

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 837 836**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/18** (2006.01)

**H01M 8/20** (2006.01)

**H01M** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2014** **PCT/US2014/063290**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015** **WO15066398**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2014** **E 14858186 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2020** **EP 3063820**

54 Título: **Aparato y método para determinar el estado de carga en una batería de flujo redox mediante corrientes limitantes**

30 Prioridad:

**01.11.2013 US 201361898635 P**

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

**01.07.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KING, EVAN, R.;**  
**DUFFEY, KEAN;**  
**MORRIS-COHEN, ADAM;**  
**GOELTZ, JOHN y**  
**REECE, STEVEN, Y.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 837 836 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

Aparato y método para determinar el estado de carga en una batería de flujo redox mediante corrientes limitantes

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a sistemas electroquímicos, por ejemplo, baterías de flujo redox y métodos y aparatos para supervisar las composiciones de los electrolitos en ellas.

10 **Antecedentes**

Las baterías de flujo son sistemas de almacenamiento de energía electroquímica en los que reactivos electroquímicos, generalmente compuestos activos de redox, están disueltos en electrolitos líquidos, que se contienen individualmente en bucles de negolito y posolito y circulan a través de celdas de reacción donde la energía eléctrica es convertida a energía de potencial químico, o extraída de ella, en los reactivos por medio de reacciones de reducción y oxidación. Especialmente en sistemas más grandes, que pueden comprender múltiples celdas o pilas electroquímicas, es importante poder supervisar el estado de carga de cada uno de los electrolitos, por ejemplo, para saber cuándo la batería de flujo está "llena" o "vacía" antes de alcanzar realmente estos estados finales.

Además, para óptimo rendimiento, el estado inicial de tal sistema prevé que el negolito y el posolito contienen cantidades equimolares de la especie activa redox y que el estado de carga del negolito y el estado de carga del posolito son equivalentes. Pero después de que el sistema ha experimentado cierto número de ciclos de carga/descarga, el posolito y el negolito pueden estar desequilibrados a causa de reacciones laterales durante estas operaciones, por ejemplo, generación de hidrógeno u oxígeno a partir de agua si se violan las condiciones de sobrepotencial, produciendo el desequilibrio y la pérdida de rendimiento asociada.

Un estado desequilibrado puede ser corregido procesando el electrolito en una célula de reequilibrio. Pero antes de que esto se pueda hacer, hay que evaluar el estado de carga del sistema y a menudo los electrolitos individuales. El estado de carga para baterías de flujo es una forma de expresar la relación de las concentraciones de material activo cargado a no cargado. La supervisión del estado de carga para electrolito de batería de flujo se ha realizado generalmente usando métodos espectroscópicos o mediante mediciones de potencial. Las mediciones espectroscópicas se basan generalmente en métodos espectroscópicos consolidados, muy a menudo se basan en un cambio de color y la medición por espectroscopia visible por UV. Las mediciones electroquímicas son una forma más directa de establecer el estado de carga. La mayoría de estos métodos se basan en medir el potencial de la solución de electrolito, que puede estar relacionado con la relación de concentración a través de la ecuación de Nernst. Tales mediciones de potencial requieren un electrodo de referencia que puede ser propenso a deriva de potencial y 'suciedad' cuando está en contacto con electrolito durante períodos prolongados, haciendo difícil obtener el potencial absoluto de la solución con relación a un estándar definido. Con respecto a ciertas composiciones de electrolito, la ecuación de Nernst puede no describir exactamente la relación entre estado de carga y potencial.

La presente invención aborda algunas de estas deficiencias.

CA 2 236 848 A1 describe un método para determinar la concentración de una forma reducida u oxidada de una especie redox en una pila electroquímica del tipo comprendiendo un electrodo de trabajo y un contraelectrodo espaciado del electrodo de trabajo de tal manera que los productos de reacción del contraelectrodo llegan al electrodo de trabajo, comprendiendo el método los pasos de aplicar un potencial eléctrico entre los electrodos, de manera que la electrooxidación de la especie redox sea controlada por difusión, determinar la corriente en función del tiempo, estimar la magnitud de la corriente de estado de régimen, invertir el potencial, determinar de nuevo la corriente en función del tiempo y estimar el estado de régimen del potencial inverso.

CA 2 823 963 A1 describe un método para detectar o supervisar la proteólisis de una matriz proteínica entrecruzada, comprendiendo: proporcionar un electrodo de trabajo, un contraelectrodo y una matriz proteínica entrecruzada donde la matriz proteínica está en contacto con al menos una parte de al menos un electrodo; poner el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y la matriz proteínica entrecruzada en contacto con una solución electrolítica comprendiendo una especie electroactiva; aplicar un potencial generando por ello una corriente electroquímica a través de dicho electrodo de trabajo; medir dicha corriente en una pluralidad de tiempos; y comparar al menos dos de las mediciones donde una diferencia entre las mediciones es indicativa de la degradación de dicha matriz proteínica. Este documento también describe un sistema para la detección o supervisión voltamétrica de proteólisis de una matriz proteínica entrecruzada, comprendiendo el sistema: un electrodo de trabajo; un contraelectrodo al que se aplica un potencial; una unidad de registro de corriente dispuesta para registrar la corriente que pasa a través del electrodo de trabajo; una unidad de control dispuesta para controlar dicho potencial y dicho electrodo de trabajo, estando dispuesta además dicha unidad de control para leer valores de corriente de dicha unidad de registro de corriente en tiempos predeterminados; una unidad de almacenamiento de datos para almacenar dichos valores de corriente; y una unidad de procesamiento dispuesta para analizar los valores de corriente almacenados usando un modelo matemático predeterminado y para obtener el resultado de la análisis.

**Resumen**

El objeto anterior se logra proporcionando un método según la reivindicación 1 y un dispositivo según la reivindicación 16.

Se exponen realizaciones preferidas en las reivindicaciones dependientes.

**Breve descripción de los dibujos**

La presente solicitud también se entiende al leerla en unión con los dibujos anexos. Al objeto de ilustrar la materia, en los dibujos se representan realizaciones ejemplares de la materia; sin embargo, la materia que ahora se describe no se limita a los métodos, dispositivos y sistemas específicos descritos. Además, los dibujos no se representan necesariamente a escala. En los dibujos:

La figura 1 describe una configuración de electrodo descrita en este documento.

La figura 2 representa la relación de la corriente en función del tiempo para la oxidación y reducción de hexacianuro de hierro 1 M a 20% en moles de  $\text{Fe}^{3+}$  / 80% en moles de  $\text{Fe}^{2+}$  usando electrodos de carbono vítreo, como se describe en el Ejemplo 1.

La figura 3 representa la relación de la corriente en función del tiempo para la oxidación y reducción de hexacianuro de hierro 1 M a 60% en moles de  $\text{Fe}^{3+}$  / 40% en moles de  $\text{Fe}^{2+}$  usando electrodos de carbono vítreo, como se describe en el Ejemplo 1.

La figura 4 representa la relación de la corriente en función del tiempo para la oxidación y reducción de hexacianuro de hierro 1 M a 95% en moles de  $\text{Fe}^{3+}$  / 5% en moles de  $\text{Fe}^{2+}$  usando electrodos de carbono vítreo, como se describe en el Ejemplo 1.

La figura 5 representa la relación de la corriente en función del tiempo para la oxidación y reducción de hexacianuro de hierro 0,92 M a 36% en moles de  $\text{Fe}^{3+}$  / 64% en moles de  $\text{Fe}^{2+}$  usando electrodos de carbono vítreo, como se describe en el Ejemplo 2.

La figura 6 representa la relación de la corriente en función del tiempo para la oxidación y reducción de hexacianuro de hierro 0,92 M a 53,4% en moles de  $\text{Fe}^{3+}$  / 46,6% en moles de  $\text{Fe}^{2+}$  usando electrodos de carbono vítreo, como se describe en el Ejemplo 2.

La figura 7 representa la relación de la corriente en función del tiempo para la oxidación y reducción de hexacianuro de hierro 0,92 M a 76,8% en moles de  $\text{Fe}^{3+}$  / 23,2% en moles de  $\text{Fe}^{2+}$  usando electrodos de carbono vítreo, como se describe en el Ejemplo 2.

La figura 8 representa la relación de la corriente en función del tiempo para la oxidación y reducción de hexacianuro de hierro 0,92 M a 100% en moles de  $\text{Fe}^{3+}$  / 0% en moles de  $\text{Fe}^{2+}$  usando electrodos de carbono vítreo, como se describe en el Ejemplo 2.

**Descripción detallada de realizaciones ilustrativas**

La presente invención se refiere a sistemas electroquímicos, por ejemplo, baterías de flujo redox y métodos y aparatos para supervisar las composiciones de los electrolitos (posolito o negolito o ambos) en ellos. En particular, la presente invención se refiere a métodos y configuraciones cuyo uso consta esencialmente de un primer electrodo de trabajo estacionario y un primer contraelectrodo (o dos pares de electrodos de trabajo y contraelectrodos) para medir la relación de las formas oxidada y reducida de un par redox, y así el estado de carga de un electrolito. Los métodos de esta invención se basan en el uso de corriente limitante entre un conjunto de electrodos y no se basan en un electrodo de referencia para medir o controlar el potencial. Cuando se usa como parte de un sistema de control y supervisión para una batería de flujo redox (u otro dispositivo electroquímico) como realimentación para ciclos de carga y descarga y un indicador en cualquier estado de pérdida o desequilibrio de carga que pueda tener lugar durante la operación, esta invención permite por ello el ajuste de la relación o estado de carga para óptimo rendimiento del dispositivo electroquímico. Métodos y un dispositivo según la invención se definen en las reivindicaciones anexas.

La presente invención puede entenderse más fácilmente por referencia a la descripción siguiente tomada en conexión con las figuras y los Ejemplos acompañantes, todos los cuales forman una parte de esta descripción. Se ha de entender que esta invención no se limita a los productos, métodos, condiciones o parámetros específicos descritos y/o mostrados en este documento, y que la terminología aquí usada tiene la finalidad de describir realizaciones particulares a modo de ejemplo solamente y no tiene la finalidad de limitar la invención reivindicada. Igualmente, a no ser que se indique específicamente lo contrario, cualquier descripción sobre un posible mecanismo

o modo de acción o razón de mejora pretende ser ilustrativa solamente, y la invención de este documento no ha de ser limitada por la corrección o incorrección de ningún mecanismo o modo sugerido de la acción o razón de mejora. En todo este texto se reconoce que las descripciones se refieren a composiciones y métodos de hacer y usar dichas composiciones. Es decir, donde la descripción describe y/o reivindica una característica o realización asociada con un sistema o aparato o un método de hacer o usar un sistema o aparato, se aprecia que tal descripción y/o reivindicación tiene la finalidad de extender estas características o realización a realizaciones en cada uno de estos contextos (es decir, sistema, aparato y métodos de uso).

En la presente descripción, las formas singulares “un/uno/una” y “el/la” incluyen la referencia plural, y la referencia a un valor numérico concreto incluye al menos ese valor concreto, a no ser que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, una referencia a “un material” es una referencia a al menos uno de tales materiales y sus equivalentes conocidos por los expertos en la técnica, etc.

Cuando un valor se expresa como una aproximación empleando el descriptor “aproximadamente”, se entenderá que el valor concreto forma otra realización. En general, el empleo del término “aproximadamente” indica aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretende obtener mediante la materia descrita y se ha de interpretar en el contexto específico en que se usa, en base a su función. Los expertos en la técnica serán capaces de interpretarlo de forma rutinaria. En algunos casos, el número de cifras significativas usado para un valor concreto puede ser un método no limitador de determinar la extensión de la palabra “aproximadamente”. En otros casos, las graduaciones usadas en una serie de valores pueden ser usadas para determinar el rango previsto disponible para el término “aproximadamente” para cada valor. Donde están presentes, todos los rangos son inclusivos y combinables. Es decir, las referencias a valores indicados en rangos incluyen cada valor dentro de ese rango.

Se ha de apreciar que ciertas características de la invención que, para claridad, se describen en este documento en el contexto de realizaciones separadas, también se pueden disponer en combinación en una sola realización. Es decir, a no ser que sea obviamente incompatible o se excluya específicamente, se considera que cada realización individual es combinable con cualquier otra u otras realizaciones, y se considera que tal combinación es otra realización. A la inversa, varias características de la invención que, por razones de brevedad, se describen en el contexto de una sola realización, también pueden proporcionarse por separado o en cualquier combinación secundaria. Finalmente, aunque una realización puede describirse como parte de una serie de pasos o parte de una estructura más general, cada paso indicado también puede considerarse una realización independiente en sí misma, combinable con otros.

Cuando se presenta una lista, a no ser que se indique lo contrario, se ha de entender que cada elemento individual de esa lista, y cada combinación de esa lista, es una realización separada. Por ejemplo, una lista de realizaciones presentada como “A, B o C” se ha de interpretar incluyendo las realizaciones, “A”, “B”, “C”, “A o B”, “A o C”, “B o C”, o “A, B o C”.

Se considera que las descripciones siguientes son útiles para la comprensión de la presente invención o invenciones. Comenzando en los primeros principios, un electrolito en una batería de flujo consta de un material activo que puede almacenar electrones; el material activo existe así en un estado cargado y un estado descargado (o sin carga). Si se descarga todo el material activo, se dice que el electrolito tiene un estado de carga de 0%; a la inversa, si todo el material activo está en el estado cargado, el estado de carga es de 100%. En cualquier estado de carga intermedio (0% < SOC < 100%) habrá una concentración no cero tanto del material activo cargado como del material activo descargado. Cuando se pasa corriente a través de un electrodo en contacto con dicho electrolito, las moléculas del material activo se cargarán o descargarán dependiendo del potencial del electrodo. Para un electrodo de área finita, la densidad de corriente limitante ( $i_{limite}$ ) será proporcional a la concentración de la especie que es consumida por el proceso electroquímico.

Por ejemplo, si un material activo en 50% SOC tiene un potencial de equilibrio de 0 V, y un electrodo se mantiene a +100 mV, el material activo descargado será convertido a material activo cargado y una corriente para esta oxidación puede medirse en el electrodo. Suponiendo que el volumen y la concentración del material activo sea grande, el SOC no cambiará de forma significativa, y la corriente se aproximará a valor constante después de que el voltaje haya sido mantenido durante un tiempo corto. Esta densidad de corriente limitante ( $i_{lim}$ , corriente por unidad de área de superficie del electrodo) depende de la concentración en masa (C) del material activo descargado (la especie que se consume), el coeficiente de difusión (D) del material activo descargado, el grosor de la capa de difusión ( $\delta$ ), y el número de electrones (n) transferido en la reacción según la ecuación siguiente:

$$i_{lim} = \frac{nFD}{\delta} C$$

Así, si el coeficiente de difusión y el grosor de la capa de difusión son conocidos, la concentración de material activo cargado o de material activo descargado puede ser determinada directamente midiendo la corriente limitante durante

el recorrido oxidativo o reductivo del par electroquímico. En la práctica, la determinación precisa de  $D$  y  $\delta$  son no triviales, de modo que esta invención se basará solamente en determinar la relación de concentración del material activo cargado a material activo descargado midiendo la relación de corrientes limitantes para el proceso oxidativo y reductivo.

Para un par electroquímico reversible, hay mínimo cambio estructural o químico entre la especie molecular cargada y descargada (para pares electroquímicos cuasi-reversibles o menos reversibles, están en juego los mismos principios, aunque con errores asociados crecientes. En algunas aplicaciones, estos errores crecientes pueden ser aceptables o corregibles, con el fin de poder emplear los métodos presentes también con estos sistemas). Esto quiere decir que para el proceso oxidativo (ox) y el proceso reductivo (red), los coeficientes de difusión y el grosor de capa de difusión serán similares para ambos procesos, es decir  $D_{ox} \approx D_{red}$  y  $\delta_{ox} \approx \delta_{red}$ . La constante de Faraday y el número de electrones no cambiarán de modo que:

$$\frac{i_{lim,ox}}{i_{lim,red}} \propto A \frac{C_{red}}{C_{ox}}$$

donde  $A$  puede ser la unidad (en el caso ideal) o una constante de corrección para tener en cuenta las diferencias en el coeficiente de difusión o la capa de difusión determinado experimentalmente por otros métodos.  $C_{ox}$  es la concentración de la forma oxidada del material activo (empobrecido después de la reducción), y  $C_{red}$  es la concentración de la forma reducida del material activo (empobrecido después de la oxidación). La relación de concentraciones (o corrientes limitantes) puede ser convertida fácilmente a SOC como porcentaje:

$$SOC = 100 \frac{\frac{C_{ox}}{C_{red}}}{1 + \frac{C_{ox}}{C_{red}}} = 100 \frac{A \frac{i_{lim,red}}{i_{lim,ox}}}{1 + A \frac{i_{lim,red}}{i_{lim,ox}}}$$

A pesar de la evidente simplicidad de este acercamiento, no parece que estas relaciones hayan sido reconocidas o aplicadas por los expertos en la técnica electroquímica a sistemas de batería de flujo.

En la práctica, las ecuaciones anteriores representan un caso ideal, y es posible que la relación de corrientes tenga que relacionarse con el estado de carga de forma más empírica. En el caso de usar múltiples conjuntos de electrodos, las áreas superficiales de los electrodos de trabajo pueden seleccionarse de tal manera que no sean equivalentes, en cuyo caso la relación de corrientes y la relación de densidades de corriente sería inequivalente ( $i_{ox}/i_{red} \neq i_{ox}/i_{red}$ ). Además, los coeficientes de difusión y los grosores de capa de difusión para las especies oxidada y reducida, aunque similares, no serán equivalentes. En algunas realizaciones, las retenciones de potencial elegidas pueden ser tales que la diferencia entre la retención oxidativa y  $E_{1/2}$  y la diferencia entre la retención reductora y  $E_{1/2}$  no sean de la misma magnitud, de manera que incluso sin cambio en las características de difusión ( $D_{ox} = D_{red}$  y  $\delta S_{ox} = \delta S_{red}$ ), la proporcionalidad constante  $A$  puede ser significativamente diferente de la unidad.

Estos factores pueden tenerse en cuenta calibrando la técnica de corriente limitante mediante el rango de estados de carga. Por ejemplo, las corrientes oxidativa y reductora para un modo de operación concreto (áreas superficiales, magnitudes de potencial, etc) se medirían en múltiples SOC. El estado de carga podría medirse independientemente mediante otra técnica tal como espectroscopia o recuento de carga. La relación de corriente  $i_{ox}/i_{red}$  podría relacionarse entonces con  $C_{ox}/C_{red}$  determinado a partir del método independiente mediante una proporcionalidad constante (es decir,  $A$  en las ecuaciones anteriores) o con una fórmula más compleja. Alternativamente,  $i_{ox}/i_{red}$  podría ser convertido inmediatamente a un SOC 'en bruto' sin hacer tal corrección, pero entonces posteriormente el SOC 'en bruto' podría relacionarse con el SOC medido independientemente para obtener el factor de corrección o fórmula apropiado.

La corriente limitante para el proceso oxidativo o reductivo puede medirse mediante un simple experimento de tres electrodos (de trabajo, contraelectrodo y de referencia). Por ejemplo, si  $E_{1/2}$  para un par de electrolito es 0 V frente a  $Ag^+/Ag^0$ , el electrodo de trabajo podría mantenerse a 100 mV frente a  $Ag^+/Ag^0$ , y la corriente medida frente al tiempo. Después de un corto periodo de tiempo, la corriente alcanzaría un valor casi constante que establecería la corriente oxidativa limitante  $i_{lim,ox}$ . La repetición del experimento a -100 mV frente a  $Ag^+/Ag^0$  establecería la corriente reductiva limitante  $i_{lim,red}$ . Si se emplease el mismo electrodo en cada experimento, el área superficial sería la misma y la relación de corriente sería equivalente a la densidad de relación de corriente a partir de la que podría determinarse la relación de concentración.

Sin embargo, no se requiere un electrodo de referencia para obtener información similar. Cuando no se emplea un tercer electrodo de referencia, los potenciales primero y segundo en el primer electrodo de trabajo se aplican generalmente con relación al primer contraelectrodo; el potencial se mantiene con relación al potencial de la solución medido en el contraelectrodo. En este escenario, cualquier par de electrolito tiene un potencial de 0 V frente al

potencial de la solución, y el electrodo de trabajo puede mantenerse a potencial positivo o negativo frente a dicho potencial de la solución (por ejemplo, +100 mV para la oxidación, o -100 mV para la reducción). De nuevo, la corriente limitante puede medirse una vez que sea constante o casi constante.

- 5 Con estos antecedentes, es posible enumerar al menos algunas de las muchas realizaciones de la presente invención.

Algunas realizaciones proporcionan métodos de determinar la relación de las formas oxidada y reducida de un par redox en solución, comprendiendo cada método:

- 10 (a) poner un primer electrodo de trabajo estacionario y un primer contraelectrodo en contacto con la solución;
- (b) aplicar un primer potencial en el primer electrodo de trabajo y medir una primera corriente constante;
- 15 (c) aplicar un segundo potencial en el primer electrodo de trabajo y medir una segunda corriente constante;

donde el signo de las corrientes primera y segunda no es el mismo; y

20 donde la relación de los valores absolutos de las corrientes primera y segunda refleja la relación de las formas oxidada y reducida del par redox en solución, según las ecuaciones descritas anteriormente. Esta relación puede ser usada simplemente para supervisar una pila electroquímica en varios intervalos o en tiempo real, con el fin de saber cuándo regular las entradas o las salidas de corriente de dicho sistema. Alternativamente, cuando tales métodos son aplicados individualmente tanto al posolito como al negolito de un electroquímico, puede usarse una comparación de las relaciones como una base para determinar la necesidad de reequilibrar uno o ambos electrolitos. Por ejemplo,

25 las realizaciones adicionales incluyen las que comprenden los pasos ya descritos en este párrafo, y que comprenden además (d) oxidar o reducir la solución, con el fin de alterar el equilibrio de las formas oxidada y reducida del par redox en solución, a un grado dependiente de la relación de los valores absolutos de las corrientes primera y segunda. Estas realizaciones pueden ser usadas en el contexto de mantener una celda, pila o sistema electroquímico.

30 Ya se describan como métodos de determinar la relación de las formas oxidada y reducida de un par redox en solución o como métodos de mantener una celda, pila o sistema electroquímico, en algunos de estos métodos que emplean un primer electrodo de trabajo estacionario y un primer contraelectrodo, los métodos pueden realizarse en ausencia o presencia de un tercer electrodo (referencia). Es decir, el uso de un electrodo de referencia o tercero no se requiere necesariamente.

35

Los métodos pueden realizarse de tal manera que el primer potencial sea más positivo que el potencial de equilibrio del par redox; y que el segundo potencial sea más negativo que el potencial de equilibrio del par redox. En otras realizaciones que a veces se solapan, la magnitud de la diferencia entre el primer potencial y el potencial de equilibrio y la magnitud de la diferencia entre el potencial de equilibrio y el segundo potencial son sustancialmente las mismas. Estos métodos se pueden hacer de tal manera que los potenciales primero y segundo puedan ser, pero no sean necesariamente, de sustancialmente la misma magnitud, pero de signo opuesto. En el sentido en que se usa en este documento en el contexto de diferencias de potencial, el término "sustancialmente la misma" tiene la finalidad de connotar una diferencia de menos de aproximadamente 20%, con relación a la media de los dos valores.

40

45 En la práctica, el usuario buscará probablemente lograr una paridad cercana de magnitudes, todo lo que se prácticamente posible, pero, además, prever que esta diferencia sea menos de 25%, 15%, 10% o 5%, con relación al valor medio de los dos potenciales.

Los electrodos de trabajo y contraelectrodo tienen generalmente, pero no necesariamente, dimensiones diferentes, por ejemplo, de manera que cada uno del primer electrodo de trabajo y contraelectrodo tenga un área superficial en contacto con la solución, y el área superficial del electrodo de trabajo es menos de la del contraelectrodo. Tal disposición promueve la limitación de la corriente que habrá en el electrodo de trabajo. Sin quedar limitados por la corrección o incorrección de cualquier teoría concreta, se considera que si el contraelectrodo es menor (con relación al electrodo de trabajo), entonces la corriente se limitará en el contraelectrodo y no en el electrodo de trabajo, el signo de las corrientes todavía será establecido por el signo del potencial, pero la magnitud será controlada ahora por las reacciones en el contraelectrodo que es la dirección opuesta de la reacción que tiene lugar en el electrodo de trabajo. Los cálculos pueden ser ajustados para esta diferencia, a condición de que se aprecie (es decir, en tales circunstancias, los roles del electrodo de trabajo y el contraelectrodo se han invertido). El empleo de una relación de mayor tamaño evita cualquier confusión o contribución de efectos en ambos electrodos. En algunas realizaciones preferidas, el área superficial del primer electrodo de trabajo es menos de aproximadamente 20%, más preferiblemente es de un rango de aproximadamente 1% a 10%, de la del primer contraelectrodo, mediante realizaciones adicionales que proporcionan que el área superficial del primer electrodo de trabajo pueda ser de aproximadamente 5%, 10%, 20%, 30%, 40% o 50% a aproximadamente 90%, 80%, 70%, 60% o 50% del primer contraelectrodo.

50

55

60

65

En otras realizaciones, también es posible utilizar dos pares de electrodos, operando en tándem al mismo efecto que la configuración de par único. Es decir, algunas realizaciones proporcionan métodos de determinar la relación de las formas oxidada y reducida de un par redox en solución, comprendiendo cada método:

- 5 (a) poner un primer electrodo de trabajo estacionario y un primer contraelectrodo en contacto con la solución;
- (b) poner un segundo electrodo de trabajo estacionario y un segundo contraelectrodo en contacto con la solución;
- (c) aplicar un primer potencial en el primer electrodo de trabajo con relación al primer contraelectrodo y medir una primera corriente constante para el primer electrodo de trabajo;
- 10 (d) aplicar un segundo potencial en el segundo electrodo de trabajo con relación al segundo contraelectrodo y medir una segunda corriente constante para el segundo electrodo de trabajo;

15 donde las corrientes primera y segunda tienen signos opuestos; y

donde la relación de los valores absolutos de las corrientes primera y segunda refleja la relación de las formas oxidada y reducida del par redox en solución. De forma análoga a la disposición de un solo par de electrodos, esta relación puede ser usada simplemente para supervisar una pila electroquímica en varios intervalos o en tiempo real, con el fin de saber cuándo regular las entradas o las salidas de corriente de dicho sistema. Alternativamente, cuando tales métodos son aplicados individualmente tanto a los posolitos como a los negolitos de un electroquímico, una comparación de las relaciones puede ser usada como una base para determinar la necesidad de reequilibrar uno o ambos electrolitos. Por ejemplo, las realizaciones adicionales incluyen las que comprenden los pasos ya descritos en este párrafo, y que comprenden además (e) oxidar o reducir la solución, con el fin de alterar el equilibrio de las formas oxidada y reducida del par redox en solución, a un grado dependiente de la relación de los valores absolutos de las corrientes primera y segunda. Estas realizaciones también pueden ser usadas en el contexto de mantener una celda, pila o sistema electroquímico. En el caso de estas disposiciones de doble par de electrodos, los potenciales primero y segundo son aplicados en cada par de electrodos al mismo tiempo (simultáneamente) o en tiempos decalados.

Ya se describan como métodos de determinar la relación de las formas oxidada y reducida de un par redox en solución o como métodos de mantener una celda, pila o sistema electroquímico, en algunos de estos métodos que emplean dobles pares de electrodos de trabajo estacionarios y contraelectrodos, los métodos pueden ser realizados en ausencia o presencia de terceros electrodos (de referencia). Es decir, el uso de un electrodo de referencia o tercero no se requiere necesariamente. Cuando no se emplea un tercer electrodo de referencia, los potenciales primero y segundo en el primer electrodo de trabajo son aplicados generalmente con relación al contraelectrodo respectivo.

Los términos “pares dobles” o “pares emparejados” de electrodos de trabajo estacionarios y contraelectrodos no tienen la finalidad de connotar que los respectivos electrodos son necesariamente de tamaños idénticos o complementarios, o que el primer electrodo de trabajo solamente funciona con el primer contraelectrodo y que el segundo electrodo de trabajo solamente funciona con el segundo contraelectrodo, aunque de hecho cualquiera de estas condiciones puede ser verdadera. Más bien, los términos tienen la finalidad de connotar que dos conjuntos de electrodos dimensionados de forma similar están presentes y se usan; alternatively, si se usan conjuntos de electrodos de dimensiones diferentes, puede ser necesario que esta diferencia sea apreciada y ajustada en el cálculo. Sin embargo, en realizaciones preferidas donde se usan los denominados dobles pares de electrodos, el electrodo de trabajo y el contraelectrodo de cada par están colocados de manera que estén espacialmente uno cerca de otro, mientras que cada par está colocado de manera que esté espacialmente separado para evitar corrientes cruzadas. Un par estaría polarizado a un potencial positivo para medir la corriente limitante oxidativa, y un par estaría polarizado negativamente para medir la corriente limitante reductiva.

Tal dispositivo mantendría cada par de electrodos a los potenciales apropiados y mediría la corriente a través de cada bucle. La relación de las corrientes limitantes puede ser visualizada o registrada directamente y será equivalente, o prácticamente equivalente, a condición de áreas superficiales de electrodo de trabajo iguales o casi iguales, a la relación de las densidades de corriente limitante/constante y equivalente (o proporcional) a la relación de concentración. Los problemas acerca del área superficial de electrodo que cambia con el tiempo pueden ser aliviados conmutando periódicamente el par que mide el proceso reductivo y el del proceso oxidativo, de tal manera que cualquier cambio en el área superficial (como resultado de ensuciamiento de electrodo) tendrá lugar uniformemente en ambos electrodos. La invención también se extiende a un dispositivo capaz de actuar como un simple potencióstato para mantener cada par de electrodos a potencial constante y medir la corriente resultante, y un simple algoritmo para calcular la relación de las corrientes y convertirla a concentraciones o estados de carga en base a otras entradas del usuario.

En algunas realizaciones, donde cada uno de los electrodos de trabajo primero y segundo y los contraelectrodos primero y segundo tiene una superficie que contacta la solución, cada una de las áreas superficiales de los electrodos de trabajo primero y segundo puede ser menos de las áreas respectivas o individuales de los

contraelectrodos primero y segundo, de tal manera que la respuesta de corriente sea determinada solamente o predominantemente por las densidades de corriente (constante) limitante de los electrodos de trabajo. En otras realizaciones, a veces superpuestas, cada área superficial de los electrodos de trabajo primero y segundo es sustancialmente la misma y cada uno de los contraelectrodos primero y segundo es sustancialmente el mismo. El término “sustancialmente el mismo” en este contexto se refiere a áreas dentro de aproximadamente 10% uno de otro. En la práctica, se usarían probablemente dos electrodos de trabajo de dimensiones similares (por ejemplo, mismo número de modelo) fabricados. Dado que las varianzas significativas de tamaño proporcionarían una fuente significativa de error, los expertos buscarán probablemente electrodos en los que la diferencia en las áreas se aproxime o esté dentro de la especificación del fabricante para el área indicada del electrodo.

Como en la disposición de un solo par de electrodos, las áreas superficiales relativas de los electrodos de trabajo y contraelectrodos pueden estar configuradas de tal manera que, en algunas realizaciones preferidas, las áreas superficiales de los electrodos de trabajo primero y segundo sean menos de aproximadamente 20%, más preferiblemente en un rango de aproximadamente 1% a aproximadamente 10%, de las áreas superficiales de los contraelectrodos primero y segundo, respectivamente, mediante realizaciones adicionales a condición de que el área superficial de los electrodos de trabajo pueda ser de aproximadamente 5%, 10%, 20%, 30%, 40% o 50% a aproximadamente 90%, 80%, 70%, 60% o 50% de los contraelectrodos respectivos.

Como sucede con los sistemas de un solo par, los métodos que emplean pares dobles de electrodos pueden ser realizados de tal manera que el primer potencial sea más positivo que el potencial de equilibrio del par redox; y el segundo potencial sea más negativo que el potencial de equilibrio del par redox. En otras realizaciones, a veces superpuestas, la magnitud de la diferencia entre el primer potencial y el potencial de equilibrio y la magnitud de la diferencia entre el potencial de equilibrio y el segundo potencial son sustancialmente las mismas. Estos métodos se pueden hacer de tal manera que los potenciales primero y segundo puedan ser, aunque no sean necesariamente, de sustancialmente la misma magnitud, pero de signo opuesto.

Ya se usen sistemas de electrodo de uno o dos pares, las realizaciones individuales adicionales proporcionan que la relación de las formas oxidada y reducida del par redox estén en un rango de aproximadamente 1:99, 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 35:65, 40:60, 45:55, 50:50, 55:45, 60:40, 65:35, 70:30, 75:25, 80:20, 85:15, 90:10, 95:5 o aproximadamente 99:1. En realizaciones preferidas, la relación de las formas oxidada y reducida del par redox están en un rango de aproximadamente 20:80 a aproximadamente 80:20.

Los métodos son flexibles en su utilidad con un rango de pares redox y electrolitos, incluyendo los pares comprendiendo un metal o metaloide de los grupos 2-16, incluyendo los elementos lantánido y actínido; por ejemplo, incluyendo aquellos donde el par redox comprende Al, As, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, W, Zn o Zr, incluyendo compuestos de coordinación de los mismos, y o con soluciones de electrolito acuosas o no acuosas. Además, los métodos son útiles en electrolitos fluidos o estáticos. En tales casos, es muy preferible que los voltajes aplicados sean apropiados o que el flujo local alrededor del electrodo o electrodos de trabajo sea suficientemente bajo para poder alcanzar la corriente limitante.

Por las razones descritas anteriormente, los métodos son especialmente adecuados para uso con pares redox reversibles, pero también se pueden usar con pares cuasi-reversibles.

Además, los métodos son flexibles en su opción de materiales de electrodo, aunque en algunas realizaciones preferidas, al menos uno de los electrodos de trabajo o contraelectrodos comprende un alótropo de carbono, incluyendo formas dopadas de carbono, comprendiendo más preferiblemente grafito o diamante.

Los métodos se han descrito hasta ahora en términos de corrientes constantes primera y segunda. Esta corriente constante puede calcularse a partir del análisis de una gráfica de corriente frente a tiempo. En realizaciones preferidas, la referencia a “corrientes constantes” hace referencia a corrientes limitantes estables que se establecen después de la aplicación prolongada (por ejemplo, un minuto) de los respectivos potenciales primero y segundo. Sin embargo, por razones de claridad, la constancia de al menos una de la primera o la segunda corriente también puede caracterizarse por presentar un cambio de menos de 0,1% en un segundo o por un cambio de menos de 1% en diez segundos. En otras realizaciones, la constancia de la corriente también puede referirse a menos de 5%, 2%, 1%, 0,5% o 0,1% en períodos de 1, 2, 5, 10, 20 o 60 segundos. Obviamente, es más probable que los cambios menores en tiempos más largos reflejen resultados más estables y útiles.

Dado que estos métodos son útiles en cualquier aplicación donde no sea necesario cuantificar las formas oxidada y reducida individuales de un par redox, por ejemplo donde la concentración absoluta del par es fija y solamente cambia la relación de la forma, los métodos son especialmente adecuados para uso en sistemas de batería de flujo, donde la solución está contenida dentro de un bucle fluido de media celda de una pila electroquímica en funcionamiento (por ejemplo, una celda de batería de flujo o bucle en funcionamiento), generando o almacenando dicha pila electroquímica en funcionamiento energía eléctrica. En los métodos descritos anteriormente que comprenden oxidar o reducir la solución, con el fin de alterar el equilibrio de las formas oxidada y reducida del par redox en solución, en un grado dependiente de la relación de los valores absolutos de las corrientes primera y segunda, las realizaciones adicionales proporcionan que esto se haga electroquímicamente. En otras realizaciones,

esto puede realizarse mediante la adición de agentes oxidantes o reductores químicos. Donde se hace electroquímicamente, la oxidación o la reducción de la solución se pueden hacer en un subsistema de reequilibrio, por ejemplo, en casos donde el estado de carga del negolito y el estado de carga del posolito son diferentes uno de otro o del estado deseado. En otras realizaciones, para activar el almacenamiento o la recuperación de energía, el supervisor de estado de carga puede ser usado como el control de la velocidad, tiempos de paso, tiempos de parada, y otras características operativas, en cuyo caso el método electroquímico puede realizarse mediante la celda de batería, pila o sistema de flujo principal.

Hasta este punto, la invención se ha descrito en términos de métodos de determinar la relación de las formas oxidada y reducida de un par redox en solución o métodos de mantener el equilibrio en sistemas electroquímicos, pero se deberá apreciar que otras realizaciones incluyen los sistemas y características asociadas útiles al emplear estos métodos. Es decir, algunas otras realizaciones proporcionan sistemas de almacenamiento de energía, comprendiendo cada sistema:

(a) un bucle fluídico conteniendo una primera solución de electrolito y un bucle fluídico separado conteniendo una segunda solución de electrolito; y

(b) al menos un par de electrodos cada uno independientemente en contacto fluídico con la primera solución de electrolito o cada una de las soluciones de electrolito primera y segunda, constando cada par de electrodos de un primer electrodo de trabajo estacionario y un primer contraelectrodo. Estas soluciones de electrolito y electrodos pueden comprender cualquiera de las características y configuraciones descritas anteriormente para los métodos.

Otras realizaciones prevén que el sistema de almacenamiento de energía comprenda además

(c) un sistema de control, incluyendo una fuente de potencia y sensores, asociado con cada par de electrodos, estando configurado dicho sistema de control para ser capaz de aplicar potenciales eléctricos primero y segundo en cada uno de los primeros electrodos de trabajo con relación a los primeros contraelectrodos, y medir las corrientes primera y segunda asociadas con dicho potencial eléctrico.

Otras realizaciones prevén que el sistema de almacenamiento de energía comprenda además: (d) software capaz de calcular la relación de los valores absolutos de las corrientes primera y segunda entre cada par de electrodos, que refleja la relación de las formas oxidada y reducida del par redox en solución.

En realizaciones adicionales, el sistema de almacenamiento de energía comprende además al menos un subsistema de reequilibrio asociado con cada par de electrodos, estando dicho sistema de reequilibrio en comunicación de fluido con el primer bucle de electrolito o con cada uno de los bucles de electrolito primero y segundo, pudiendo ser controlado dicho subsistema de reequilibrio por el sistema de control para oxidar o reducir la solución o soluciones de electrolito en el respectivo subsistema de reequilibrio en respuesta a la relación calculada de los valores absolutos de las corrientes primera y segunda entre cada par de electrodos.

En cualquiera de las realizaciones, la primera solución de electrolito puede ser una solución de posolito y la segunda solución de electrolito puede ser una solución de negolito. En otras realizaciones, la naturaleza de los electrolitos está invertida, de manera que la primera solución de electrolito sea una solución de negolito y la segunda solución de electrolito sea una solución de posolito.

Más ampliamente, el dispositivo no se limita a sistemas de almacenamiento/liberación de energía, y algunas realizaciones proporcionan dispositivos, comprendiendo cada dispositivo:

(a) al menos un par de electrodos que pueden estar independientemente en contacto fluídico con una solución de electrolito, constando cada par de electrodos de un primer electrodo de trabajo estacionario y un primer contraelectrodo; y

(b) un sistema de control, incluyendo una fuente de potencia y sensores, asociados con cada par de electrodos, estando configurado dicho sistema de control para ser capaz de aplicar potenciales eléctricos primero y segundo en cada uno de los primeros electrodos de trabajo con relación a los primeros contraelectrodos, y medir las corrientes primera y segunda asociadas con dicho potencial eléctrico; y

(c) software capaz de calcular la relación de los valores absolutos de las corrientes primera y segunda entre cada par de electrodos, que refleja la relación de las formas oxidada y reducida del par redox en solución.

## Términos

En toda esta memoria descriptiva, a las palabras se les atribuye su significado ordinario, como entenderán los expertos en la técnica relevante. Sin embargo, con el fin de evitar malentendido, los significados de algunos términos se definirán o esclarecerán específicamente.

En el sentido en que se usa en este documento, el término “par redox” es un término de la técnica generalmente reconocido por los expertos en electroquímica y se refiere a las formas oxidada (receptor de electrones) y reducida (donante de electrones) de las especies de una reacción redox dado. El par  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4+}$  es solamente un ejemplo, no limitador, de un par redox. Igualmente, el término “ion metal activo redox” tiene la finalidad de connotar que el metal experimenta un cambio en el estado de oxidación en las condiciones de uso. En el sentido en que se usa en este documento, el término “par redox” puede referirse a pares de materiales orgánicos o inorgánicos. Como se describe en este documento, los materiales inorgánicos pueden incluir “compuestos de coordinación de ligandos metálicos” o simplemente “compuestos de coordinación” que también son conocidos por los expertos en la técnica de electroquímica y química inorgánica. Un compuesto de coordinación (ligando metálico) puede comprender un ion metal unido a un átomo, molécula o ion. El átomo o molécula unido se denomina un “ligando”. En algunas realizaciones no limitadoras, el ligando puede comprender una molécula comprendiendo átomos de C, H, N y/u o. En otros términos, el ligando puede comprender una molécula orgánica o ion. En algunas realizaciones de las presentes invenciones, los compuestos de coordinación comprenden al menos un ligando que no es agua, hidróxido o un haluro (F, Cl, B, I), aunque la invención no se limita a estas realizaciones. Las realizaciones adicionales incluyen los compuestos de coordinación de ligandos metálicos descritos en la solicitud de patente de Estados Unidos número de serie 13/948.497, presentada el 23 de julio de 2013.

A no ser que se especifique lo contrario, el término “acuoso” se refiere a un sistema solvente comprendiendo al menos aproximadamente 98% en peso de agua, con relación al peso total del solvente. En algunas aplicaciones, cosolventes solubles, miscibles o parcialmente miscibles (emulsificados con surfactantes o de otro modo) también pueden estar presentes de forma útil que, por ejemplo, amplían el rango de liquidez del agua (por ejemplo, alcoholes / glicoles). Cuando se especifica, las realizaciones independientes adicionales incluyen aquellos en los que el sistema solvente “acuoso” comprende al menos aproximadamente 55% en peso, al menos aproximadamente 60% en peso, al menos aproximadamente 70% en peso, al menos aproximadamente 75% en peso, al menos aproximadamente 80%, al menos aproximadamente 85% en peso, al menos aproximadamente 90% en peso, al menos aproximadamente 95% en peso, o al menos aproximadamente 98% en peso de agua, con relación al solvente total. En algunas situaciones, el solvente acuoso puede constar esencialmente de agua, y estar sustancialmente libre o totalmente libre de cosolventes u otra especie. El sistema solvente puede ser de al menos aproximadamente 90% en peso, al menos aproximadamente 95% en peso, o al menos aproximadamente 98% en peso de agua, y, en algunas realizaciones, estar libre de cosolventes u otra especie. A no ser que se especifique lo contrario, el término “no acuoso” se refiere a un sistema solvente comprendiendo menos de 10% en peso de agua, comprendiendo generalmente al menos un solvente orgánico. Las realizaciones independientes adicionales incluyen aquellas donde el sistema solvente “no acuoso” comprende menos de 50% en peso, menos de 40% en peso, menos de 30% en peso, menos de 20% en peso, menos de 10%, menos de 5% en peso, o menos de 2% en peso de agua, con relación al solvente total.

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

En el sentido en que se usa en este documento, los términos “electrodo negativo” y “electrodo positivo” son electrodos definidos uno con respecto a otro, de tal manera que el electrodo negativo opera o está diseñado o está previsto que opere a un potencial más negativo que el electrodo positivo (y viceversa), independiente de los potenciales reales en los que operan, en ambos ciclos de carga y descarga. El electrodo negativo puede operar o no realmente o estar diseñado o destinado a operar a un potencial negativo con relación al electrodo de hidrógeno reversible. El electrodo negativo está asociado con el primer electrolito acuoso y el electrodo positivo está asociado con el segundo electrolito, como se describe en este documento.

Los términos “negolito” y “posolito”, en el sentido en que se usan en este documento, se refieren a los electrolitos asociados con el electrodo negativo y los electrodos positivos, respectivamente.

En el sentido en que se usa en este documento, a no ser que se especifique lo contrario, el término “pares sustancialmente reversibles” se refiere a los pares redox donde la diferencia de voltaje entre los picos anódico y catódico es menos de aproximadamente 0,3 V, medido por voltametría cíclica, usando un aparato ex situ comprendiendo un electrodo de disco de carbono vítreo plano y registro a 100 mV/s. Sin embargo, las realizaciones adicionales prevén que este término también pueda referirse a los pares redox donde la diferencia de voltaje entre los picos anódico y catódico es menos de aproximadamente 0,2 V, menos de aproximadamente 0,1 V, menos de aproximadamente 0,075 V, o menos de aproximadamente 0,059 V, en estas mismas condiciones de prueba. El término “par cuasi-reversible” se refiere a un par redox donde la diferencia de voltaje correspondiente entre los picos anódico y catódico es de un rango de 0,3 V a aproximadamente 1 V.

El término “pila” o “pila de celdas” o “pila de celdas electroquímicas” se refiere a una colección de celdas electroquímicas individuales que están conectadas eléctricamente. Las celdas pueden estar conectadas eléctricamente en serie o en paralelo. Las celdas pueden estar conectadas por fluido o no.

El término “estado de carga” (SOC) lo entienden bien los expertos en las técnicas de electroquímica, almacenamiento de energía y baterías. El SOC se determina a partir de la relación de concentración de especies reducidas a oxidadas en un electrodo ( $X_{red} / X_{ox}$ ) por la ecuación:

$$SOC = 100 \frac{\frac{C_{ox}}{C_{red}}}{1 + \frac{C_{ox}}{C_{red}}} = 100 \frac{A \frac{i_{lim,red}}{i_{lim,ox}}}{1 + A \frac{i_{lim,red}}{i_{lim,ox}}}$$

donde  $A = 1$  en casos ideales. Por ejemplo, en el caso de una media celda individual, cuando  $X_{red} = X_{ox}$  de tal manera que  $X_{red} / X_{ox} = 1$ , la media celda está en SOC de 50%, y el potencial de media celda es igual al valor estándar de Nernst,  $E^0$ . Cuando la relación de concentración en la superficie del electrodo corresponde a  $X_{red} / X_{ox} = 0,25$  o  $X_{red} / X_{ox} = 0,75$ , la media celda está en SOC de 25% y 75%, respectivamente. El SOC para una célula completa depende de los SOC de las medias celdas individuales y en algunas realizaciones el SOC es el mismo para ambos electrodos positivo y negativo.

### Ejemplos

Los ejemplos siguientes se ofrecen para ilustrar algunos de los conceptos descritos en esta descripción. Aunque se considera que cada Ejemplo proporciona realizaciones específicas individuales de la composición, métodos de preparación y uso, no deberá considerarse que alguno de los Ejemplos limita las realizaciones más generales descritas en este documento.

Ejemplo 1: Se prepararon tres muestras del par redox de hexacianuro de hierro (III)/ hexacianuro de hierro (II) con tres relaciones distintas de la especie oxidada ( $Fe^{3+}$ ) a reducida ( $Fe^{2+}$ ). Las muestras se prepararon por la disolución de las sales de potasio  $K_4Fe(CN)_6$  y  $K_3Fe(CN)_6$  en las relaciones molares apropiadas de 20%  $Fe^{3+}$ /80%  $Fe^{2+}$ , 60%  $Fe^{3+}$ /40%  $Fe^{2+}$  y 95%  $Fe^{3+}$ /5%  $Fe^{2+}$ . La concentración total de hierro en cada muestra era 1,0 M. En cada caso se definió que el estado de carga (SOC) de cada solución era el porcentaje de la especie  $Fe^{3+}$ .

Un electrodo de trabajo de disco de carbono vítreo de 0,3 cm de diámetro (Bioanalytical Systems, Inc.), con un área superficial de 0,071 cm<sup>2</sup>, y una varilla de carbono vítreo de 0,4 cm (Alfa Aesar) con un área superficial de aproximadamente 5 cm<sup>2</sup> se colocaron en contacto con cada solución y conectaron a un potencióstato. La varilla de carbono vítreo se conectó como contraelectrodo y electrodo de referencia.

Para cada muestra, el potencial del electrodo de trabajo se puso a +0,1 V y se mantuvo durante 300 s mientras se registraba la corriente ( $i_{lim,ox}$ ). Posteriormente el potencial se puso a -0,1 V y mantuvo durante 300 s mientras se registraba la corriente ( $i_{lim,red}$ ). Las mediciones se tomaron sin agitación de las soluciones. Las corrientes resultantes se representan en las figuras 3, 4 y 5. La corriente a 300 s se tomó como la corriente constante para cada mantenimiento. La oscilación presente en la corriente para las retenciones de potencial negativo se atribuye a una limitación del potencióstato, y no es inherente al comportamiento de la corriente limitante en el electrodo o en el electrolito. Las corrientes constantes medidas, la relación de las corrientes, y el SOC resultante (o %  $Fe^{3+}$ ) se exponen en la Tabla 1. El SOC se calculó usando:

$$SOC = 100 \frac{A \frac{i_{lim,red}}{i_{lim,ox}}}{1 + A \frac{i_{lim,red}}{i_{lim,ox}}}$$

con el coeficiente A tomado como 1.

Tabla 1. Corrientes limitantes y SOC para muestras de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  - Ejemplo 1

| Calculado (como se preparó) |                  | Experimental |               |                  |                    |
|-----------------------------|------------------|--------------|---------------|------------------|--------------------|
| SOC (% $Fe^{3+}$ )          | $i_{red}/i_{ox}$ | $i_{lim,ox}$ | $i_{lim,red}$ | $i_{red}/i_{ox}$ | SOC (% $Fe^{3+}$ ) |
| 20                          | 0,25             | -0,21 mA     | 0,08 mA       | 0,38             | 27                 |
| 60                          | 1,5              | -0,16 mA     | 0,32 mA       | 2,0              | 67                 |
| 95                          | 19               | -0,02 mA     | 0,27 mA       | 14               | 93                 |

Ejemplo 2: Se prepararon cuatro muestras adicionales del par redox de hexacianuro de hierro (III)/ hexacianuro de hierro (II) como se describe en el Ejemplo 1, con relaciones molares de 36,0%  $Fe^{3+}$ /64,0%  $Fe^{2+}$ , 53,4%  $Fe^{3+}$ /46,6%

Fe, 76,8%  $\text{Fe}^{3+}$ /23,2%  $\text{Fe}^{2+}$ , y 100%  $\text{Fe}^{3+}$ /0,00%  $\text{Fe}^{2+}$ . La concentración total de hierro en cada muestra era 0,92 M. De nuevo, el estado de carga (SOC) de cada solución se define como el porcentaje de la especie  $\text{Fe}^{3+}$ .

Un electrodo de trabajo de disco de carbono vítreo de 0,3 cm de diámetro (Bioanalytical Systems, Inc.), con un área superficial de  $0,071 \text{ cm}^2$ , y una varilla de carbono vítreo de 0,4 cm (Alfa Aesar) con un área superficial de aproximadamente  $5 \text{ cm}^2$  se colocó en contacto con cada solución y se conectó a un potenciostato. La varilla de carbono vítreo se conectó como contraelectrodo y electrodo de referencia.

En estos casos, el potencial del electrodo de trabajo se puso a +0,2 V y se mantuvo durante más de 60 segundos mientras se registraba la corriente ( $I_{\text{lim,ox}}$ ). Posteriormente el potencial se puso a - 0,2 V y mantuvo durante más de 60 segundos mientras se registraba la corriente ( $I_{\text{lim, red}}$ ). Las mediciones se tomaron sin agitación de las soluciones. Las corrientes resultantes se representan en las figuras 6, 7, 8, y 9. La corriente a 60 s se tomó como la corriente constante para cada retención. Las corrientes constantes medidas, la relación de las corrientes y el SOC resultante (o %  $\text{Fe}^{3+}$ ) se exponen en la Tabla 2. El SOC se calculó usando:

$$\text{SOC} = 100 \frac{A \frac{I_{\text{lim,red}}}{I_{\text{lim,ox}}}}{1 + A \frac{I_{\text{lim,red}}}{I_{\text{lim,ox}}}}$$

con el coeficiente A tomado como 1.

Tabla 2. Corrientes limitantes y SOC para muestras de  $\text{Fe}^{\text{I}} \text{Fe}$  - Ejemplo 2

| Calculado (como se preparó) | Experimental         |                       |                      |                           |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------|
| SOC (% $\text{Fe}^{3+}$ )   | $I_{\text{lim, ox}}$ | $I_{\text{lim, red}}$ | $I_{\text{red/lox}}$ | SOC (% $\text{Fe}^{3+}$ ) |
| 36,0                        | -1,11 mA             | 0,548 mA              | 0,49                 | 33,1                      |
| 53,4                        | -0,791 mA            | 0,842 mA              | 1,06                 | 51,6                      |
| 76,8                        | -0,318 mA            | 1,23 mA               | 3,87                 | 79,5                      |
| I(X)                        | -0,00276             | 1,54 mA               | 556                  | 99,8                      |

Como apreciarán los expertos en la técnica, numerosas modificaciones y variaciones de la presente invención son posibles a la luz de estas ideas, y todas ellas se contemplan aquí. Por ejemplo, además de las realizaciones descritas en este documento, la presente invención contempla y reivindica las invenciones resultantes de la combinación de características de la invención citadas en este documento y las de las referencias citadas de la técnica anterior que complementan las características de la presente invención. Igualmente, se apreciará que cualquier material, característica o artículo descrito puede ser usado en combinación con cualquier otro material, característica o artículo, y tales combinaciones se consideran dentro del alcance de esta invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de determinar la relación de las formas oxidada y reducida de un par redox en solución, comprendiendo dicho método:

(a) poner un primer electrodo de trabajo estacionario y un primer contraelectrodo en contacto con la solución;

(b) aplicar un primer potencial en el primer electrodo de trabajo estacionario con relación al primer contraelectrodo y medir una primera corriente constante; y

(c) aplicar un segundo potencial en el primer electrodo de trabajo estacionario con relación al primer contraelectrodo y medir una segunda corriente constante;

donde las corrientes constantes primera y segunda tienen signos opuestos; y

donde la relación de los valores absolutos de las corrientes constantes primera y segunda refleja la relación de las formas oxidada y reducida del par redox en solución, donde los potenciales primero y segundo en el primer electrodo de trabajo estacionario son aplicados con relación al primer contraelectrodo.

2. El método de la reivindicación 1, donde el primer potencial es más positivo que un potencial de equilibrio del par redox, y el segundo potencial es más negativo que el potencial de equilibrio del par redox.

3. El método de la reivindicación 2, donde la magnitud de la diferencia entre el primer potencial y el potencial de equilibrio y la magnitud de la diferencia entre el potencial de equilibrio y el segundo potencial son sustancialmente las mismas.

4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde cada uno del primer electrodo de trabajo estacionario y el primer contraelectrodo tiene un área superficial en contacto con la solución, y el área superficial del primer electrodo de trabajo estacionario en contacto con la solución es menos del área superficial del primer contraelectrodo en contacto con la solución, preferiblemente donde el primer electrodo de trabajo estacionario en contacto con la solución es menos de 20% del área superficial del primer contraelectrodo en contacto con la solución.

5. Un método de determinar la relación de las formas oxidada y reducida de un par redox en solución, comprendiendo dicho método:

poner un primer electrodo de trabajo estacionario y un primer contraelectrodo en contacto con la solución;

poner un segundo electrodo de trabajo estacionario y un segundo contraelectrodo en contacto con la solución;

aplicar un primer potencial en el primer electrodo de trabajo estacionario con relación al primer contraelectrodo y medir una primera corriente constante para el primer electrodo de trabajo estacionario; y

aplicar un segundo potencial en el segundo electrodo de trabajo estacionario con relación al segundo contraelectrodo y medir una segunda corriente constante para el segundo electrodo de trabajo estacionario;

donde las corrientes constantes primera y segunda tienen signos opuestos; y

donde la relación de los valores absolutos de las corrientes constantes primera y segunda refleja la relación de las formas oxidada y reducida del par redox en solución.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo además:

oxidar o reducir la solución, con el fin de alterar el equilibrio de las formas oxidada y reducida del par redox en solución, a un grado dependiente de la relación de los valores absolutos de las corrientes constantes primera y segunda.

7. El método de la reivindicación 5 o la reivindicación 6, donde los potenciales primero y segundo son aplicados de forma simultánea.

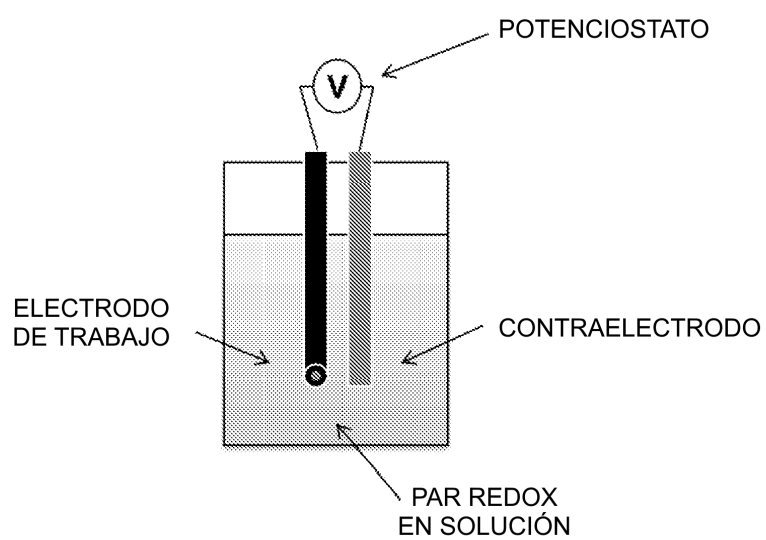
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 5 a 7, donde los potenciales primero y segundo son sustancialmente de la misma magnitud, pero de signo opuesto.

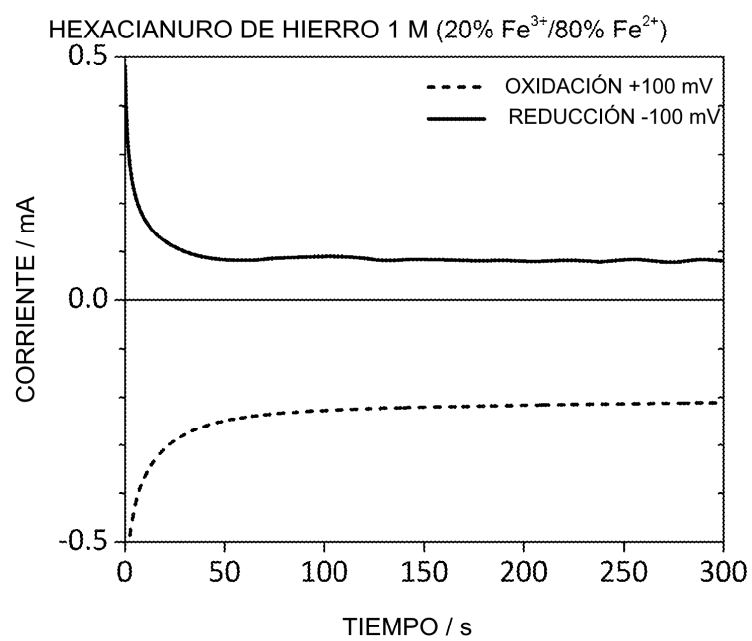
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, donde cada uno de los electrodos de trabajo estacionarios primero y segundo y los contraelectrodos primero y segundo tiene un área superficial en contacto con la solución, y cada una de las áreas superficiales de los electrodos de trabajo estacionarios primero y segundo es menos de la de

los contraelectrodos primero y segundo, preferiblemente donde el primer electrodo de trabajo estacionario en contacto con la solución es menos de 20% del área superficial del primer contraelectrodo en contacto con la solución.

- 5 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la relación de las formas oxidada y reducida del par redox es de un rango de aproximadamente 5:95 a 95:5 o de aproximadamente 20:80 a 80:20.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el par redox es un par redox reversible.
- 10 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, donde cada una de las áreas superficiales de los electrodos de trabajo estacionarios primero y segundo es menos de aproximadamente 20% de las áreas superficiales de los contraelectrodos primero y segundo, respectivamente.
- 15 13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la solución se contiene dentro de un bucle fluídico de media celda de una batería de flujo u otra pila electroquímica operativa, generando o almacenando dicha batería de flujo u otra pila electroquímica energía eléctrica.
- 20 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde la oxidación o la reducción de la solución se lleva a cabo electroquímicamente.
- 25 15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, donde dicho bucle fluídico de media celda comprende además un subsistema de reequilibrio, efectuándose dicha oxidación o reducción de la solución en el subsistema de reequilibrio.
- 30 16. Un dispositivo comprendiendo:  
al menos un par de electrodos independientemente en contacto fluídico con una solución de electrolito, constando cada par de electrodos de un primer electrodo de trabajo estacionario y un primer contraelectrodo;  
un sistema de control, incluyendo una fuente de potencia y sensores, asociados con cada par de electrodos, estando configurado dicho sistema de control para ser capaz de aplicar potenciales eléctricos primero y segundo en cada uno de los primeros electrodos de trabajo con relación a los primeros contraelectrodos, y medir las corrientes constantes primera y segunda asociadas con dichos potenciales eléctricos primero y segundo; y usar  
un software capaz de calcular la relación de los valores absolutos de las corrientes primera y segunda entre cada par de electrodos, que refleja la relación de las formas oxidada y reducida de un par redox en solución,  
comprendiendo además:  
40 un bucle fluídico conteniendo una primera solución de electrolito y un bucle fluídico separado conteniendo una segunda solución de electrolito.
- 45 17. El dispositivo de la reivindicación 16, comprendiendo además al menos un subsistema de reequilibrio asociado con cada par de electrodos, estando dicho sistema de reequilibrio en comunicación de fluido con el bucle fluídico o con el bucle fluídico y el bucle fluídico separado, siendo controlable dicho al menos un subsistema de reequilibrio por el sistema de control para oxidar o reducir la solución o soluciones de electrolito en un subsistema de reequilibrio respectivo en respuesta a una relación calculada de los valores absolutos de las corrientes primera y segunda entre cada par de electrodos.
- 50 18. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde la solución está presente en un sistema electroquímico, preferiblemente en una pila electroquímica o en una batería de flujo redox.
- 55 19. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde la solución está presente en una batería de flujo redox.

**FIG. 1**



**FIG. 2**

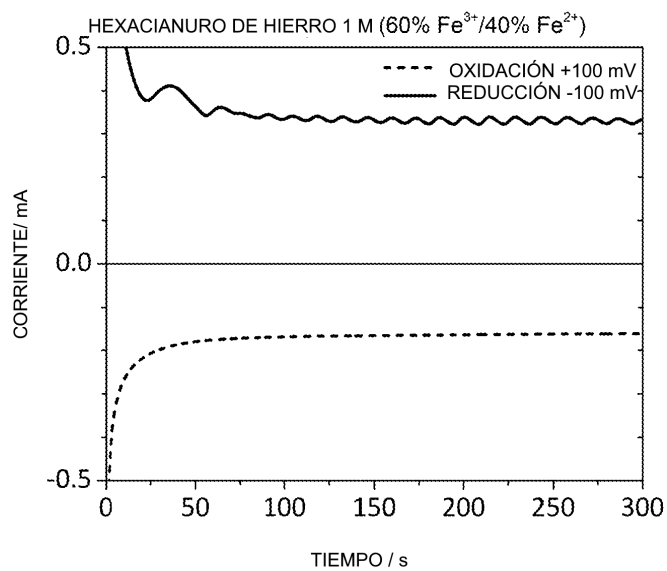
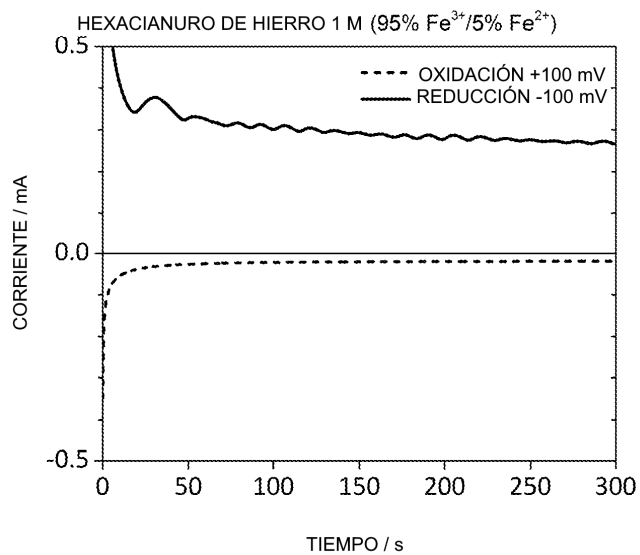
**FIG. 3****FIG. 4**

FIG. 5

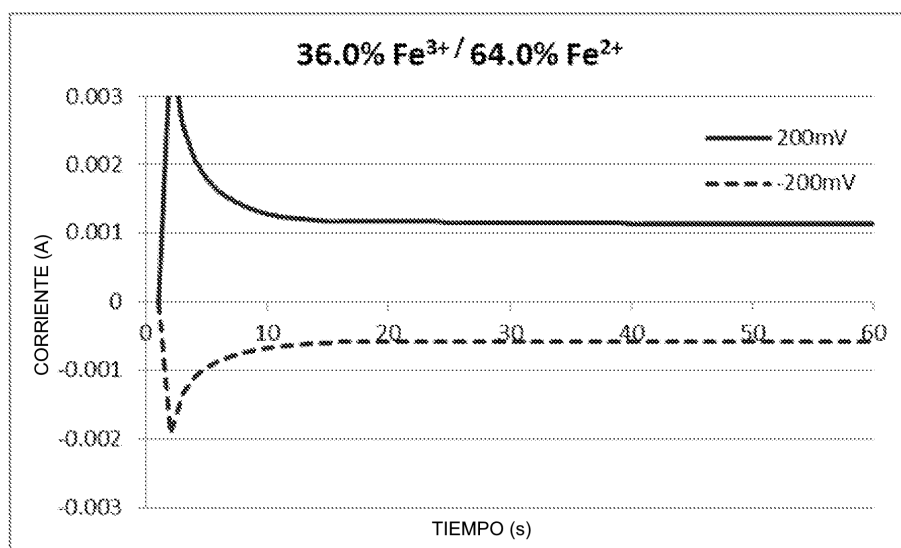
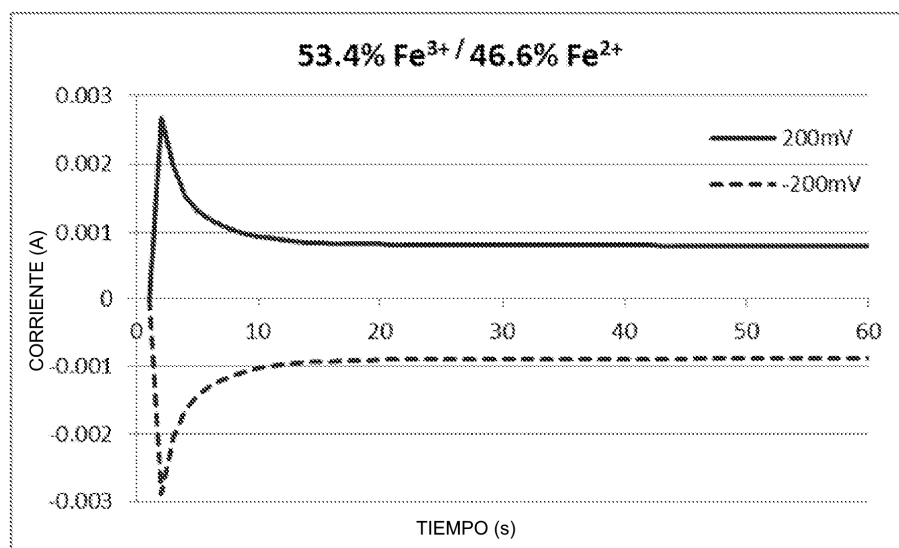
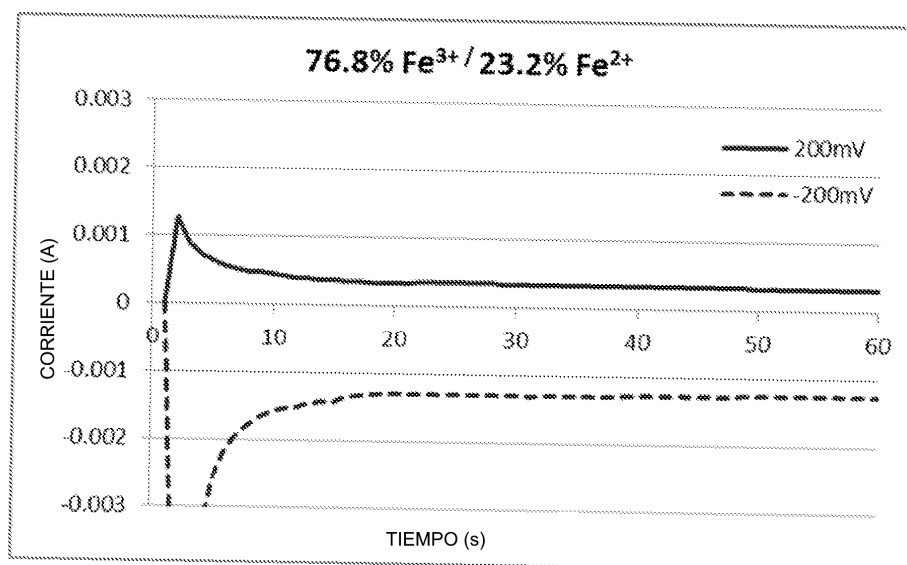


FIG. 6



**FIG. 7**



**FIG. 8**

