitamente procedimientos para operar la celda electroquímica, la batería de flujo u otro sistema de almacenamiento de energía.

También se debe apreciar que ciertas características de la presente divulgación se pueden describir en la presente memoria descriptiva en el contexto de realizaciones separadas con propósitos de clarificación, pero también se pueden proporcionar en combinación de unas con las otras en una única realización. Esto es, a menos que sea obviamente incompatible o específicamente excluida, cada realización individual se considera que es combinable con cualquier otra realización o realizaciones y se considera que la combinación representa otra realización distinta. A la inversa, varias características de la presente divulgación que se describen en el contexto de una sola realización en aras de la brevedad también se pueden proporcionar por separado o en cualquier subcombinación. Por último, aunque una realización concreta puede ser descrita como parte de una serie de pasos o de una estructura más general, cada paso o subestructura también puede considerarse una realización independiente en sí misma.

A no ser que se establezca de otra manera, se debe entender que cada elemento individual en una lista y cada combinación de elementos individuales es esa lista se debe interpretar como una realización distinta. Por ejemplo, una lista de realizaciones presentadas como "A, B o C" debe ser interpretada como que incluye las realizaciones "A", "B", "C", "A o C", "B o C", o "A, B o C".

En la presente divulgación, las formas singulares de los artículos "un", "uno" y "el, la" también incluyen las referencias plurales correspondientes, 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, la referencia a "un material" es una referencia a al menos uno de tales materiales y sus equivalentes.

En general, el uso del término "aproximadamente" indica aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se buscan obtener por el tema desvelado y se debe interpretar de una manera dependiente del contexto basada en la funcionalidad. De acuerdo con esto, alguien de conocimiento normal en la técnica podrá interpretar un grado de varianza en una base de caso por caso. En algunos casos, la cantidad de cifras significativas que se utilizan cuando se expresa un valor particular puede ser una técnica representativa para determinar la varianza permitida por el término "aproximadamente". En otros casos, las gradaciones de una serie de valores pueden utilizarse para determinar el rango de variación permitido por el término "aproximadamente". Además, todos los rangos en la presente divulgación incluyen cada valor dentro de ese rango.

Como se ha explicado más arriba, los sistemas de almacenamiento de energía que son operativos a gran escala al mismo tiempo que mantienen unos elevados valores de eficiencia, pueden ser extremadamente deseables. Las baterías de flujo han generado un interés significativo en lo que a esto se refiere, pero todavía existe un campo considerable para mejorar sus características operativas. Las reacciones parásitas son uno de los factores que pueden comprometer la eficiencia operativa de las baterías de flujo. Tipos de reacciones parásitas que se pueden producir en baterías de flujo incluyen, por ejemplo, la generación de hidrógenos y la oxidación por oxígeno. La generación de hidrógeno puede ser especialmente problemática debido al cambio de pH que la acompaña. Las reacciones parásitas también pueden resultar en la descarga parcial de una o ambas soluciones de electrolitos, creando potencialmente un estado de desequilibrado de cargas. Aunque el desequilibrado de cargas puede ser una molestia, a menudo se puede solucionar prestando una diligencia suficiente. Sin embargo, los temas asociados con cambios de pH en una solución de electrolitos pueden ser mucho más difíciles de resolver.

Una manera con la que el rendimiento de las baterías de flujo se puede mejorar es por medio de la incorporación de un complejo de coordinación como un material activo en una o en ambas soluciones de electrolitos. Como se utiliza en la presente memoria descriptiva, los términos "complejo de coordinación", "compuesto de coordinación" y "compuesto metal - ligante" se refieren a cualquier compuesto que tenga un metal unido a uno o más ligantes por medio de un enlace covalente. Aunque los complejos de coordinación pueden mejorar el rendimiento operativo de las bate-

rías de flujo, pueden ser especialmente susceptibles a los cambios de pH, como se explica en la presente memoria descriptiva y en lo que sigue.

Aunque las reacciones parásitas pueden ser indeseables para todos los tipos de baterías de flujo, los cambios de pH que acompañan a la evolución de hidrógeno pueden ser especialmente problemáticos para las soluciones de electrolitos que contienen complejos de coordinación. A menudo, estas sustancias pueden ser estables sólo dentro de un estrecho margen de pH, y la generación incluso de pequeñas cantidades de protones o iones de hidróxido dentro de la solución electrolítica puede dar lugar a oscilaciones incontroladas de pH que pueden comprometer la operatividad de una pila de flujo. Además, la regulación del pH de las soluciones electrolíticas puede ser problemática de gestionar debido a los cambios en la fuerza iónica y/o a la disminución de la concentración del material activo. Aunque los tampones pueden ser utilizados en algunos casos para prevenir los cambios de pH, no pueden utilizarse en todos los casos, y puede que no sea posible proporcionar una capacidad de amortiguación suficiente para mantener una solución electrolítica en condiciones de uso durante su vida útil prevista.

Además de las reacciones parásitas, el cruce de materiales activos de una semicelda de una batería de flujo a la otra puede dar lugar en algunos casos a una descarga indeseable y a los cambios de pH que la acompañan en la solución electrolítica receptora. Dependiendo de la naturaleza de los materiales activos, un aumento o disminución del pH puede dar lugar a que una solución electrolítica reciba una solución electrolítica durante el cruce. Los cambios de descarga y pH que acompañan al cruce de materiales activos pueden acompañar a aquellos asociados a las reacciones parásitas y pueden tratarse de forma similar.

Aunque la descarga no deseada de una solución electrolítica puede ser una molestia con la que hay que enfrentarse, existen formas factibles de devolver una o ambas soluciones electrolíticas a un estado de carga deseado. En concreto, una o ambas soluciones electrolíticas pueden introducirse en una celda de equilibrado y someterse a oxidación o reducción de acuerdo con lo que sea necesario para restablecer un estado de carga equilibrado. Por ejemplo, el reequilibrado puede tener lugar en una celda de reequilibrado de dos cámaras en la que un material activo se oxida o reduce en una cámara, y los iones liberados del material activo migran a la cámara opuesta a través de una membrana selectiva de iones para mantener el equilibrado de carga. Sin embargo, este enfoque no influye en el pH de la solución electrolítica. Además, pueden ser necesarias celdas de reequilibrado separadas para reequilibrar cada solución electrolítica.

Dados los temas generales asociados con el control del pH en soluciones electrolíticas, el presente inventor descubrió una estrategia de modificación del pH que puede tener lugar sin adición de un ácido o base externos a la solución electrolítica. Concretamente, el inventor descubrió que utilizando una celda de equilibrado electroquímico de tres cámaras y dividiendo las moléculas de agua in situ dentro de una membrana bipolar de la celda de equilibrado, el pH de una solución electrolítica dentro de la celda de equilibrado puede ajustarse de acuerdo con lo que sea necesario. Dependiendo de cómo se procese una solución electrolítica por medio de la celda de equilibrado electroquímico, el pH puede aumentar o disminuir de acuerdo con lo que se desee. La arquitectura de la celda y otros detalles relativos a su funcionamiento se tratarán con más detalle a continuación. Ventajosamente, las celdas de equilibrado electroquímico de tres cámaras de la presente divulgación se pueden acoplar a otras celdas de equilibrado en las que el reequilibrado de carga de las soluciones de electrolito pueden ocurrir adicionalmente. Antes de explicar adicionalmente las estrategias de reequilibrado descubiertas por el presente inventor, las configuraciones de baterías de flujo ilustrativas y sus características operativas se ilustrarán en primer lugar en la presente memoria descriptiva y en lo que sigue. A diferencia de las tecnologías típicas de baterías (por ejemplo, de iones de litio, de hidruro metálico de níquel, de plomo-ácido y similares), en las que los materiales activos y otros componentes se alojan en un único conjunto, las baterías de flujo transportan (por ejemplo, por medio de bombeo) materiales de almacenamiento de energía redox-activos desde depósitos de almacenamiento a través de una pila electroquímica que contiene una o más celdas electroquímicas. Esta característica de diseño desvincula la potencia del sistema de almacenamiento de energía eléctrica de la capacidad de almacenamiento de energía, lo que permite una considerable flexibilidad de diseño y optimización de costes. La figura 1 muestra un esquema de una batería de flujo ilustrativa que contiene una única celda electroquímica. Aunque la figura 1 muestra una batería de flujo que contiene una única celda electroquímica, se conocen enfoques para combinar juntas múltiples celdas electroquímicas y se explican en la presente memoria descriptiva a continuación.

Como se muestra en la figura 1, el sistema de batería de flujo 1 incluye una celda electroquímica que presenta un separador 20 entre los dos electrodos 10 y 10' de la celda electroquímica. Como se utilizan en la presente memoria descriptiva, los términos "separador" y "membrana" se refieren a un material conductor iónico y aislante eléctricamente situado entre los electrodos positivo y negativo de una celda electroquímica. Los electrodos 10 y 10' están formados a partir de un material conductor adecuado tal como un metal, carbono, grafito, y otros similares y los materiales para los dos pueden ser el mismo o diferentes. Aunque la figura 1 ha mostrado los electrodos 10 y 10' estando separados del separador, 20, los electrodos 10 y 10' también se pueden disponer en contacto con el separador 20 en realizaciones más particulares, o puede intervenir un material poroso entre los dos.

La bomba 60 afecta al transporte del primer material activo 30 desde el depósito 50 hasta la celda electroquímica. La batería de flujo también incluye un segundo depósito 50' que contiene el segundo material activo 40. El segundo material activo 40 puede ser el mismo material que el primer material activo 30, o puede ser diferente. La segunda bomba 60' puede afectar al transporte del segundo material activo 40 a la celda electroquímica. También se pueden utilizar bombas para afectar al transporte de los materiales activos 30 y 40 desde la celda electroquímica de vuelta a los depósitos 50 y 50' (no mostrados en la figura 1). Otros procedimientos que afectan al transporte de fluidos, como los sifones, por ejemplo, también pueden transportar adecuadamente los materiales activos primero y segundo 30 y 40 dentro y fuera de la celda electroquímica. También se muestra en la figura 1 la fuente de alimentación o carga 70, que completa el circuito de la celda electroquímica y permite al usuario recoger o almacenar electricidad durante su funcionamiento.

Se debe entender que la figura 1 representa una configuración específica, no limitante, de una batería de flujo particular. Como consecuencia, las baterías de flujo consistentes con el espíritu de la presente divulgación pueden diferir en varios aspectos en relación con la figura 1. Como un ejemplo, un sistema de pila de flujo puede incluir uno o más materiales activos que son sólidos, gases y/o gases disueltos en líquidos. Los materiales activos pueden ser almacenados en un depósito, en un recipiente abierto a la atmósfera o simplemente ventilados a la atmósfera.

Las baterías de flujo ilustrativas que se han descrito en la presente memoria descriptiva más arriba se pueden disponer en comunicación de fluido con una celda de equilibrio electroquímico de la presente divulgación. En varias realizaciones las celdas de equilibrio electroquímico de la presente divulgación pueden incluir una primera cámara que contiene un primer electrodo, una segunda cámara que contiene un segundo electrodo, una tercera cámara dispuesta entre la primera cámara y la segunda cámara, una membrana selectora de iones que forma una primera interfaz entre la primera cámara y la tercera cámara y una membrana bipolar que forma una segunda interfaz entre la segunda cámara y una tercera cámara.

En algunas realizaciones, el primer electrodo puede ser un electrodo negativo y el segundo electrodo puede ser un electrodo positivo. En otras realizaciones, el primer electrodo puede ser un electrodo positivo y el segundo electrodo puede ser un electrodo negativo. Como se usa en la presente memoria descriptiva, los términos "electrodo negativo" y "electrodo positivo" son electrodos definidos uno con respecto al otro, de manera que el electrodo negativo funciona o está diseñado o se pretende que funcione a un potencial más negativo que el electrodo positivo (y viceversa), independientemente de los potenciales reales a los que operan, tanto en los ciclos de carga como de descarga. El electrodo negativo puede, o no, operar actualmente o estar diseñado o con intención de operar a un potencial negativo con relación a un electrodo de hidrógeno reversible.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "membrana bipolar" se referirá a una membrana no porosa de intercambio de iones que tiene dos capas de intercambio de iones opuestas que se superponen y están en contacto una con la otra. En realizaciones más particulares, la membrana bipolar puede incluir un primer material de intercambio de iones que es substancialmente permeable para los aniones y un segundo material de intercambio de iones que es substancialmente permeable para los cationes. El primer material de intercambio de iones, a su vez, es substancialmente impermeable a los cationes y el segundo material de intercambio de iones es substancialmente impermeable a los aniones. Más en particular, una membrana bipolar puede incluir un material de intercambio de aniones y un material de intercambio de cationes que están dispuestos en una estructura en capas.

La figura 2 muestra un diagrama de una celda de equilibrio electroquímico ilustrativa. Como se muestra en la figura 2, la celda de equilibrio electroquímico 100 contiene una primera cámara 110, una segunda cámara 120 y una tercera cámara 130. La tercera cámara 130 está situada entre la primera cámara 110 y la segunda cámara 120. Las cámaras primera, segunda y tercera 110, 120 y 130 tienen las correspondientes entradas 111, 121 y 131 y salidas 112, 122 y 132 que dependen de las mismas, que permiten introducir y extraer una solución electrolítica u otra composición fluida de la celda de equilibrio electroquímico 100. A continuación se ofrece más información al respecto. La primera cámara 110 contiene el primer electrodo 114, y la segunda cámara 120 contiene el segundo electrodo 124. En algunas realizaciones, el primer electrodo 114 puede ser un electrodo negativo y el segundo electrodo 124 puede ser un electrodo positivo. En otras realizaciones, el primer electrodo 114 puede ser un electrodo positivo y el segundo electrodo 124 puede ser un electrodo negativo. Los electrodos 114 y 124 permiten aplicar un potencial a través de la celda de equilibrio electroquímico 100 para tratar los cambios de pH dentro de una solución electrolítica. La solución electrolítica puede estar presente en al menos una de las cámaras primera, segunda o tercera. En realizaciones más particulares, la celda de equilibrio electroquímico puede recibir al menos una solución electrolítica, tal como una solución electrolítica acuosa, de una batería de flujo.

Con referencia continuada a la figura 2, la celda de equilibrio electroquímico 100 incluye una membrana selectiva de iones 140 entre la primera cámara 110 y la tercera cámara 130, y una membrana bipolar 150 entre la segunda cámara 120 y la tercera cámara 130. En diversas realizaciones, la membrana selectiva de iones 140 puede incluir un material de intercambio catiónico o un material de intercambio aniónico. Las consideraciones para elegir un tipo concreto de membrana selectiva de iones se tratan más adelante.

En realizaciones en las que la membrana selectiva de iones 140 incluye un material de intercambio catiónico, la membrana selectiva de iones 140 permite el paso de iones cargados positivamente (es decir, cationes) a través de la interfaz entre la primera cámara 110 y la tercera cámara 130 y excluye sustancialmente el paso de iones cargados negativamente (es decir, aniones). La migración de iones cargados positivamente puede producirse en ambas direcciones a través del material de intercambio catiónico (es decir, de la primera cámara 110 a la tercera cámara 130, o viceversa). Cuando el primer electrodo 114 es un electrodo negativo, la migración de iones cargados positivamente es generalmente hacia la primera cámara 110, y cuando el primer electrodo 114 es un electrodo positivo, la migración de iones cargados positivamente es generalmente lejos de la primera cámara 110. Puesto que los materiales activos basados en complejos de coordinación suelen tener una carga negativa global, el uso de un material de intercambio catiónico como membrana selectiva de iones 140 puede permitir que el material activo se retenga sustancialmente en su solución electrolítica original dentro de la primera cámara 110 o la tercera cámara 130. A continuación se describen algunos complejos de coordinación con carga negativa global.

Los materiales de intercambio de cationes adecuados que pueden incluirse en una membrana 140 selectiva a los iones de una celda de equilibrado electroquímico 100 no se considera que sean particularmente limitadas. Los materiales de intercambio de cationes adecuados pueden soportar frecuentemente grupos de ácido sulfónico debido a sus altos grados de disociación en aniones sulfonados. En algunas realizaciones, el material de intercambio catiónico puede incluir un polímero sulfonado, tal como un polímero sulfonado perfluorado. NAFION (DuPont) es un ejemplo representativo de este tipo de material de intercambio catiónico.

En realizaciones alternativas en las que la membrana selectiva de iones 140 incluye un material de intercambio aniónico, la membrana selectiva de iones 140 permite el paso de iones cargados negativamente a través de la interfaz entre la primera cámara 110 y la tercera cámara 130 y excluye sustancialmente el paso de iones cargados positivamente. De nuevo, la migración de los iones cargados negativamente se puede producir en ambas direcciones en una membrana 140 selectiva a los iones. Cuando el primer electrodo 114 es un electrodo positivo, la migración de iones cargados negativamente es generalmente hacia la primera cámara 110, y cuando el primer electrodo 114 es un electrodo negativo la migración de iones cargados negativamente es generalmente separándose de la primera cámara 110. La selección de un material de intercambio aniónico para su inclusión en la membrana selectiva de iones 140 puede producirse en el caso de que se utilice un complejo de coordinación que tenga una carga positiva global como material activo en una solución electrolítica situada dentro de la primera cámara 110 o de la tercera cámara 130. En caso contrario, se puede producir el cruce no deseado del material activo a través de una membrana selectiva a los iones 140. Los materiales adecuados para el intercambio de iones para la inclusión en una membrana selectiva a los iones 140 pueden incluir aquellos que soportan grupos funcionales a amonio cuaternario y grupos fosfonios.

De forma similar, la membrana bipolar 150 permite retener complejos de coordinación cargados de cualquier tipo en la segunda cámara 120 y/o la tercera cámara 130. Debido a que las membranas bipolares incluyen tanto un material de intercambio catiónico como un material de intercambio aniónico, pueden excluir el paso de materiales con carga positiva y materiales con carga negativa en ambas direcciones. De esta manera, la membrana bipolar 150 puede excluir sustancialmente el cruce de los materiales activos dentro de la celda de equilibrado electroquímico 100 siempre que el material activo retenga una carga total positiva o negativa. Sin embargo, la membrana bipolar 150 puede permitir la migración hacia fuera de una sustancia cargada negativamente y de una sustancia cargada positivamente de una interfaz entre el material de intercambio de cationes y el material de intercambio de aniones como se explicará adicionalmente en la presente memoria descriptiva. En realizaciones más particulares, la membrana bipolar 150 puede contener una capa que contenga un material de intercambio catiónico y una capa que contenga un material de intercambio aniónico. Cuando el segundo electrodo 124 es un electrodo positivo, la capa que contiene el material de intercambio de aniones puede formar una interfaz con la segunda cámara 120 y la capa que contiene el material de intercambio de cationes puede formar una interfaz con la tercera cámara 130. Cuando el segundo electrodo 124 es un electrodo negativo, la capa que contiene el material de intercambio de cationes puede formar una interfaz con la tercera cámara 130.

Los materiales adecuados para el intercambio de cationes y los materiales adecuados para el intercambio de aniones que pueden estar presente en una membrana bipolar 150 incluyen los mismos tipos de material que pueden estar presentes en una membrana selectiva a los iones 140 y no se consideran que están limitados en particular. En algunas realizaciones, el mismo material de intercambio catiónico o aniónico presente en la membrana selectiva de iones 140 puede estar presente en la membrana bipolar 150. En otras realizaciones, un material de intercambio de cationes o un material de intercambio de aniones completamente diferente pueden estar presentes en una membrana bipolar 150.

Las celdas de equilibrado electroquímico descritas más arriba pueden colocarse en comunicación de fluido con una batería de flujo para proporcionar un sistema de pila de flujo. En realizaciones más particulares, tales sistemas de baterías de flujo pueden incluir una primera semicelda que contiene una primera solución de electrolito, y una segunda semicelda que contiene una segunda solución de electrolito, en el que al menos una de entre la primera semicelda y la segunda semicelda se encuentra en comunicación de fluido con la celda de equilibrado electroquímico.



En algunas realizaciones la primera semicelda puede ser una primera semicelda negativa que se encuentra en comunicación de fluido con la celda de equilibrio electroquímico. En otras realizaciones, la primera semicelda puede ser una semicelda positiva que se encuentra en comunicación de fluido con la celda de equilibrio electroquímico. En varias realizaciones, el sistema de baterías de flujo puede estar configurado para hacer circular la primera solución de electrolito o la segunda solución de electrolito entre la pila de flujo y la celda de equilibrio electroquímico. En configuraciones alternativas, la primera semicelda y la segunda semicelda pueden estar conectadas fluidamente a celdas de equilibrio separadas. Configuraciones ilustrativas se explican a continuación en la presente memoria descriptiva.

Las figuras 3A-3D muestran diagramas de configuraciones ilustrativas en las que baterías de flujo ejemplares se pueden conectar de manera fluida a la celda de equilibrio de la figura 2. La pila de flujo 200 de las figuras 3A - 3D es substancialmente similar en estructura a la que se muestra en la figura 1, aunque ciertos detalles se han omitido y/o simplificado en las figuras 3A - 3D por interés de la claridad. Configuraciones particulares se explican con mayor detalle en la presente memoria descriptiva y a continuación. Aunque las figuras 3A - 3D han mostrado que la celda de equilibrio 100 estando conectada una línea de salida dejando a la semicelda negativa 11 y/o a la semicelda positiva 12 de la pila de flujo 200, se debe reconocer que una colocación de este tipo es de naturaleza ilustrativa. Por ejemplo, la celda de equilibrio electroquímico 100 puede conectarse alternativamente en los depósitos 30 o 40, o en una línea de entrada que entre en la semicelda negativa 11 y/o en la semicelda positiva 12.

En algunas realizaciones, la primera semicelda o la segunda semicelda de la batería de flujo pueden estar en comunicación de fluido tanto con la primera cámara como con la segunda cámara de la celda de equilibrio electroquímico. La primera semicelda y la segunda semicelda pueden ser una semicelda negativa o una semicelda positiva, como se muestra en las figuras 3B y 3D. En tales realizaciones, la tercera cámara puede contener una solución electrolítica acuosa, como se explica con más detalle en la presente memoria descriptiva a continuación.

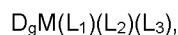
En otras realizaciones, la primera semicelda o la segunda semicelda de la batería de flujo pueden estar en comunicación de fluido con la tercera cámara. La primera semicelda y la segunda semicelda pueden ser una semicelda negativa o una semicelda positiva, como se muestra en las figuras 3A y 3C. En tales realizaciones, la primera cámara y la segunda cámara pueden contener agua o una solución acuosa, como se explicará con más detalle en la presente memoria descriptiva y a continuación.

En realizaciones más específicas, al menos una de la primera solución electrolítica y de la segunda solución electrolítica pueden contener un complejo de coordinación como material activo. En algunas realizaciones, tanto la primera solución electrolítica como la segunda solución electrolítica pueden contener un complejo de coordinación como material activo. A continuación se ofrece información adicional sobre complejos de coordinación ilustrativos.

Debido a sus estados de oxidación variables, los metales de transición pueden ser muy deseables para su uso como materiales activos de una pila de flujo. Los ciclos entre los estados de oxidación accesibles pueden dar lugar a la conversión de energía química en energía eléctrica. Los metales lantánidos se pueden utilizar de forma similar en otras realizaciones alternativas. Entre los metales de transición particularmente deseables para su inclusión en una pila de flujo, se incluyen, por ejemplo, Al, Cr, Ti y Fe. Para los propósitos de la presente divulgación, el Al debe considerarse un metal de transición. En realizaciones más específicas, el metal de transición puede ser Ti. Otros metales de transición y del grupo principal adecuados que pueden estar presentes en los compuestos de coordinación de la presente divulgación incluyen, por ejemplo, Ca, Ce, Co, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Ru, Sr, Sn, V, Zn, Zr, y cualquier combinación de los mismos. En diversas realizaciones, los compuestos de coordinación pueden incluir un metal de transición en un estado de oxidación distinto de cero cuando el metal de transición está tanto en su forma oxidada como reducida. El Cr, el Fe, el Mn, el Ti y el V pueden ser especialmente deseables en lo que a esto se refiere.

En algunas realizaciones, al menos uno de los materiales activos dentro de una batería de flujo puede incluir un complejo de coordinación que lleva al menos un ligante de catecolato o ligante de catecolato sustituido. Los ligantes de catecolato sulfonado pueden ser ligantes de catecolato sustituido particularmente deseables debido a su capacidad para promover la solubilidad de los complejos de coordinación en los que están presentes. En algunas u otras realizaciones, al menos uno de los materiales activos de una batería de flujo puede incluir un complejo de hexacianuro de hierro. Los complejos de hexacianuro de hierro pueden ser particularmente deseables para su uso como primer material activo en combinación con complejos de coordinación de metales de transición que lleven un ligante de catecolato o un ligante de catecolato sustituido como segundo material activo.

En realizaciones más específicas, el complejo de coordinación puede tener una fórmula de



en la que en la que M es un metal de transición; D es amonio, tetraalquilamonio ( $C_1$ - $C_4$  alquilo), o un ion de metal alcalino (por ejemplo  $Li^+$ ,  $Na^+$  o  $K^+$ ); que oscila entre 0 y 6; y  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$  son ligantes. En realizaciones más específicas

cas, al menos uno de L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> puede ser un ligante catecolato o un ligante catecolato sustituido. En otras realizaciones, cada uno de L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> puede ser un ligante catecolato o catecolato sustituido.

Otros ligantes que pueden estar presentes en complejos de coordinación dentro de una pila de flujo, solos o en combinación con uno o más ligantes catecolato o catecolato sustituido, incluyen, por ejemplo, ascorbato, citrato, glicolato, un poliol, gluconato, hidroxialcanoato, acetato, formiato, benzoato, malato, maleato, ftalato, sarcosinato, salicilato, oxalato, urea, poliamina, aminofenolato, acetilacetato y lactato. Cuando sea químicamente factible, debe reconocerse que los citados ligantes pueden estar opcionalmente sustituidos con al menos un grupo seleccionado entre C<sub>1-6</sub> alcoxi, C<sub>1-6</sub> alquilo, C<sub>1-6</sub> alqueno, C<sub>1-6</sub> alquilo, grupos arilo o heteroarilo de 5 o 6 miembros, un ácido borónico o un derivado del mismo, un ácido carboxílico o un derivado del mismo, ciano, haluro, hidroxilo, nitro, sulfonato, un ácido sulfónico o un derivado del mismo, un fosfonato, un ácido fosfónico o un derivado del mismo, o un glicol, como el polietilenglicol. El alcanoato incluye cualquiera de las formas alfa, beta y gamma de estos ligantes. Las poliaminas incluyen, entre otras, la etilendiamina, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA).

Otros ejemplos de ligantes que pueden estar presentes incluyen ligantes monodentados, bidentados y/o tridentados. Ejemplos de ligantes monodentados que pueden estar presentes en un complejo de coordinación dentro de una pila de flujo incluyen, por ejemplo, carbonilo o monóxido de carbono, nitruro, oxo, hidroxilo, agua, sulfuro, tioles, piridina, pirazina y similares. Ejemplos de ligantes bidentados que pueden estar presentes en un complejo de coordinación incluyen, por ejemplo, bipyridina, bipirazina, etilendiamina, dioles (incluyendo etilenglicol), y similares. Ejemplos de ligantes tridentados que pueden estar presentes en un complejo de coordinación incluyen, por ejemplo, terpiridina, dietilentriamina, triaciclonoanano, tris(hidroximetil)aminometano, y otros similares.

En algunas realizaciones, los materiales activos de una batería de flujo pueden disponerse en una o más soluciones acuosas electrolíticas en las que se disuelven los materiales activos. Tal y como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "acuoso" se referirá a la condición de que el agua sea el componente predominante de una mezcla o solución. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "solución electrolítica acuosa" se referirá a una fase líquida homogénea con agua como disolvente predominante en la que un material activo está al menos parcialmente solubilizado, idealmente totalmente solubilizado. Esta definición abarca tanto las soluciones en agua como las que contienen un disolvente orgánico miscible en agua como componente minoritario de una fase acuosa.

Los disolventes orgánicos miscibles en agua ilustrativos que pueden estar presentes en soluciones acuosas de electrolitos incluyen, por ejemplo, alcoholes y glicoles, opcionalmente en presencia de uno o más tensioactivos u otros componentes que se tratan a continuación. En realizaciones más específicas, una solución electrolítica acuosa puede contener al menos un 98% de agua en peso. En otras realizaciones más específicas, una solución electrolítica acuosa puede contener al menos un 55% de agua en peso, o al menos un 60% de agua en peso, o al menos un 65% de agua en peso, o al menos un 70% de agua en peso, o al menos un 75% de agua en peso, o al menos un 80% de agua en peso, o al menos un 85% de agua en peso, o al menos un 90% de agua en peso, o al menos un 95% de agua en peso. En algunas realizaciones, una solución electrolítica acuosa puede estar libre de disolventes orgánicos miscibles en agua y consistir únicamente en agua como disolvente.

En otras realizaciones adicionales, una solución electrolítica acuosa puede incluir un modificador de la viscosidad, un agente humectante, o cualquier combinación de los mismos. Los modificadores de viscosidad adecuados pueden incluir, por ejemplo, almidón de maíz, jarabe de maíz, gelatina, glicerol, goma guar, pectina y similares. Otros ejemplos adecuados resultarán familiares a quien tenga conocimientos ordinarios en la técnica. Los agentes humectantes adecuados pueden incluir, por ejemplo, diversos tensioactivos no iónicos y/o detergentes. En algunas u otras realizaciones, una solución electrolítica acuosa puede incluir además un glicol o un poliol. Los glicoles adecuados pueden incluir, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol y polietilenglicol. Los polioles adecuados pueden incluir, por ejemplo, glicerol, manitol, sorbitol, pentaeritritol y tris(hidroximetil)aminometano. La inclusión de cualquiera de estos componentes en una solución electrolítica acuosa puede ayudar a promover la disolución de un complejo de coordinación o material activo similar y/o reducir la viscosidad de la solución electrolítica acuosa para su transporte a través de una pila de flujo, por ejemplo.

Además de un disolvente y un complejo de coordinación como material activo, una solución electrolítica acuosa también puede incluir uno o más iones móviles (es decir, un electrolito externo). En algunas realizaciones, los iones móviles adecuados pueden incluir protón, hidronio o hidróxido. En otras diversas realizaciones, pueden estar presentes iones móviles distintos del protón, el hidronio o el hidróxido, solos o en combinación con el protón, el hidronio o el hidróxido. Tales iones móviles alternativos pueden incluir, por ejemplo, cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos (por ejemplo, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Sr<sup>2+</sup>) y haluros (por ejemplo, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, o Br<sup>-</sup>). Otros iones móviles adecuados pueden incluir, por ejemplo, iones de amonio y tetraalquilamonio, calcogenuros, fosfato, fosfato de hidrógeno, fosfonato, nitrato, sulfato, nitrito, sulfito, perclorato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, menos del 50% de los iones móviles pueden constituir protones, hidronio o

hidróxido. En otras realizaciones, menos del 40%, menos del 30%, menos del 20%, menos del 10%, menos del 5% o menos del 2% de los iones móviles pueden constituir protones, hidronio o hidróxido.

Las baterías de flujo pueden proporcionar ciclos de carga o descarga sostenidos de varias horas de duración. Como tales, pueden utilizarse para suavizar los perfiles de oferta/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 como la energía solar y eólica). Se debe apreciar, entonces, que varias realizaciones de la presente divulgación incluyen aplicaciones de almacenamiento de energía en las que tales duraciones largas de carga o descarga son deseables. Por ejemplo, en ejemplos no limitativos, las baterías de flujo de la presente divulgación pueden conectarse a una red eléctrica para permitir la integración de energías renovables, el cambio de carga máxima, el reafirmamiento de la red, la generación y el consumo de energía de carga base, el arbitraje de energía, el aplazamiento de activos de transmisión y distribución, el apoyo a la red débil, la regulación de frecuencia, o cualquier combinación de los mismos. Cuando no están conectadas a una red eléctrica, las baterías de flujo de la presente divulgación pueden utilizarse como fuentes de energía para campamentos remotos, bases de operaciones avanzadas, telecomunicaciones fuera de la red, sensores remotos, etc., y cualquier combinación de los mismos. Además, aunque la presente divulgación se refiere en general a las baterías de flujo, se debe apreciar que otros medios electroquímicos de almacenamiento de energía puedan incorporar las soluciones electrolíticas y los complejos de coordinación descritos en la presente memoria descriptiva, incluidos los que utilizan soluciones electrolíticas estacionarias.

En algunas realizaciones, las baterías de flujo pueden incluir: una primera cámara que contiene un electrodo negativo en contacto con una primera solución acuosa de electrolito; una segunda cámara que contiene un electrodo positivo en contacto con una segunda solución acuosa de electrolito, y un separador dispuesto entre la primera y la segunda soluciones acuosas de electrolito. Las cámaras proporcionan depósitos separados dentro de la pila de flujo, a través de los cuales circulan las soluciones electrolíticas primera y/o segunda para entrar en contacto con los electrodos respectivos y el separador. Cada cámara y su electrodo y solución electrolítica asociados definen una semicelda correspondiente. El separador proporciona varias funciones que incluyen, por ejemplo, (1) servir de barrera para la mezcla de las soluciones acuosas primera y segunda de electrolitos, (2) aislar eléctricamente para reducir o prevenir cortocircuitos entre los electrodos positivo y negativo, y (3) facilitar el transporte de iones entre las cámaras de electrolitos positiva y negativa, equilibrando de esta manera el transporte de electrones durante los ciclos de carga y descarga. Los electrodos negativo y positivo proporcionan una superficie en la que pueden producirse reacciones electroquímicas durante los ciclos de carga y descarga. Durante un ciclo de carga o descarga, las soluciones electrolíticas pueden transportarse desde depósitos de almacenamiento separados a través de las cámaras correspondientes, como se muestra en la figura 1. En un ciclo de carga, puede aplicarse energía eléctrica a la celda de forma que el material activo contenido en la segunda solución electrolítica experimente una o más oxidaciones de electrones y el material activo de la primera solución electrolítica experimente una o más reducciones de electrones. Del mismo modo, en un ciclo de descarga, el segundo material activo se reduce y el primer material activo se oxida para generar energía eléctrica.

El separador puede ser una membrana porosa en algunas realizaciones y/o una membrana de ionómero en otras diversas realizaciones. En algunas realizaciones, el separador puede estar formado por un polímero conductor iónico.

Las membranas poliméricas pueden ser electrolitos conductores de aniones o cationes. Cuando se describe como un "ionómero", el término se refiere a una membrana polimérica que contiene tanto unidades repetitivas eléctricamente neutras como unidades repetitivas ionizadas, en las que las unidades repetitivas ionizadas son colgantes y están unidas covalentemente a la columna del polímero. En general, la fracción de unidades ionizadas puede oscilar entre aproximadamente 1 mol por ciento y aproximadamente 90 mol por ciento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el contenido de unidades ionizadas es inferior a aproximadamente 15 mol por ciento; y en otras realizaciones, el contenido iónico es superior, como por ejemplo superior a aproximadamente 80 mol por ciento. En todavía otras realizaciones, el contenido iónico se define por un rango intermedio, por ejemplo, en un rango de aproximadamente 15 a aproximadamente 80 mol por ciento. Las unidades de repetición ionizadas en un ionómero pueden incluir grupos funcionales aniónicos como sulfonato, carboxilato y similares. Estos grupos funcionales pueden estar equilibrados en carga por cationes mono-, di- o de alto valor, como los metales alcalinos o alcalinotérreos. Los ionómeros también pueden incluir composiciones poliméricas que contengan residuos o sales de amonio cuaternario, sulfonio, fosfazénio y guanidinio. Los ejemplos adecuados resultarán familiares a cualquier experto en la técnica.

En algunas realizaciones, los polímeros útiles como separador pueden incluir dorsos poliméricos altamente fluorados o perfluorados. Ciertos polímeros útiles en la presente divulgación pueden incluir copolímeros de tetrafluoroetileno y uno o más co-monómeros fluorados funcionales a los ácidos, que están disponibles comercialmente como electrolitos poliméricos perfluorados NATION™ de DuPont. Otros polímeros perfluorados útiles pueden ser los copolímeros de tetrafluoroetileno y FSO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>, FLEMION™ y SELEMION™.

Además, también se pueden utilizar membranas sustancialmente no fluoradas que se modifican con grupos de ácido sulfónico (o grupos de sulfonato intercambiados por cationes). Tales membranas pueden incluir aquellas con

columnas sustancialmente aromáticas como, por ejemplo, poliestireno, polifenileno, bifenil sulfona (BPSH), o termoplásticos como polietercetonas y polietersulfonas.

5 Las membranas porosas de estilo de separador de baterías, también pueden ser utilizadas como separador. Al no tener capacidad inherente de conducción iónica, estas membranas suelen impregnarse con aditivos para poder funcionar. Estas membranas suelen contener una mezcla de polímero y relleno inorgánico, y porosidad abierta. Los polímeros adecuados pueden incluir, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polipropileno, difluoruro de polivinilideno (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE). Los rellenos inorgánicos adecuados pueden incluir material de matriz de carburo de silicio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, fosfuro de zinc y ceria.

10 Los separadores también pueden estar formados a partir de poliésteres, polietercetonas, poli(cloruro de vinilo), polímeros vinílicos y polímeros vinílicos sustituidos. Pueden ser utilizados solos o en combinación con cualquier polímero descrito previamente.

15 Los separadores porosos son membranas no conductoras que permiten la transferencia de carga entre dos electrodos a través de canales abiertos llenos de electrolito. La permeabilidad aumenta la probabilidad de que los materiales activos atraviesen el separador de un electrodo a otro y provoquen una contaminación cruzada y/o una reducción de la eficiencia energética de la celda. El grado de esta contaminación cruzada puede depender, entre otras características, del tamaño (el diámetro efectivo y la longitud del canal) y del carácter (hidrofobicidad/hidrofiliidad) de los poros, de la naturaleza del electrolito y del grado de humectación entre los poros y el electrolito.

20 La distribución del tamaño de los poros de un separador poroso generalmente es suficiente para impedir sustancialmente el cruce de materiales activos entre las dos soluciones electrolíticas. Las membranas porosas adecuadas pueden tener una distribución media del tamaño de los poros de entre 0,001 nm y 20 micrómetros, más típicamente entre 0,001 nm y 100 nm. La distribución del tamaño de los poros de la membrana porosa puede ser considerable. En otras palabras, una membrana porosa puede contener una primera pluralidad de poros con un diámetro muy pequeño (aproximadamente inferior a 1 nm) y una segunda pluralidad de poros con un diámetro muy grande (aproximadamente superior a 10 micrómetros). El mayor tamaño de los poros puede dar lugar a una mayor cantidad de material activo cruzado. La capacidad de una membrana porosa para impedir sustancialmente el cruce de materiales activos puede depender de la diferencia relativa de tamaño entre el tamaño medio de los poros y el material activo. Por ejemplo, cuando el material activo es un centro metálico en un complejo de coordinación, el diámetro medio del complejo de coordinación puede ser aproximadamente un 50% mayor que el tamaño medio de los poros de la membrana porosa. Por otra parte, si una membrana porosa tiene poros de tamaño sustancialmente uniforme, el diámetro medio del complejo de coordinación puede ser aproximadamente un 20% mayor que el tamaño medio de los poros de la membrana porosa. De manera similar, el diámetro medio de un complejo de coordinación aumenta cuando se coordina además con al menos una molécula de agua. El diámetro de un complejo de coordinación de al menos una molécula de agua se considera generalmente el diámetro hidrodinámico. En tales realizaciones, el diámetro hidrodinámico es generalmente al menos un 35% mayor que el tamaño medio de los poros. Cuando el tamaño medio de los poros es sustancialmente uniforme, el radio hidrodinámico puede ser aproximadamente un 10% mayor que el tamaño medio de los poros.

En algunas realizaciones, el separador también puede incluir materiales de refuerzo para una mayor estabilidad. Los materiales de refuerzo adecuados pueden incluir nailon, algodón, poliésteres, sílice cristalina, titania cristalina, sílice amorfa, titania amorfa, caucho, amianto, madera o cualquier combinación de los mismos.

40 Los separadores dentro de las baterías de flujo pueden tener un grosor de membrana de menos de aproximadamente 500 micrómetros, o menos de aproximadamente 300 micrómetros, o menos de aproximadamente 250 micrómetros, o menos de aproximadamente 200 micrómetros, o menos de aproximadamente 100 micrómetros, o menos de 75 micrómetros, o menos de 50 micrómetros, o menos de 30 micrómetros, o menos de 25 micrómetros, o menos de 20 micrómetros, o menos de 15 micrómetros, o menos de 10 micrómetros. Los separadores adecuados pueden incluir aquellos en los que la batería de flujo es capaz de funcionar con una eficiencia de corriente superior a aproximadamente el 85% con una densidad de corriente de 100 mA/cm<sup>2</sup> cuando el separador tiene un grosor de 100 micrómetros. En otras realizaciones, la batería de flujo es capaz de funcionar con una eficiencia de corriente superior al 99,5% cuando el separador tiene un grosor inferior a unos 50 micrómetros, una eficiencia de corriente superior al 99% cuando el separador tiene un grosor inferior a unos 25 micrómetros, y una eficiencia de corriente superior al 98% cuando el separador tiene un grosor inferior a unos 10 micrómetros. Por consiguiente, los separadores adecuados incluyen aquellos en los que la batería de flujo es capaz de funcionar con una eficiencia de voltaje superior al 60% con una densidad de corriente de 100 mA/cm<sup>2</sup>. En otras realizaciones, los separadores adecuados pueden incluir aquellos en los que la batería de flujo es capaz de funcionar con una eficiencia de voltaje superior al 70%, superior al 80% o incluso superior al 90%.

55 La velocidad de difusión de los materiales activos primero y segundo a través del separador puede ser inferior a aproximadamente  $1 \times 10^{-5}$  mol cm<sup>-2</sup> día<sup>-1</sup>, o menos de aproximadamente  $1 \times 10^{-6}$  mol cm<sup>-2</sup> día<sup>-1</sup>, o menos de aproximadamente  $1 \times 10^{-7}$  mol cm<sup>-2</sup> día<sup>-1</sup>, o menos de aproximadamente  $1 \times 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup> día<sup>-1</sup>, o menos de aproximadamente

$1 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-1} \text{ día}^{-1}$ , o menos de aproximadamente  $1 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-2} \text{ día}^{-1}$ , o menos de aproximadamente  $1 \times 10^{-15} \text{ mol cm}^{-2} \text{ día}^{-1}$ .

Las baterías de flujo también pueden incluir un circuito eléctrico externo en comunicación eléctrica con los electrodos primero y segundo. El circuito puede cargar y descargar la batería de flujo durante el funcionamiento. La referencia al signo de la carga iónica neta del primer, segundo o ambos materiales activos se refiere al signo de la carga iónica neta en las formas oxidada y reducida de los materiales activos redox en las condiciones de funcionamiento de la pila de flujo. Otras realizaciones ejemplares de una batería de flujo prevén que (a) el primer material activo tenga una carga neta positiva o negativa asociada y pueda proporcionar una forma oxidada o reducida sobre un potencial eléctrico en un rango del potencial operativo negativo del sistema, de tal manera que la forma oxidada o reducida resultante del primer material activo tenga el mismo signo de carga (positivo o negativo) que el primer material activo y la membrana de ionómero también tiene una carga iónica neta del mismo signo; y (b) el segundo material activo tenga una carga neta positiva o negativa asociada y pueda proporcionar una forma oxidada o reducida sobre un potencial eléctrico en un rango del potencial de funcionamiento positivo del sistema, de tal manera que la forma oxidada o reducida resultante del segundo material activo tenga el mismo signo de carga (signo positivo o negativo) que el segundo material activo y la membrana de ionómero también tenga una carga iónica neta del mismo signo; o ambos (a) y (b). El emparejamiento de cargas entre los materiales activos primero y/o segundo y la membrana de ionómero puede proporcionar una alta selectividad. Más específicamente, el emparejamiento de carga puede proporcionar menos de aproximadamente 3%, menos de aproximadamente 2%, menos de aproximadamente 1%, menos de aproximadamente 0,5%, menos de aproximadamente 0,2%, o menos de aproximadamente 0,1% del flujo molar de iones que pasan a través de la membrana de ionómero como atribuible al primer o segundo material activo. El término "flujo molar de iones" se referirá a la cantidad de iones que pasan a través de la membrana de ionómero, equilibrando la carga asociada al flujo de electricidad/electrones externos. Es decir, la batería de flujo es capaz de operar o funcionar con la exclusión sustancial de los materiales activos por la membrana de ionómero, y la citada exclusión puede ser promovida por medio del emparejamiento de carga.

Las baterías de flujo incorporadas dentro de la presente divulgación pueden tener una o más de las siguientes características de funcionamiento: (a) en la que, durante el funcionamiento de la pila de flujo, los materiales activos primero o segundo constituyen menos del 3% aproximadamente del flujo molar de iones que atraviesan la membrana de ionómero; (b) en la que la eficiencia de la corriente de ida y vuelta es superior al 70% aproximadamente, superior al 80% aproximadamente o superior al 90% aproximadamente; (c) en la que la eficiencia de la corriente de ida y vuelta es superior al 90% aproximadamente; (d) en la que el signo de la carga iónica neta de los materiales activos primero, segundo o ambos es el mismo en las formas oxidada y reducida de los materiales activos y coincide con el de la membrana de ionómero; (e) la membrana de ionómero tiene un grosor inferior a 100  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  o 250  $\mu\text{m}$  aproximadamente; (f) la batería de flujo puede funcionar con una densidad de corriente superior a 100  $\text{mA/cm}^2$  con una eficiencia de voltaje de ida y vuelta superior al 60% aproximadamente; y (g) la densidad energética de las soluciones electrolíticas es superior a 10  $\text{Wh/L}$ , 20  $\text{Wh/L}$  o 30  $\text{Wh/L}$  aproximadamente.

En algunos casos, un usuario puede desear proporcionar voltajes de carga o descarga más altos que los disponibles en una única celda electroquímica. En estos casos, se pueden conectar varias celdas de pila en serie de forma que el voltaje de cada celda sea aditivo. Se forma de esta manera una pila bipolar, también denominada pila electroquímica. Se puede emplear una placa bipolar para conectar celdas electroquímicas adyacentes en una pila bipolar, lo que permite el transporte de electrones pero impide el transporte de fluidos o gases entre celdas adyacentes. Los compartimentos de electrodos positivos y los compartimentos de electrodos negativos de las celdas individuales pueden conectarse mediante fluidos por medio de colectores de fluidos positivos y negativos comunes en la pila bipolar. De este modo, las celdas individuales pueden apilarse en serie para obtener un voltaje adecuado para aplicaciones de corriente continua o conversión a corriente alterna.

En realizaciones adicionales, las celdas, baterías bipolares o baterías pueden incorporarse en sistemas de almacenamiento de energía más grandes, incluyendo convenientemente tuberías y controles útiles para el funcionamiento de estas grandes unidades. Las tuberías, el control y otros equipos adecuados para tales sistemas son conocidos en la técnica, y pueden incluir, por ejemplo, tuberías y bombas en comunicación de fluido con las cámaras respectivas para mover las soluciones electrolíticas dentro y fuera de las respectivas cámaras y depósitos de almacenamiento para mantener los electrolitos cargados y descargados. Las celdas, pilas de celdas y baterías también pueden incluir un sistema de gestión del funcionamiento. El sistema de gestión del funcionamiento puede ser cualquier dispositivo controlador adecuado, tal como un ordenador o un microprocesador, y puede contener circuitos lógicos que establezcan el funcionamiento de cualquiera de las diversas válvulas, bombas, bucles de circulación y similares.

En realizaciones más específicas, un sistema de batería de flujo puede incluir una batería de flujo (incluyendo una celda o pila de celdas); depósitos de almacenamiento y tuberías para contener y transportar las soluciones electrolíticas; hardware y software de control (que pueden incluir sistemas de seguridad); y una unidad de acondicionamiento de energía. La pila de celdas de la batería de flujo realiza la conversión de los ciclos de carga y descarga y determina la potencia máxima. Los depósitos de almacenamiento contienen los materiales activos positivos y negativos, como los complejos de coordinación divulgados en la presente memoria descriptiva, y el volumen del depósito de-

termina la cantidad de energía almacenada en el sistema. El software de control, el hardware y los sistemas de seguridad opcionales incluyen adecuadamente sensores, equipos de mitigación y otros controles y salvaguardas electrónicos / hardware para garantizar un funcionamiento seguro, autónomo y eficiente del sistema de batería de flujo. Se puede utilizar una unidad de acondicionamiento de potencia en el extremo frontal del sistema de almacenamiento de energía para convertir la potencia entrante y saliente en un voltaje y corriente 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 puede convertir la electricidad de CA entrante en electricidad de CC a un voltaje y corriente adecuados para la pila de celdas. En un ciclo de descarga, la pila produce energía eléctrica de CC y la unidad de acondicionamiento de potencia la convierte en energía eléctrica de CA con el voltaje y la frecuencia adecuados para las aplicaciones de red.

Habiendo descrito ahora las celdas de equilibrio electroquímicas y los sistemas de batería de flujo de la presente divulgación, se presentarán ahora con más detalle procedimientos para ajustar el pH de una solución electrolítica utilizando las celdas de equilibrio electroquímicas. Dependiendo de la configuración particular en la que una batería de flujo esté en comunicación de fluido con la celda de equilibrio electroquímico que se ha descrito más arriba, la celda de equilibrio electroquímico puede utilizarse adecuadamente para aumentar o disminuir el pH de cualquiera de las soluciones electrolíticas primera o segunda. Es decir, las celdas de equilibrio electroquímico de la presente divulgación pueden utilizarse adecuadamente en configuraciones en las que la solución electrolítica negativa o la solución electrolítica positiva de una batería de flujo tiene su pH aumentado o disminuido mediante la introducción de la solución electrolítica en la celda de equilibrio electroquímico y la aplicación de un potencial a la misma. Las distintas configuraciones de celdas que se han presentado más arriba se tratan con más detalle en la presente memoria descriptiva y a continuación.

Por consiguiente, en algunas realizaciones, los procedimientos de la presente divulgación pueden incluir: proporcionar la celda de equilibrio electroquímico de la presente divulgación, tal como la mostrada en la figura 2; introducir una primera solución electrolítica que contiene un primer material activo en la tercera cámara; introducir agua o una solución acuosa independientemente en la primera cámara y en la segunda cámara; aplicar un potencial a través de la celda de equilibrio electroquímico para inducir una corriente en la misma, de tal manera que el segundo electrodo es un electrodo positivo y el primer electrodo es un electrodo negativo; y convertir agua en protones e iones hidróxido en la membrana bipolar en presencia del potencial. Bajo el potencial aplicado, los protones migran a la primera solución electrolítica en la tercera cámara y los iones hidróxido migran al agua o a la solución acuosa en la segunda cámara. Tales procedimientos se ilustran con más detalle en la figura 4, que se trata con más detalle en la presente memoria descriptiva a continuación.

En otras diversas realizaciones, los procedimientos de la presente divulgación pueden incluir: proporcionar la celda de equilibrio electroquímico de la presente divulgación, tal como la mostrada en la figura 2; introducir una primera solución electrolítica que contiene un primer material activo en la primera cámara y en la segunda cámara; introducir una solución electrolítica acuosa en la tercera cámara; aplicar un potencial a través de la celda de equilibrio electroquímico para inducir una corriente en la misma, de tal manera que el segundo electrodo es un electrodo positivo y el primer electrodo es un electrodo negativo; y convertir el agua en protones e iones hidróxido en la membrana bipolar en presencia del potencial. Bajo el potencial aplicado, los protones migran a la solución electrolítica acuosa en la tercera cámara y los iones hidróxido migran a la primera solución electrolítica en la segunda cámara. Tales procedimientos se ilustran adicionalmente con más detalle en la figura 5, que se explica con mayor detalle en la presente memoria descriptiva a continuación.

En algunas realizaciones, la primera solución electrolítica en cualquiera de las configuraciones puede ser una solución electrolítica acuosa. Las soluciones acuosas de electrolitos para su inclusión en una batería de flujo se explican con detalles adicionales en la presente memoria descriptiva. Las soluciones electrolíticas sustancialmente no acuosas también pueden procesarse de manera similar en algunas realizaciones alternativas.

En algunas realizaciones, la primera solución electrolítica puede reequilibrarse independientemente de la circulación de la primera solución electrolítica a través de una pila de flujo. En realizaciones más particulares, sin embargo, los procedimientos para reequilibrar la primera solución electrolítica pueden incluir la colocación de la celda de equilibrio electroquímico en comunicación de fluido con al menos una semicelda de una pila de flujo, y la transferencia de la primera solución electrolítica entre la celda de equilibrio electroquímico y la pila de flujo. La transferencia de la primera solución electrolítica a la batería de flujo se puede realizar de forma continua o discontinua. La transferencia continua puede implicar la circulación de una parte de la primera solución electrolítica a través de la celda de equilibrio electroquímico mientras el resto de la primera solución electrolítica está disponible para circular a través de la pila de flujo. Tras hacer circular la primera solución electrolítica desde la celda de equilibrio electroquímico, la solución electrolítica de pH equilibrado puede volver a circular hasta la pila de flujo.

En algunas realizaciones, la primera solución electrolítica puede transferirse a una semicelda negativa de la pila de flujo. Es decir, en algunas realizaciones, los procedimientos de la presente divulgación pueden utilizarse adecuadamente para alterar el pH de la solución electrolítica negativa de la pila de flujo. En otras realizaciones, la primera

solución electrolítica puede transferirse a una semicelda positiva de la pila de flujo. Es decir, en algunas realizaciones, los procedimientos de la presente divulgación pueden utilizarse adecuadamente para alterar el pH de la solución electrolítica positiva en la pila de flujo. Dependiendo de la cámara de la celda de equilibrado a la que se transfiera la primera solución electrolítica, el pH de la primera solución electrolítica puede aumentarse o disminuirse de acuerdo con lo que sea necesario. Revelaciones adicionales en lo que a esto se refiere siguen en la presente memoria descriptiva a continuación.

En algunas realizaciones, una segunda solución electrolítica en una batería de flujo también puede necesitar un ajuste del pH. En algunas realizaciones, la segunda solución electrolítica puede ser transferida a la celda de equilibrado electroquímico después de que la primera solución electrolítica se haya reequilibrado y haya salido de la celda de equilibrado electroquímico. En otras realizaciones, la segunda solución electrolítica puede ser transferida a una segunda celda de equilibrado electroquímico para ajustar el pH concurrentemente con la primera solución electrolítica.

En algunas realizaciones, la primera solución electrolítica puede transferirse además a una celda de reequilibrado configurada para ajustar el estado de carga de la primera solución electrolítica. La transferencia a una celda de reequilibrado configurada para ajustar el estado de carga puede tener lugar antes o después del ajuste del pH en la celda de equilibrado electroquímico descrita en la presente memoria descriptiva. Las celdas de reequilibrado ilustrativas que pueden utilizarse para ajustar el estado de carga incluyen, por ejemplo, las descritas en la Publicación de Solicitud de Patente Internacional 2015/048074, que se incorpora por referencia en la presente memoria descriptiva en su totalidad.

En algunas realizaciones, la primera solución electrolítica puede introducirse en la tercera cámara de la celda de equilibrado electroquímico, y puede introducirse agua o una solución acuosa en la primera cámara y en la segunda cámara. Una introducción de este tipo es posible con las configuraciones de celdas de las figuras 3A y 3C, que se han descrito con más detalle más arriba. La figura 4 muestra un diagrama de la celda de equilibrado electroquímico de la figura 2 después de la introducción de una solución electrolítica en la tercera cámara de la celda y la introducción de agua o una solución acuosa en la primera y segunda cámaras de la celda en presencia de un potencial aplicado. Aunque la figura 4 se ha mostrado que la primera solución electrolítica es una solución electrolítica acuosa, se debe reconocer que las soluciones electrolíticas no acuosas también pueden ser tratadas de manera similar. En interés de la claridad, la figura 4 omite la comunicación de fluido de la celda de equilibrado electroquímico 100 con una batería de flujo y algunos otros detalles que se encuentran en las figuras anteriores, de modo que puedan comprenderse mejor las reacciones de reequilibrado que tienen lugar en presencia del potencial aplicado.

Como se muestra en la figura 4, una solución electrolítica acuosa entra en la tercera cámara 130 cuando un potencial es aplicado entre los electrodos primero y segundo 114 y 124. La solución electrolítica acuosa puede ser una solución electrolítica que entre en contacto con una semicelda negativa de una batería de flujo o con una semicelda positiva de una batería de flujo, como se ha indicado más arriba. Como se muestra en la figura 4, el potencial aplicado es tal que el primer electrodo 114 en la primera cámara 110 es un electrodo negativo y el segundo electrodo 124 en la segunda cámara 120 es un electrodo positivo. Mientras la solución electrolítica acuosa entra en la tercera cámara 130, el agua o una solución acuosa entra en la primera cámara 110 y en la segunda cámara 120. Las composiciones de fluido acuoso que entran en la primera cámara 110 y en la segunda cámara 120 pueden ser iguales o diferentes. En realizaciones más particulares, las composiciones de fluido acuoso que entran en la primera cámara 110 y en la segunda cámara 120 son las mismas, y en realizaciones aún más particulares, las composiciones de fluido acuoso pueden ser ambas agua.

Puesto que el agua no está cargada, puede entrar en la membrana bipolar 150. El agua puede entrar en la membrana bipolar 150 desde la composición de fluido acuoso de la segunda cámara 120 o desde la solución electrolítica acuosa de la tercera cámara 130. Tanto el agua misma como una solución acuosa pueden suministrar agua a la membrana bipolar 150. En presencia del potencial aplicado, el agua puede sufrir electrólisis en la membrana bipolar 150 para formar protones (es decir, iones hidronio) e iones hidróxido. Los protones y los iones hidróxido migran entonces desde la membrana bipolar 150, como se muestra en la figura 4. Los iones de hidróxido cargados negativamente migran al agua o solución acuosa de la segunda cámara 120, ya que son atraídos por el segundo electrodo 124 cargado positivamente. A su vez, los protones cargados positivamente migran en la dirección opuesta a través de la membrana bipolar 150 hacia la solución electrolítica acuosa dentro de la tercera cámara 130. La direccionalidad de la migración de protones e iones hidróxido puede verse favorecida por la disposición del material de intercambio catiónico y del material de intercambio aniónico en la membrana bipolar 150. Específicamente, la direccionalidad mostrada en la figura 4 puede ser promovida cuando una capa de material de intercambio aniónico se enfrenta a la segunda cámara 120 y una capa de material de intercambio catiónico se enfrenta a la tercera cámara 130.

En consecuencia, como se muestra en la figura 4, el pH de la composición de fluido acuoso dentro de la segunda cámara 120 aumenta al captar los iones hidróxido. Del mismo modo, el pH de la solución electrolítica acuosa dentro de la tercera cámara 130 disminuye con la captación de protones. La disminución del pH dentro de la solución electrolítica acuosa puede utilizarse para compensar los aumentos de pH resultantes de reacciones parásitas u otras

fuentes durante el funcionamiento de una pila de flujo. Específicamente, la configuración operativa mostrada en la figura 4 puede utilizarse para disminuir el pH de una solución electrolítica negativa o de una solución electrolítica positiva en la pila de flujo. El potencial aplicado puede mantenerse hasta que se haya alcanzado, por ejemplo, un pH deseado en la solución electrolítica acuosa. Al salir de la celda de equilibrado electroquímico 100, la solución electrolítica acuosa puede recircularse a la semicelda correspondiente de una pila de flujo, como se ha descrito más arriba.

En varias realizaciones, el potencial aplicado a la celda de equilibrado puede oscilar entre aproximadamente 0,1 V y aproximadamente 2 V. Tales voltajes pueden ser aplicables para membranas selectivas de iones y membranas bipolares que tienen grosores inferiores a aproximadamente 4 mm y para soluciones electrolíticas que tienen valores de conductividad razonables, tales como por encima de aproximadamente 10 mS/cm.

Haciendo referencia todavía a la figura 4, tras la captación de protones por la solución electrolítica acuosa en la tercera cámara 130, un catión migra a través de la membrana selectiva de iones 140 ayudado por la atracción del catión hacia el primer electrodo 114 cargado negativamente. Los cationes que pueden migrar pueden incluir, por ejemplo, los contraiones positivos asociados con un material activo cargado negativamente (es decir, en un complejo de coordinación) en la solución electrolítica acuosa y/o cationes asociados con un electrolito externo presente en la solución electrolítica acuosa. En realizaciones ilustrativas, los cationes que pueden migrar pueden ser iones de metales alcalinos o iones de amonio. La migración de cationes se produce para mantener la neutralidad de la carga en la solución electrolítica acuosa al introducir protones en ella. La neutralidad de carga se mantiene de manera similar en la composición de fluido acuoso en la primera cámara 110 y la segunda cámara 120, ya que por cada ion hidróxido que entra en la composición de fluido acuoso en la segunda cámara 120, un catión correspondiente entra en la composición de fluido acuoso en la primera cámara 110. Puesto que las composiciones acuosas fluidas no necesitan suministrar ningún componente al proceso de equilibrado del pH, salvo posiblemente agua, puede utilizarse agua o una solución acuosa. Las soluciones acuosas electrolíticas pueden ser utilizadas de forma similar en la primera cámara 110 y en la segunda cámara 120, mientras que una solución electrolítica acuosa procedente de una batería de flujo se procesa en la tercera cámara 130.

En otras realizaciones, la primera solución electrolítica acuosa de la batería de flujo puede introducirse en la primera cámara y en la segunda cámara de la celda de equilibrado electroquímico, y una solución electrolítica acuosa diferente puede introducirse en la tercera cámara. La citada introducción es posible con las configuraciones de celda mostradas en las figuras 3B y 3D, que se han descrito con más detalle más arriba. La figura 5 muestra un diagrama de la celda de equilibrado electroquímico de la figura 2 tras la introducción de una solución electrolítica en la primera y segunda cámaras de la celda y la introducción de una solución electrolítica acuosa diferente en la tercera cámara de la celda en presencia de un potencial aplicado. De nuevo, aunque la figura 5 ha mostrado que la primera solución electrolítica es una solución electrolítica acuosa, debe reconocerse que las soluciones electrolíticas no acuosas también pueden tratarse de manera similar. Del mismo modo, la figura 5 también omite los detalles de comunicación de fluidos de la celda de equilibrado electroquímico 100 a una batería de flujo y algunos otros detalles que se encuentran en las figuras anteriores para que las reacciones de reequilibrado que tienen lugar en presencia del potencial aplicado puedan entenderse mejor.

Como se muestra en la figura 5, una solución electrolítica acuosa procedente de una batería de flujo entra en la primera cámara 110 y en la segunda cámara 120 a medida que se aplica un potencial entre los electrodos primero y segundo 114 y 124. La solución electrolítica acuosa puede ser una solución electrolítica que entre en contacto con una semicelda negativa de una batería de flujo o con una semicelda positiva de una pila de flujo, como se ha indicado más arriba. Como se muestra adicionalmente en la figura 5, el potencial aplicado es tal que el primer electrodo 114 en la primera cámara 110 es un electrodo negativo y el segundo electrodo 124 en la segunda cámara 120 es un electrodo positivo. Al mismo tiempo que la solución electrolítica acuosa entra en la primera cámara 110 y en la segunda cámara 120, una solución electrolítica acuosa separada entra en la tercera cámara 130. La solución de electrolito acuoso que entra en la tercera cámara 130 puede ser una solución de electrolito acuoso que contiene un electrolito externo, que posteriormente puede suministrar un catión móvil a la primera cámara 110, como se explica más adelante. Los electrolitos externos adecuados pueden incluir cualquiera de los que se han descrito más arriba. En algunas realizaciones, la solución electrolítica acuosa que entra en la tercera cámara 130 de otro modo puede carecer de material activo redox.

Como se ha descrito más arriba en referencia a la figura 4, el agua no cargada puede entrar en la membrana bipolar 150. De nuevo, el agua puede entrar en la membrana bipolar 150 desde la primera solución electrolítica de la segunda cámara 120 o desde la solución electrolítica acuosa de la tercera cámara 130. En presencia del potencial aplicado, el agua puede sufrir electrolisis en la membrana bipolar 150 para formar protones e iones hidróxido. Los protones y los iones hidróxido migran entonces desde la membrana bipolar 150, como se muestra en la figura 5. Específicamente, los iones de hidróxido cargados negativamente migran a la solución electrolítica acuosa recibida de la batería de flujo en la segunda cámara 120, ya que son atraídos por el segundo electrodo 124 cargado positivamente. A su vez, los protones cargados positivamente migran en la dirección opuesta a través de la membrana bipolar 150 hacia la solución electrolítica acuosa dentro de la tercera cámara 130. La direccionalidad de la migración



de protones e iones hidróxido puede verse favorecida por la disposición del material de intercambio catiónico y del material de intercambio aniónico en la membrana bipolar 150. Específicamente, la direccionalidad mostrada en la figura 5 puede ser promovida cuando una capa de material de intercambio aniónico se enfrenta a la segunda cámara 120 y una capa de material de intercambio catiónico se enfrenta a la tercera cámara 130.

5 En consecuencia, como se muestra en la figura 5, el pH de la solución electrolítica acuosa dentro de la segunda cámara 120 aumenta al captar los iones hidróxido. Del mismo modo, el pH de la solución electrolítica acuosa dentro de la tercera cámara 130 disminuye con la captación de protones. El aumento del pH dentro de la solución electrolítica acuosa en la segunda cámara 120 recibida de la batería de flujo puede ser utilizada para compensar las disminuciones de pH resultantes de reacciones parásitas u otras fuentes durante el funcionamiento de la pila de flujo. Específicamente, la configuración operativa mostrada en la figura 5 puede utilizarse para aumentar el pH de una solución electrolítica negativa o de una solución electrolítica positiva en la pila de flujo. De nuevo, el potencial aplicado puede mantenerse hasta que se haya alcanzado, por ejemplo, un pH deseado en la solución electrolítica acuosa. Al salir de la celda de equilibrado electroquímico 100, la solución electrolítica acuosa puede recircularse a la semicelda correspondiente de una pila de flujo, como se ha descrito más arriba.

15 Haciendo referencia todavía a la figura 5, tras la captación de protones por la solución electrolítica acuosa en la tercera cámara 130, un catión migra a través de la membrana selectiva de iones 140 ayudado por la atracción del catión hacia el primer electrodo 114 cargado negativamente. Los cationes que pueden migrar pueden incluir los asociados a un electrolito externo presente en la solución electrolítica acuosa introducida en la tercera cámara 130. En realizaciones ilustrativas, los cationes que pueden migrar pueden ser iones de metales alcalinos o iones de amonio. De manera similar a lo explicado más arriba en referencia a la figura 4, la migración de cationes se produce para mantener la neutralidad de la carga en la solución electrolítica acuosa tras la introducción de protones en la misma. Del mismo modo, se mantiene la neutralidad de carga global en la solución electrolítica acuosa en la primera cámara 110 y la segunda cámara 120, ya que por cada ion hidróxido que entra en la solución electrolítica acuosa en la segunda cámara 120, un catión correspondiente entra en la primera cámara 110. Por lo tanto, la carga global de la solución electrolítica acuosa se contrarresta al recircular la solución electrolítica acuosa combinada a la pila de flujo.

El agua, solución acuosa, y/o solución electrolítica acuosa que recibe protones, iones hidróxido, o cationes en las configuraciones de ambas figuras 4 y 5 no se recibe ni se devuelve a una pila de flujo. En algunas realizaciones, estas composiciones de fluido acuoso pueden recircularse a través de la celda de equilibrado electroquímico hasta que ya no tengan capacidad para recibir protones, iones hidróxido o cationes. En ese momento, las composiciones acuosas fluidas pueden desecharse y/o reciclarse para sustituirlas por una composición acuosa fluida nueva. En otras realizaciones, se pueden hacer circular composiciones nuevas de fluido acuoso a través de una cámara apropiada de la celda de equilibrado electroquímico con el fin de garantizar que haya continuamente suficiente capacidad de absorción.

35 Cuando no se definan de otro modo en la presente memoria descriptiva y en lo que antecede o cuando así lo entienda una persona con conocimientos ordinarios en la técnica, las definiciones de los párrafos que siguen serán aplicables a la presente divulgación.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "densidad de energía" se referirá a la cantidad de energía que puede almacenarse, por unidad de volumen, en los materiales activos. La densidad de energía se refiere a la densidad de energía teórica del almacenamiento de energía y puede calcularse por medio la ecuación 1:

$$\text{Densidad de energía} = (26,8 \text{ A-h/mol}) \times \text{OCV} \times [\text{e}^-] \quad (1)$$

en la que OCV es el potencial de circuito abierto al 50% del estado de carga, (26,8 A-h/mol) es la constante de Faraday, y  $\text{e}^-$  es la concentración de electrones almacenados en el material activo al 99% del estado de carga. En el caso de que los materiales activos sean en gran medida una especie atómica o molecular tanto para el electrolito positivo como para el negativo,  $\text{e}^-$  puede calcularse mediante la Ecuación 2 como:

$$[\text{e}^-] = \{\text{materiales activos}\} \times N / 2 \quad (2)$$

en la que materiales activos es la concentración molar del material activo en el electrolito negativo o positivo, de acuerdo con cuál sea menor, y  $N$  es el número de electrones transferidos por molécula de material activo. El término relacionado "densidad de carga" se referirá a la cantidad total de carga que contiene cada electrolito. Para un electrolito dado, la densidad de carga puede calcularse mediante la ecuación 3

$$\text{Densidad de carga} = (26,8 \text{ A-h/mol}) \times \{\text{materiales activos}\} \times N \quad (3)$$

en la que material activo y  $N$  son los definidos más arriba.

Como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "densidad de corriente" se referirá a la corriente total que pasa por una celda electroquímica dividida por el área geométrica de los electrodos de la celda y se informa comúnmente en unidades de mA/cm<sup>2</sup>.

5 Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "eficiencia de corriente" ( $I_{eff}$ ) puede describirse como la relación entre la carga total producida al descargar una celda y la carga total pasada durante la carga. La eficiencia de la corriente puede ser una función del estado de carga de la pila de flujo. En algunas realizaciones no limitantes, la eficiencia de la corriente puede evaluarse sobre un rango de estado de carga de aproximadamente 35% a aproximadamente 60%.

10 Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "eficiencia de voltaje" puede describirse como la relación entre el potencial de electrodo observado, a una densidad de corriente dada, y el potencial de semicelda para el citado electrodo ( $\times 100\%$ ). Las eficiencias de voltaje pueden describirse para una etapa de carga de la pila, una etapa de descarga o una "eficiencia de voltaje de ida y vuelta". La eficiencia de la voltaje de ida y vuelta ( $V_{eff,RT}$ ) a una densidad de corriente dada puede calcularse a partir de la voltaje de la celda en descarga ( $V_{descarga}$ ) y la voltaje en carga ( $V_{carga}$ ) mediante la ecuación 4:

$$V_{eff} = V_{descarga} / V_{carga} \times 100\% \quad (4)$$

15 Aunque la divulgación se ha descrito con referencia a las realizaciones divulgadas, los expertos en la materia apreciarán fácilmente que éstas son sólo ilustrativas de la divulgación. Debe entenderse que pueden realizarse diversas modificaciones sin apartarse de la divulgación. Además, aunque se han descrito varias realizaciones de la divulgación, debe entenderse que algunos aspectos de la divulgación pueden incluir sólo algunas de las realizaciones descritas. Por consiguiente, la divulgación no debe considerarse limitada por la descripción anterior.

20

## REIVINDICACIONES

1. Una celda de equilibrado electroquímico (100) para equilibrar el valor de pH en una solución electrolítica que comprende:
  - una primera cámara (110) que contiene un primer electrodo (114);
  - 5 una segunda cámara (120) que contiene un segundo electrodo (124);
  - una tercera cámara (130) dispuesta entre la primera cámara (110) y la segunda cámara (120);
  - una membrana selectiva de iones (140) que comprende un material de intercambio catiónico o un material de intercambio aniónico que forma una primera interfaz entre la primera cámara (110) y la tercera cámara (130),
  - 10 en la que la membrana selectiva de iones (140) que comprende un material de intercambio catiónico permite el paso de iones cargados positivamente a través de la interfaz entre la primera cámara (110) y la tercera cámara (130) y excluye sustancialmente el paso de iones cargados negativamente, de manera que la migración de iones cargados positivamente puede producirse en ambas direcciones a través del material de intercambio catiónico, y
  - 15 en la que la membrana selectiva de iones 140 que comprende un material de intercambio aniónico permite el paso de iones cargados negativamente a través de la interfaz entre la primera cámara (110) y la tercera cámara (130) y excluye sustancialmente el paso de iones cargados positivamente, de manera que la migración de los iones cargados negativamente puede producirse en ambas direcciones en la membrana selectiva de iones (140); y
  - 20 una membrana bipolar (150) que comprende a la vez un material de intercambio catiónico y un material de intercambio aniónico, excluyendo de esta manera el paso de materiales cargados positivamente y de materiales cargados negativamente en ambos sentidos, y formando una segunda interfaz entre la segunda cámara (120) y la tercera cámara (130);
  - 25 en la que la citada celda de equilibrado electroquímico está configurada para ser utilizada como celda de equilibrado de pH en comunicación de fluido con una solución electrolítica de una semicelda de una batería de flujo electroquímico.
2. La celda de equilibrado electroquímico de la reivindicación 1, en la que la membrana selectiva de iones (140) comprende un material de intercambio catiónico.
3. La celda de equilibrado electroquímico de la reivindicación 1, en la que el primer electrodo (114) es un electrodo negativo y el segundo electrodo (124) es un electrodo positivo.
- 30 4. La celda de equilibrado electroquímico de la reivindicación 1, en la que el primer electrodo (114) es un electrodo positivo y el segundo electrodo (124) es un electrodo negativo.
5. Un sistema de batería de flujo(1) que comprende:
  - una primera semicelda que contiene una primera solución electrolítica; y
  - una segunda semicelda que contiene una segunda solución electrolítica;
  - 35 y una celda de equilibrado electroquímico como la definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que al menos una de la primera semicelda y de la segunda semicelda está en comunicación de fluido con la celda de equilibrado electroquímico.
6. El sistema de batería de flujo de la reivindicación 5, en el que el primer electrodo (114) es un electrodo positivo y el segundo electrodo (124) es un electrodo negativo y en el que la primera semicelda o la segunda semicelda está en comunicación de fluido tanto con la primera cámara (110) como con la segunda cámara (120), y la tercera cámara (130) contiene una solución electrolítica acuosa .
- 40 7. El sistema de batería de flujo de la reivindicación 5, en el que el primer electrodo es un electrodo positivo y el segundo electrodo es un electrodo negativo y en el que la primera semicelda o la segunda semicelda está en comunicación de fluido con la tercera cámara (130), y la primera cámara (110) y la segunda cámara (120) contienen independientemente agua o una solución acuosa.
- 45 8. El sistema de batería de flujo de la reivindicación 5, en el que al menos una de la primera solución electrolítica y de la segunda solución electrolítica comprende un complejo de coordinación como un material activo.
9. Un procedimiento de funcionamiento de una celda de equilibrado electroquímico (100) de acuerdo con se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, comprendiendo el procedimiento:

proporcionar una celda de equilibrado electroquímico (100) como la definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;

colocar la celda de equilibrado electroquímico (100) en comunicación de fluido con al menos una semicelda de una batería de flujo(1);

5 introducir desde la semicelda de la batería de flujo electroquímico una primera solución electrolítica que comprenda un primer material activo en la tercera cámara (130);

introducir agua o una solución acuosa independientemente en la primera cámara (110) y en la segunda cámara (120);

10 aplicar un potencial a través de la celda de equilibrado electroquímico (100) para inducir una corriente en la misma, de forma que el segundo electrodo (124) sea un electrodo positivo y el primer electrodo (114) sea un electrodo negativo;

convertir el agua en protones e iones hidróxido en la membrana bipolar (150); en la que los protones migran a la primera solución electrolítica en la tercera cámara (130) y los iones hidróxido migran al agua o a la solución acuosa en la segunda cámara (120); y

15 transferir la primera solución electrolítica de la celda de equilibrado electroquímico (100) a una semicelda negativa o a una semicelda positiva de la batería de flujo (1).

10. Un procedimiento de funcionamiento de una celda de equilibrado electroquímico (100) de acuerdo con lo que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, comprendiendo el procedimiento:

20 proporcionar una celda de equilibrado electroquímico (100) de acuerdo con lo que se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;

colocar la celda de equilibrado electroquímico (100) en comunicación de fluido con al menos una semicelda de una batería de flujo (1);

introducir desde la semicelda de la batería de flujo electroquímico una primera solución electrolítica que comprenda un primer material activo en la primera cámara (110) y en la segunda cámara (120);

25 introducir una solución electrolítica acuosa en la tercera cámara (130); aplicar un potencial a través de la celda de equilibrado electroquímico (100) para inducir una corriente en la misma, de forma que el segundo electrodo (124) sea un electrodo positivo y el primer electrodo (114) sea un electrodo negativo;

30 convertir el agua en protones e iones hidróxido en la membrana bipolar (150); en la que los protones migran a la solución electrolítica acuosa en la tercera cámara (130) y los iones hidróxido migran a la primera solución electrolítica en la segunda cámara (120); y

transferir la primera solución electrolítica de la celda de equilibrado electroquímico (100) a una semicelda negativa o a una semicelda positiva de la batería de flujo (1).

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la primera solución electrolítica se transfiere a una semicelda negativa o a una semicelda positiva de la batería de flujo (1).

35

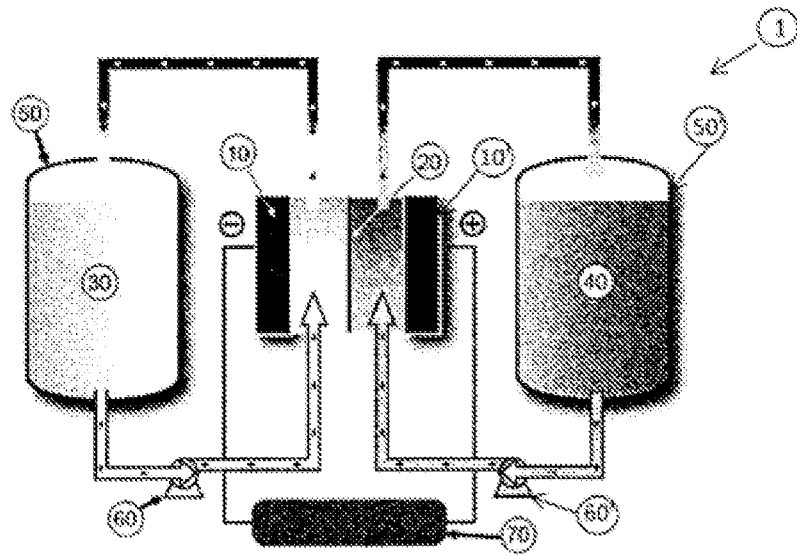


FIGURA 1

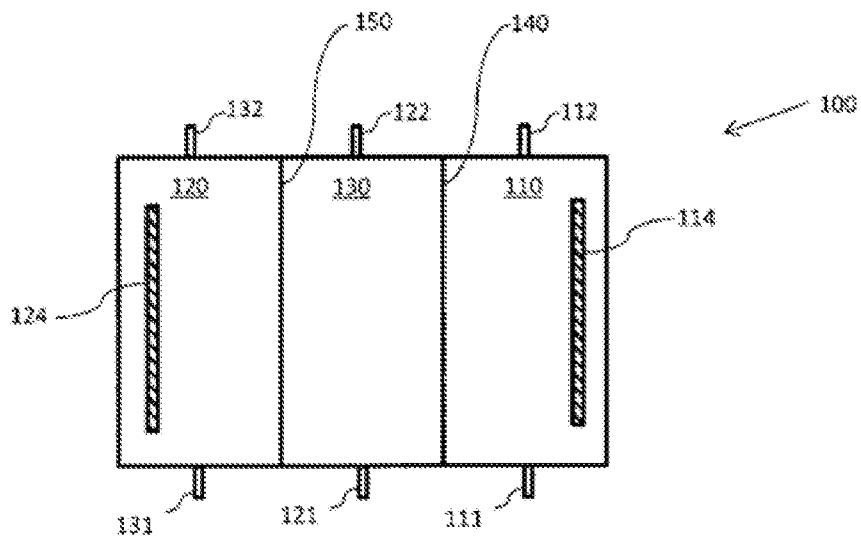


FIGURA 2

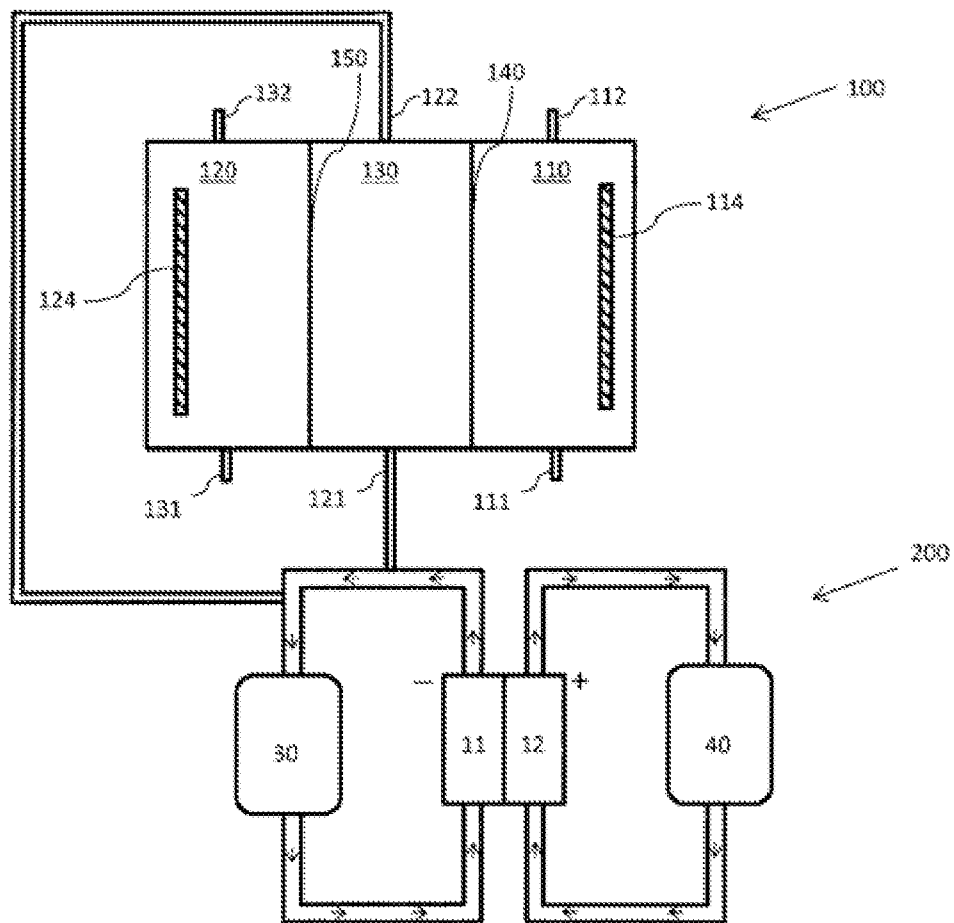


FIGURA 3A

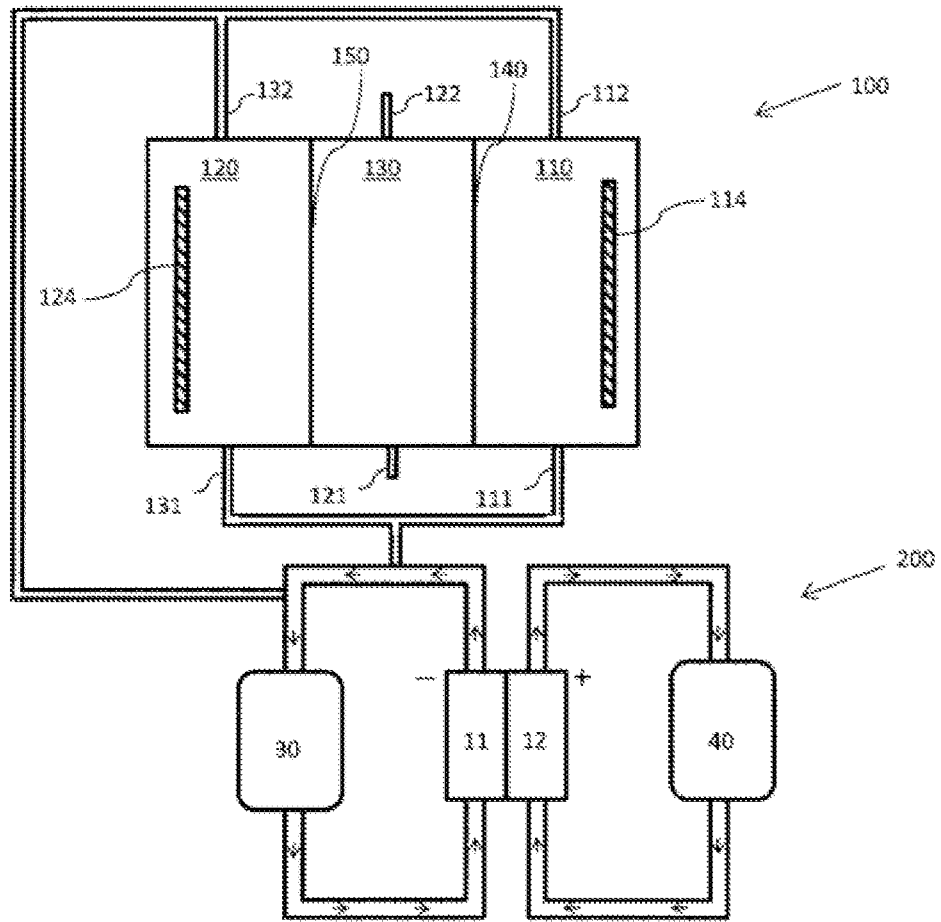


FIGURA 3B

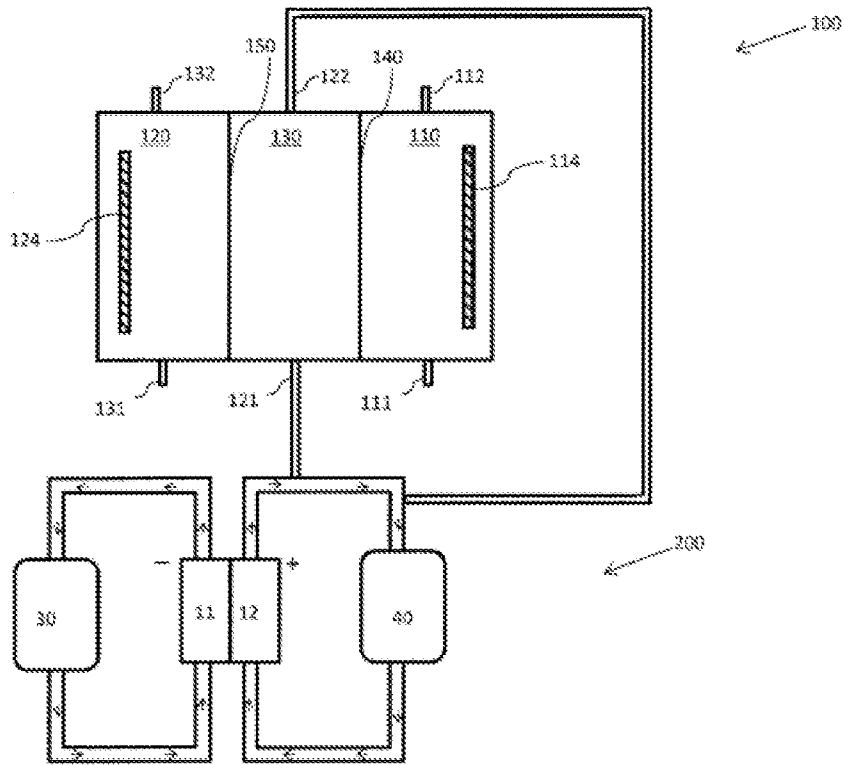


FIGURA 3C



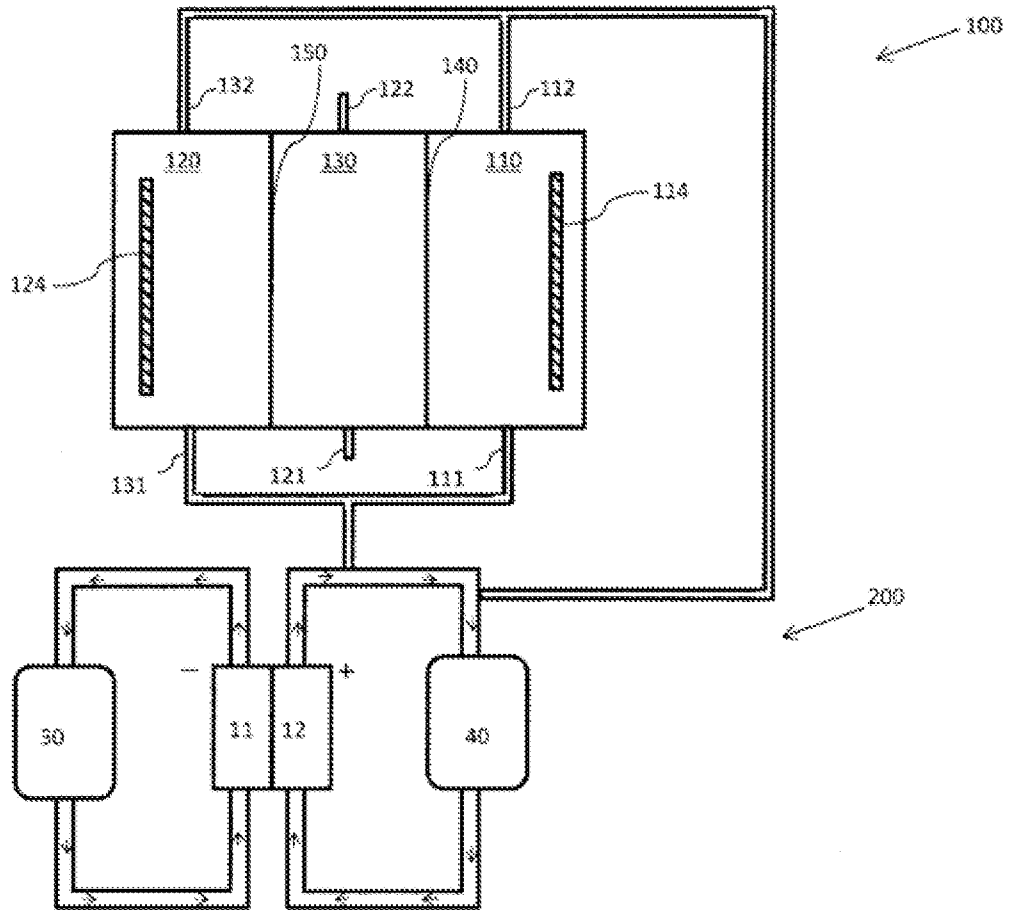
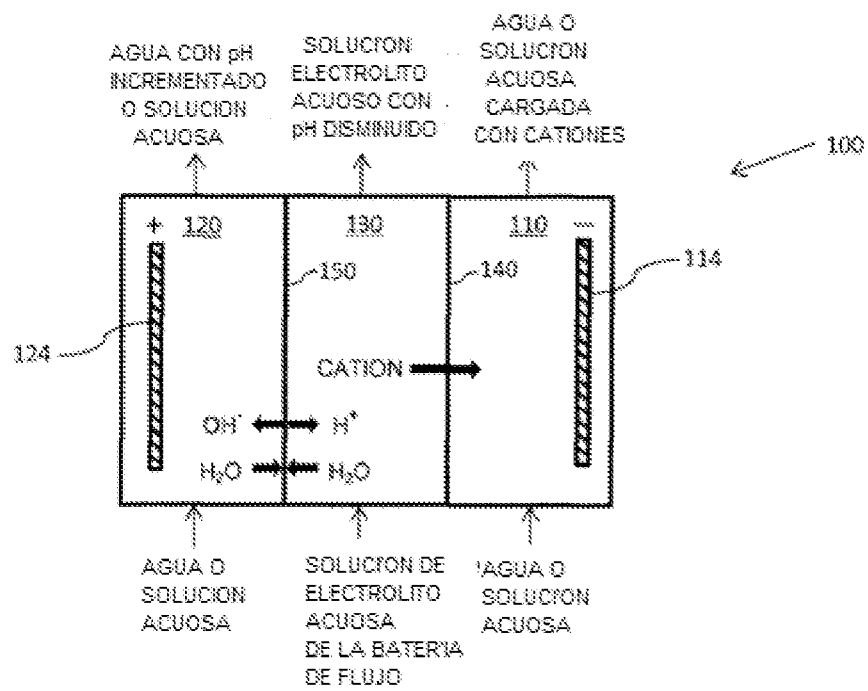


FIGURA 3D



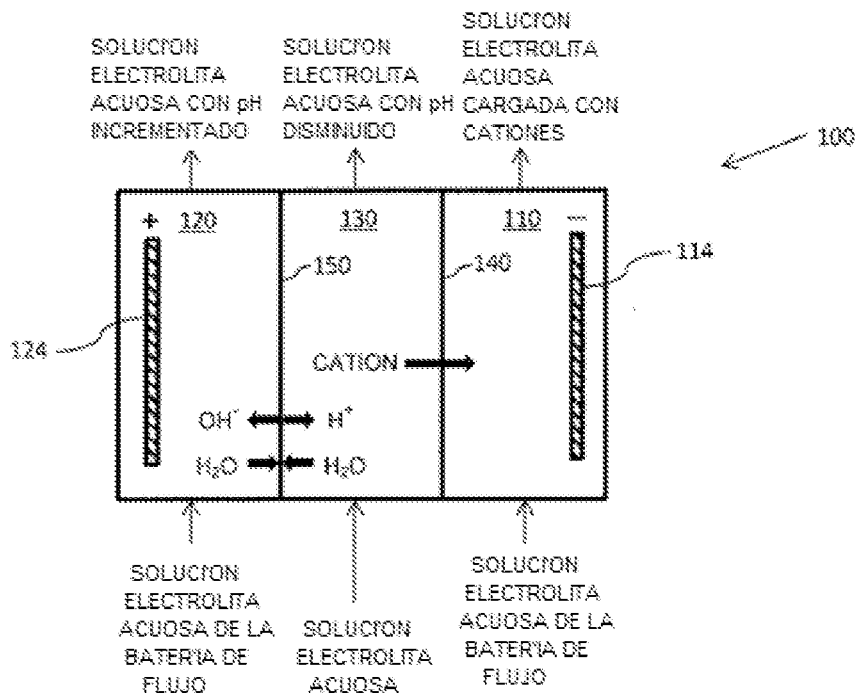


FIGURA 5