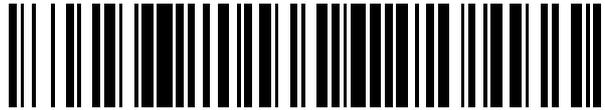


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 475**

51 Int. Cl.:

**B01D 69/00** (2006.01)

**H01M 8/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2013 E 13742160 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2785442**

54 Título: **Pila de flujo redox con compuestos de peso molecular elevado como par redox y membrana semipermeable para el almacenaje de energía eléctrica**

30 Prioridad:

**14.08.2012 DE 102012016317**

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

**04.01.2016**

73 Titular/es:

**JENABATTERIES GMBH (100.0%)  
Botzstrasse 5  
07743 Jena, DE**

72 Inventor/es:

**SCHUBERT, ULRICH SIGMAR;  
HAGER, MARTIN y  
JANOSCHKA, TOBIAS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 555 475 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

Pila de flujo redox con compuestos de peso molecular elevado como par redox y membrana semipermeable para el almacenaje de energía eléctrica

5 La invención se refiere a una pila de flujo redox, en el lenguaje común también denominada batería redox-flow o batería de flujo redox, para el almacenaje de energía eléctrica. La pila de flujo redox contiene dos cámaras de polaridad específica, en las que respectivamente un compuesto químico con actividad redox, o bien un compuesto con actividad redox, se presenta en forma disuelta en ambas cámaras, y está en contacto con un almacenador de líquido. De este modo se forman dos circuitos independientes para los compuestos con actividad redox, a modo de ejemplo disueltos en agua o disolventes orgánicos, que están separados a través de  
10 una membrana entre las cámaras de polaridad específica. A través de esta membrana se efectúa un intercambio iónico entre ambas cámaras.

15 Las células son apropiadas especialmente para aplicaciones de almacenaje estacionarias, por ejemplo como baterías tampón para instalaciones eólicas, o bien como reservas de rendimiento y regulación para la compensación de carga en corrientes eléctricas, pero también como acumulador de energía móvil, por ejemplo para el funcionamiento de automóviles eléctricos y aparatos electrónicos.

20 Las baterías de flujo redox existentes (RFB) son acumuladores de energía electroquímicos. Los compuestos necesarios para el ajuste de potencial en los electrodos son especies con actividad redox disueltas, que se transforman en sus etapas redox, diferentes en cada caso, en un reactor electroquímico. A tal efecto se extraen las disoluciones electrolíticas (catolito, anolito) de un tanque y se bombean activamente en los electrodos. En el reactor están separados espacio anódico y catódico a través de una membrana selectiva para iones, que muestra casi siempre una alta selectividad para protones. En tanto se bombea disolución electrolítica, se puede extraer corriente. El proceso de carga es entonces simplemente la inversión del proceso. De este modo, la cantidad de energía que se puede almacenar en una RFB es directamente proporcional al tamaño del tanque de reserva. La potencia extraíble, por el contrario, es una función del tamaño del reactor electroquímico.

25 RFB tienen una técnica de sistema compleja (BoP – Balance of Plant), que corresponde aproximadamente al de una pila de combustible. Tamaños constructivos habituales de los reactores aislados se mueven en el intervalo de aproximadamente 2 a 50 kW. Los reactores se pueden combinar muy fácilmente por módulos, del mismo modo se puede adaptar el tamaño de tanque casi a voluntad. En este caso se asigna un significado especial a RFBs que funcionan con compuestos de vanadio como par redox en ambos lados (VRFB). Este sistema se describió por primera vez en 1986 (AU 575247 B) y constituye momentáneamente el standard técnico. Se investigaron otros pares redox inorgánicos, de bajo peso molecular, entre otros a base de cerio (B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, M. Kumagai: "A study of the Ce(III)/Ce(IV) redox couple for redox flow battery application", *Electrochimica Acta* 47, 2002, 3971-3976), rutenio (M. H. Chakrabarti, E. Pelham, L. Roberts, C. Bae, M. Saleem: "Ruthenium based redox flow battery for solar energy storage", *Energy Conv. Manag.* 52, 2011, 2501-2508), cromo (C-H. Bae, E. P. L. Roberts, R. A. W. Dryfe: "Chromium redox couples for application to redox flow batteries", *Electrochimica Acta* 48, 2002, 279-87), uranio (T. Yamamura, Y. Shiokawa, H. Yamana, H. Moriyama: "Electrochemical investigation of uranium  $\beta$ -diketonates for all-uranium redox flow battery", *Electrochimica Acta* 48, 2002, 43-50), manganeso (F. Xue, Y. Wang, W. Hong Wang, X. Wang: "Investigation of the electrode process of the Mn(II)/Mn(III) couple in redox flow battery", *Electrochimica Acta* 53, 2008, 6636-6642) y hierro (Y. Xu, Y. Wen, J. Cheng, G. Cao, Y. Yang: "A study of iron in aqueous solutions for redox flow battery application", *Electrochimica Acta* 55, 2010, 715-720). Sin embargo, estos sistemas se basan en electrolitos que contienen metales, que son tóxicos y nocivos para el medio ambiente.

45 Actualmente, los reactores VRFB se pueden adquirir en bloques de 1 a 20 kW. Mediante conexión modular se alcanzan rendimientos más elevados. Cada bloque aislado contienen varias pilas planas, que están conectadas en serie para la consecución de una tensión más elevada. Este modo de construcción bipolar corresponde en gran medida al modo de construcción de una pila de combustible PEM. Como membrana se utiliza un polímero perfluorado con grupos ácido sulfónico, en la mayor parte de los casos DuPont Nafion® 177. Se describen otros polímeros, como por ejemplo a base de SPEEK (Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, D. You, C. Sun, Y. Zhang: "Nafion/SPEEK composite: Preparation and characterization of Nafion/SPEEK layered composite membrane and its application in vanadium redox flow battery", *J. Memb. Sci.* 325, 2008, 553-558), PVDF (J. Qiu, J. Zhang, J. Chen, J. Peng, L. Xu, M. Zhai, J. Li, G. Wei: "Amphoteric ion Exchange membrane synthesized by radiation-induced graft copolymerization of styrene and dimethylaminoethyl methacrylate into PVDF film for vanadium redox flow battery applications", *J. Memb. Sci.* 334, 2009, 9-15), QPPEK (S. Zhang, C. Yin, D. Xing, D. Yang, X. Jian: "Preparation of chloromethylated/quaternized poly(phthalazinone ether ketone) anion exchange membrane materials for vanadium redox flow battery applications", *J. Memb. Sci.* 363, 2010, 243-249), fluorfreien sulfonierten Polyarylen (D. Chen, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng: "Synthesis and properties of novel sulfonated poly(arylene ether sulfone) ionomers for vanadium redox flow battery", *Energy Conv. Manag.* 51, 2010, 2816-2824) o materiales compuestos inorgánicos-orgánicos con SiO<sub>2</sub> (J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, L. Chen: "Nafion/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane for vanadium redox flow battery", *J. Pow. Sour.* 166, 2007, 531-536), pero aún no son aptos

para la práctica ni se encuentran disponibles comercialmente, en contrapartida a membranas de Nafion. Lo mismo es válido también para membranas de nanofiltración, que dejan pasar los protones del electrolito ácido y retienen las sales de vanadio (Hongzhang Zhang, Huamin Zhang, Xianfeng Li, Zhensheng Mai, Jianlu Zhang: "Nanofiltration (NF) membranes: the next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)", Energy & Environmental Science, 2011, 4, 1676-1679). Sin considerar esto, también en este caso serían válidos los mismos inconvenientes, como gasto elevado y carga medioambiental en caso de avería, así como un corto período de vida de la pila.

En el actual estado de la técnica, el empleo de membranas conductoras de iones limita la comercialización siguiente, ya que las membranas Standard-Nafion® son caras, contienen flúor, no son estables mecánicamente; además, éstas se hinchan en gran medida y son propensas a un cortocircuito electroquímico debido a difusión de iones vanadio.

Hasta el momento apenas se emplearon compuestos redox puramente orgánicos en RFBs. De este modo se empleó 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxil (TEMPO) de bajo peso molecular y N-metilftalimida en un RFB con una membrana conductora de iones (Z. Li, S. Li, S. Q. Liu, K. L. Huang, D. Fang, F. C. Wang, S. Peng: "Electrochemical properties of an all-organic redox flow battery using 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy and N-methylphthalimide", Electrochem. Solid State Lett. 14, 2011, A171-A173). Además se descarta rubreno debido a los elevados costes y a la muy baja solubilidad, a pesar de buenas propiedades electroquímicas (véase H. Chakrabarthi, R. A. W. Dryfe, E. P. L. Roberts, Jour. Chem. Soc, Pak. 2007, 29, 294-300 "Organic Electrolytes for Redox Flow Batteries").

También baterías basadas en 2,3,6-trimetilquinoxalina utilizan membranas de Nafion® costosas, selectivas para iones (F. R. Brushett, J. T. Vaughey, A. N. Jansen: "An All-Organic Nonaqueous Lithium-Ion Redox Flow Battery", Adv. Energy Mater. 2012,2, 1390-1396).

Se emplearon cianoazacarbonos (US 0 080 327 B1) tanto como anolito, como también como catolito, empleándose las membranas que separan los espacios de electrodos, conductoras de iones, a base de intercambiadores de cationes e intercambiadores de aniones. Estas membranas son costosas y permeables en cada caso sólo para una determinada clase de iones. Esto se muestra en especial en una construcción de sistema desventajosa, que debe utilizar entre el circuito de anolito y catolito aún una reserva de electrolito. Esto es necesario para garantizar la compensación de carga/mezclado de los aniones, que se difunden en la reserva a través de la membrana de intercambio aniónico, y de los cationes, que se difunden en la reserva a través de la membrana de intercambio catiónico.

Además de los compuestos redox orgánicos se describen compuestos organometálicos de bajo peso molecular (M. H. Chakrabartia, R. A. W. Dryfe, E. P. L. Roberts: "Evaluation of electrolytes for redox flow battery applications", Electrochimica Acta, 52, 2007, 2189-2195). En este caso se emplean ligandos orgánicos que complejan sales metálicas orgánicas. Tales ligandos son, por ejemplo, dipiridilo, terpiridilo, fenantrolina o imidazoles (US 2012/0171541 A1). También para estos sistemas se deben emplear membranas conductoras de iones costosas, como Nafion® o derivados de poliestireno funcionalizados con amina. Lo mismo es válido para baterías de flujo redox a base de complejos de rutenio-bipiridina de bajo peso molecular, que utilizan, por ejemplo, las membranas de intercambio aniónico Neoccepta®. Por el contrario, otras membranas son permeables para estos complejos, y conducen a un bajo grado de acción de la batería (Y. Matsuda, K. Tanaka, M. Okada, Y. Takasu, M. Morita, T. Matsumura-Inoue: "A rechargeable redox battery utilizing ruthenium complexes with non-aqueous organic electrolyte", J. Applied Electrochem. 18, 1988, 909-914).

La invención toma como base la tarea de crear, mediante el empleo de nuevos materiales y membranas, con el menor gasto posible, una pila de flujo redox económica y duradera, que fuera menos contaminante con sus compuestos con actividad redox también en caso de avería eventual.

Este problema se soluciona mediante una pila de flujo redox para el almacenaje de energía, que contiene una pila de reacción con dos cámaras de polaridad específica (1, 2) para catolito y anolito, que están en contacto con un acumulador de líquido, y que están separadas a través de una membrana para el intercambio iónico, estando cargadas las cámaras (1, 2) respectivamente con componentes con actividad redox, que se presentan en substancia, disueltos o dispersados en un disolvente electrolítico, así como sales conductoras disueltas en el mismo, y otros aditivos eventuales, según la invención, al estar previstos como componentes con actividad redox compuestos de peso molecular elevado y como membrana una membrana de disgregación por tamaños (3) para la separación de componentes con actividad redox de peso molecular elevado, presentes en substancia, en forma disuelta o dispersada.

Son preferentes pilas de flujo redox en las que las cámaras (1, 2) están cargadas respectivamente con componentes con actividad redox, que se presentan en substancia o disueltos en agua, o bien un disolvente orgánico.

En el ámbito de esta descripción, bajo el concepto “membrana de disgregación por tamaños” se debe entender una membrana que presenta al menos las siguientes características.

- Separación de espacio anódico y catódico.
- Retención de componentes con actividad redox de peso molecular elevado.
- 5     • Permeabilidad para las sales conductoras del electrolito, que sirven para la compensación de carga, es decir, para aniones y cationes de la sal conductora.

El principio de retención de la membrana empleada según la invención se basa en el principio de disgregación por tamaños, es decir, la membrana distingue entre componentes con actividad redox e iones de la sal conductora debido a su tamaño, que se puede describir, por ejemplo, a través del peso molecular (media numérica), número de unidades recurrentes, radio iónico y/o radio de inercia.

En el ámbito de esta descripción se entiende por inercia el límite de separación en el que las moléculas ya no pueden pasar la membrana de manera eficiente. Esto significa que, con un peso molecular de molécula predeterminado, al menos un 90 % de moléculas son retenidas por la membrana.

15     La membrana de disgregación por tamaños propuesta, a modo de ejemplo una membrana semipermeable o una membrana de diálisis, separa estos componentes con actividad redox de peso molecular elevado en ambas cámaras, preferentemente con una selectividad de al menos 500 g/mol, de modo especialmente preferente de al menos 550 g/mol, empleándose como componentes de peso molecular elevado sustancias orgánicas, o bien organometálicas con actividad redox, que presentan correspondientemente un peso molecular mayor que la selectividad de la membrana de disgregación por tamaños.

20     La membrana de disgregación por tamaños empleada según la invención separa según un principio físico (mecánico) de separación de membrana. En este caso se emplea el principio de disgregación por tamaños, es decir, todas las partículas en las cámaras de polaridad específica para catolito y anolito, que son mayores que los poros de membrana, son retenidas por la membrana.

25     La membrana de disgregación por tamaños empleada según la invención puede estar constituida por diversos materiales, en tanto se garanticen las funcionalidades indicadas anteriormente. Los materiales de la membrana de disgregación por tamaños pueden estar constituidos, según caso de aplicación, por materiales sintéticos, cerámicas, vidrios, metales, o productos laminares textiles. Son ejemplos de materiales polímeros orgánicos, como celulosa o celulosa modificada, a modo de ejemplo éteres de celulosa o ésteres de celulosa, polietersulfona, polisulfona, fluoruro de polivinilideno, poliésteres, poliuretanos, poliamidas, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, poliestireno, alcohol polivinílico, óxido de polifenileno, poliimidaz, politetrafluoretileno y sus derivados, o además cerámicas, vidrios o fieltros. También son posibles membranas de disgregación por tamaños (compuestas) constituidas por otros materiales).

35     Las membranas de disgregación por tamaños se pueden emplear en diversas formas de presentación de elementos filtrantes. Son ejemplos a tal efecto membranas planas, filtros de bolsa y módulos de fibras huecas. Estas formas de ejecución son conocidas por el especialista. Se emplean preferentemente membranas planas.

La membrana de disgregación por tamaños empleada según la invención puede estar sujeta para una mayor estabilidad.

40     El grosor de la membrana de disgregación por tamaños empleada según la invención puede oscilar en amplios intervalos. Los grosores típicos se sitúan en el intervalo entre 1  $\mu\text{m}$  y 5 mm, de modo especialmente preferente entre 10  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ .

En el caso de componentes con actividad redox de peso molecular elevado, empleados según la invención, se puede tratar de cualquier compuesto, en tanto se pueda presentar en al menos dos diferentes grados de oxidación estables, y presente un peso molecular tal que no pueda pasar la membrana de disgregación por tamaños empleada según la invención.

45     Componentes con actividad redox de peso molecular elevado pueden ser polímeros u oligómeros, entendiéndose por oligómeros compuestos con un peso molecular de 500 a 5000 g/mol (media numérica), y por polímeros compuestos con un peso molecular de más de 5000 g/mol (media numérica).

50     Componentes con actividad redox típicos, empleados según la invención, son oligómeros o polímeros que presentan un esqueleto polímero, que contiene una o varias unidades activas. Estas unidades activas pueden estar acopladas de diversas maneras al esqueleto polímero. Se puede presentar un enlace covalente de unidades activas al esqueleto polímero, es decir, las unidades activas están unidas como grupos laterales al

esqueleto polímero mediante enlace covalente, a modo de ejemplo a través de enlaces C-C, o a través de grupos puente, como -O-, -S-, -NH-, -CO-, -CONH- o -COO-. No obstante, las unidades activas pueden formar también un componente del esqueleto polímero, y están unidas al esqueleto polímero mediante enlace covalente, a modo de ejemplo a través de enlaces C-C, o a través de grupos puente, como -O-, -S-, -NH-, -CO-, -CONH- o -COO-. Finalmente, las unidades activas pueden estar unidas al esqueleto polímero también por coordinación o a través de interacciones supramoleculares, a modo de ejemplo a través de enlaces por puentes de hidrógeno, interacciones iónicas, interacciones pi-pi, o como ácidos de Lewis en grupos con propiedades de base de Lewis, que están unidos por su parte al esqueleto polímero, o como base de Lewis en grupos con propiedades de ácido de Lewis, que están unidos al esqueleto polímero por su parte.

5 Son ejemplos de compuestos que pueden formar el esqueleto polímero, polímeros derivados de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica o sus ésteres o amidas, como polimetacrilatos, poliácridatos o poliácridamida, polímeros derivados de compuestos arílicos con insaturación etilénica, como poliestireno, polímeros derivados de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, o sus derivados, como acetato de polivinilo o alcohol polivinílico, polímeros derivados de olefinas, o bien olefinas bi- o policíclicas, como polietileno, polipropileno o polinorborno, poliimididas derivadas de ácidos tetracarboxílicos que forman imidas y diaminas, polímeros derivados de polímeros que se presentan en la naturaleza, así como sus derivados modificados químicamente, como celulosa o éteres de celulosa, así como poliuretanos, poliviniléteres, politiofenos, poliacetileno, polialquilenglicoles, poli-7-oxanorborno, polisiloxanos, polialquilenglicol y sus derivados, como sus éteres, preferentemente polietilenglicol y sus derivados. Las clases de sustancias empleadas de modo especialmente preferente, que forman el esqueleto polímero, son polimetacrilatos, poliácridatos, poliestireno, polialquilenglicoles y poliviniléteres.

10 Son ejemplos de compuestos que pueden formar la unidad activa compuestos que forman radicales nitróxido o radicales 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo, sales de Wurst, quinonas, compuestos que pueden formar radicales galvinoxilo, radicales fenoxilo, radicales triarilmetilo, radicales policlorotrifenilmetilo, radicales fenalenilo, radicales ciclopentadienilo, radicales iminoxilo, radicales verdazilo, radicales nitronilnitróxido o radicales tiazilo, indigo, disulfuros, tiafulvalenos, tioéteres, tiolanos, tiofenos, viológeno, tetracetopiperazina, quinoxalina, triarilamina, calix[4]areno, sulfuro de antraquinonilo, ftalazina, cinolina, ferroceno, carbazol, poliindol, polipirrol, polianilina, politiofeno, poli-N,N'-dialil-2,3,5,6-tetracetopiperazina, 2,5-di-terc-butil-4-metoxi-fenoxi-propiléster, poli-2-fenil-1,3-ditolano, poli[metantetrilitetrametileno], poli-2,4-ditio-pentanileno, polieten-1,1,2,2-tetratiol, poli-3,4-etilendioxitiofeno, 5,5-bismetiltio-2,2-bitiofeno, poli-1,2,4,5-tetraquispropiltiobenceno, poli-5-amino-1,4-dihidrobenzo[d]-1',2'-ditiadien-co-anilina, poli-5,8-dihidro-1H,4H-2,3,6,7-tetratia-antraceno, poliantra[1',9',8'-b,c,d,e][4',10',5'-b',c',d',e']bis-[1,6,6a-SIV-tritia]-pentaleno, polienoligosulfuro, poli-1,2-bistiofen-3-ilmetildisulfano, poli-3-tienil-metildisulfuro-co-bencildisulfuro, politetratonaftalina, polinafto[1,8-cd][1,2]-ditiol, poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, polisulfuro, politiocianógeno, poliazuleno, polifluoreno, polinaftalina, poliantraceno, polifurano, tetratiafulvaleno o polioxifenacina, y sus isómeros y derivados.

25 Las unidades activas están unidas preferentemente al esqueleto polímero mediante enlace covalente. No obstante, también se pueden emplear aductos de polímero.

40 De modo especialmente preferente se emplean polímeros que contienen como componentes con actividad redox grupos que forman radicales nitróxido, radicales verdazilo o radicales nitronilnitróxido, viológeno o quinonas.

Son ejemplos de grupos que forman radicales nitróxido piperidinas, en especial los derivados 2,2,6,6-tetraalquilsubstituidos, y de modo especialmente preferente los derivados 2,2,6,6-tetraalquil-4-aminosubstituidos o los derivados 2,2,6,6-tetraalquil-4-hidroxisubstituidos.

45 Son ejemplos de viológenos derivados de piperidilo, en especial los derivados de 4,4'-bipiridilo, que están substituidos con alquilo en especial en posición 4,4'. Ventajosamente, también se pueden emplear viológenos "prolongados"; en este caso se trata de oligómeros constituidos por unidades arileno, alquileno, alquillenéter o tiofeno, que están incorporados entre las unidades piridina y unidas a éstas mediante enlace covalente.

Son ejemplos de quinonas productos de oxidación de fenoles, como de hidroquinona, de antraquinona o de 1,4-dihidroxinaftalina. Además de 1,4-benzoquinona es preferente 1,4-naftoquinona.

50 De modo muy especialmente preferente se emplean polímeros que presentan un esqueleto polímero seleccionado a partir del grupo de polimetacrilatos, poliácridatos, poliestirenos, polialquilenglicoles o poliviniléteres, y componentes con actividad redox unidos al mismo mediante enlace covalente, seleccionados a partir del grupo de radicales nitróxido, de radicales verdazilo o de grupos que forman radicales nitronilnitróxido, viológenos o quinonas.

55 Son un ejemplo de un polímero con un esqueleto de polimetacrilato, o bien esqueleto de poliácridato, con grupos

que forman radicales nitróxido unidos al mismo mediante enlace covalente, polimetacrilatos o poliácridatos con piperidinas 2,2,6,6-tetraalquilsubstituidas, que están unidas a los grupos carboxilo de polimetacrilato, o bien de poliácridato, a través de un átomo de 4-oxígeno. Un ejemplo especialmente preferente de tal polímero es poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi-metacrilato-co-poli(etilenglicol)-metiléter-metacrilato).

- 5 Un ejemplo de un polímero con esqueleto de polialquilenglicol con restos viológeno copolimerizados son polietilenglicoles con restos 4,4'-bipiridilo copolimerizados, que están unidos a átomos de C de etilenglicol a través del átomo de nitrógeno de piridilo. Un ejemplo especialmente preferente de tal polímero es poli(4,4'-bipiridin-co-poli(etilenglicol)).

- 10 El peso molecular medio (media numérica) de los componentes con actividad redox de peso molecular elevado es típicamente al menos 500 g/mol, preferentemente al menos 550 g/mol, de modo especialmente preferente al menos 1000 g/mol, y asciende de modo especialmente preferente a 1000 hasta 500000 g/mol, y en especial 1000 a 50000 g/mol.

- 15 Los polímeros que contienen componentes con actividad redox se pueden presentar como polímeros lineales o como polímeros ramificados, a modo de ejemplo como polímeros en peine o en estrella, dendrímeros, polímeros conductores, polímeros cíclicos, policatenanos o polirotaxanos.

Preferentemente se emplea polímeros ramificados, en especial polímeros en peine o en estrella, dendrímeros, polímeros conductores, polímeros cíclicos, policatenanos o polirotaxanos. Estos tipos se distinguen por una solubilidad elevada, y la viscosidad de las disoluciones obtenidas es generalmente menor que en el caso de los correspondientes polímeros lineales.

- 20 La viscosidad de los electrólitos empleados según la invención se sitúa típicamente en el intervalo de 1 mPas a  $10^6$  mPas, de modo especialmente preferente  $10^2$  a  $10^4$  mPas (medida a 25°C con un viscosímetro de rotación, placa/placa).

- 25 La solubilidad de los polímeros que contienen componentes con actividad redox empleados según la invención se puede mejorar además mediante co-polimerización, o bien funcionalización, por ejemplo con polietilenglicol, ácido polimetacrílico, ácido poliacrílico, poli-2-metiloxazolina o sulfonato de poliestireno.

- 30 La obtención de polímeros que contienen componentes con actividad redox empleados según la invención se puede efectuar con los procedimientos de polimerización habituales. Son ejemplos a tal efecto la polimerización en substancia, la polimerización en disolución, la polimerización por precipitación o la polimerización en emulsión, o bien suspensión, así como también funcionalizaciones análogas a polímeros. Para el especialista son conocidos estos modos de proceder.

Los componentes con actividad redox se pueden emplear como tales, es decir, sin disolvente, en tanto sean líquidos a la temperatura de empleo. No obstante, los componentes con actividad redox se emplean junto con un disolvente.

- 35 Además de los componentes descritos anteriormente, la pila de flujo redox según la invención puede contener otros elementos o componentes habituales para tales pilas. Algunos de estos componentes son obligatorios, mientras que otros componentes se pueden emplear opcionalmente.

Son ejemplos de componentes presentes forzosamente

- Electroodos, como por ejemplo electroodos de grafito, vellón de grafito, papel de grafito, tapices nano-tubulares de carbono o grafeno.
- Conductores de corriente, como por ejemplo constituidos por grafito o por metales.
- Electrólitos que contienen sales conductoras disueltas en los mismos; en este caso se puede tratar de polímeros líquidos con actividad redox, o de una disolución, emulsión o suspensión de polímeros con actividad redox y disoluciones electrolíticas.
- Son ejemplos de disolventes electrolíticos agua o disolventes orgánicos, como acetonitrilo, carbonatos orgánicos, alcoholes, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, diclorometano, nitrometano, tetrahidrofurano, preferentemente agua, acetonitrilo y carbonatos orgánicos.
- Son ejemplos de sales conductoras electrolíticas sales que contienen aniones seleccionados a partir del grupo  $PF_6$ ,  $BF_4$ ,  $SbF_6$ ,  $AsF_6$ ,  $ClO_4$ ,  $CF_3SO_3$ ,  $SO_2C_2F_5$ ,  $C_4F_9SO_3$ ,  $(CF_3SO_3)N_2$ , OH,  $SO_4$ , F, Cl, Br o I, así como cationes seleccionados a partir del grupo H, cationes metálicos alcalinos o alcalinotérreos, así como cationes amonio substituidos o no substituidos.
- Agentes de transporte, como bombas, así como tanques y tubos para el transporte y el almacenaje de componentes con actividad redox.

Son ejemplos de componentes presentes opcionalmente

- Electrólitos que contienen, además de las sales conductoras disueltas en los mismos, adicionalmente aditivos para electrólitos.
- Son ejemplos de aditivos para electrólitos agentes tensioactivos, modificadores de viscosidad, pesticidas, tampones, estabilizadores, catalizadores, aditivos conductores, agentes anticongelantes, estabilizadores de temperatura.

Mediante dichos componentes con actividad redox de peso molecular elevado, presentes en substancia, en forma disuelta o dispersada, de ambas cámaras, y la separación de sus circuitos de flujo con la selectividad citada anteriormente se crea una pila redox-flox, que no contiene electrólitos costosos ni tóxicos, o bien contaminantes, que podrían escapar y cargar el medio ambiente en caso de avería.

También la membrana de separación de ambos circuitos de flujo separados se puede producir de modo relativamente económico y emplear. Está constituida ventajosamente por material orgánico, y se realiza convenientemente como membrana de polímero.

Las investigaciones precedentes de pilas de flujo redox según la invención, en especial experimentos de carga/descarga reiterados de manera múltiple, permiten concluir en su aplicación sobre un período de vida sensiblemente mayor, y costes de producción menores, en contrapartida a los sistemas descritos al inicio.

La pila de flujo redox según la invención se puede emplear en los más diversos campos. En este caso se puede tratar del almacenaje de energía eléctrica para aplicaciones móviles y estacionarias en su sentido más amplio. La invención se refiere también al empleo de pilas redox-flox para estos fines.

Son ejemplos de aplicaciones los empleos en el campo de electromovilidad, como a modo de acumulador en automóviles, aeronaves y embarcaciones, empleos como acumulador estacionario para el abastecimiento de corriente de emergencia, compensación de picos máximos de carga, así como para la acumulación intermedia de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables, en especial en el sector de energía fotovoltaica y energía eólica.

La pila de flujo redox según la invención se emplea preferentemente como acumulador estacionario para energía eléctrica.

Las pilas de flujo redox según la invención se pueden conectar entre sí en serie o en paralelo de modo conocido en sí.

A continuación se debe explicar la invención más detalladamente por medio de una pila de flujo redox representada esquemáticamente en el dibujo como ejemplo de ejecución.

La pila de flujo redox está constituida por dos semipilas de igual construcción y obtenidas como cuerpo hueco de teflón (1) y (2), actuando la semipila (1) como cámara de anolito y la semipila (2) como cámara de catolito.

Ambas semipilas (1, 2) (mostradas en representación explosiva por motivos de claridad) están unidas a través de una membrana de disgregación por tamaños (3), en este caso con un límite de disgregación de 1000 g/mol.

Cada semipila (1, 2) posee una tobera de alimentación (4), así como una tobera de descarga (5), a través de la cual se conectan las semipilas (1, 2), por medio de tubos flexibles, respectivamente a un depósito de reserva (acumulador de líquido) que contiene los anolitos, o bien los catolitos, para la correspondiente semipila (1), o bien (2) (no representadas en el dibujo por motivos de claridad).

El anolito, o bien catolito (en cada caso como circuito de líquido separado a través de las semipilas (1), o bien (2), de la pila de flujo redox) se bombea a través de una bomba (igualmente no representada por motivos de claridad) desde el respectivo depósito de reserva durante el proceso carga/descarga por medio de la correspondiente semipila (1), o bien (2) (indicada mediante proyecciones de flechas en las toberas de alimentación y descarga (4, 5)).

Cada semipila (1, 2) dispone respectivamente de un electrodo interno constituido por grafito/vellón de grafito, en el que tiene lugar, en cada caso en la semipila (1, 2), una reacción de electrodos conocida en sí. Estos electrodos internos se extraen de las semipilas (1, 2), en cada caso como conductores de corriente (6) para la conexión eléctrica.

Como catolito se utiliza una disolución (10 mg/mL) de poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloximetacrilato-co-

5 copo(etilenglicol)metileter-metacrilato) en carbonato de propileno. Como anolito se emplea una disolución (10 mg/mL) de poli(4,4'-bipiridin-co-poli(etilenglicol)) en carbonato de propileno. A ambas disoluciones se añade hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (0,1 mol/L) como sal conductora. La célula obtenida de este modo se pudo cargar y descargar reiteradamente a corriente constante de 500  $\mu\text{m}$ , presentando la misma una tensión de descarga de aproximadamente 1,1 V.

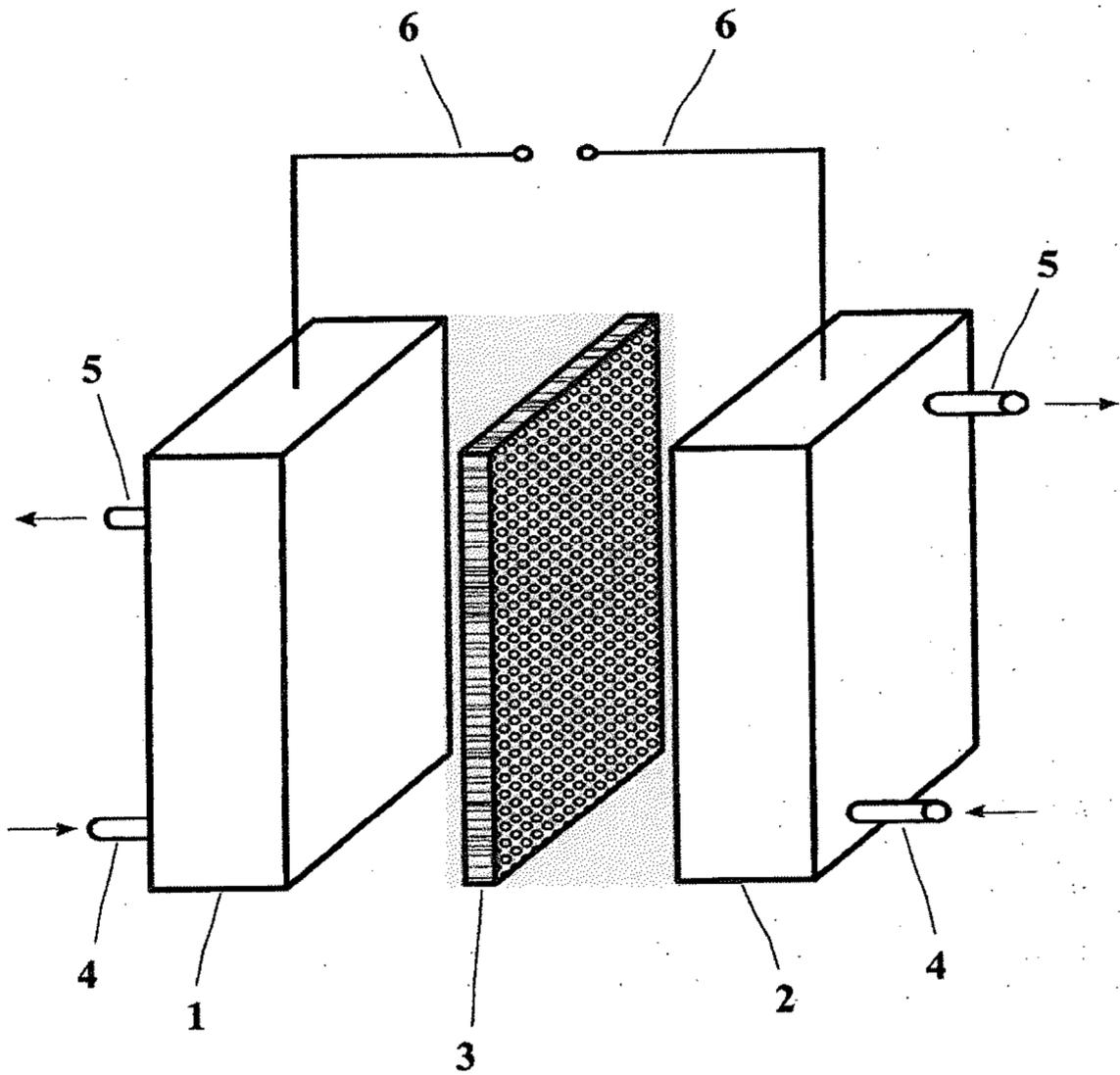
Índice de signos de referencia empleados

	1,2	-	semipila
	3	-	membrana de disgregación por tamaños
	4	-	tobera de alimentación
10	5	-	tobera de descarga
	6	-	conductor de corriente

## REIVINDICACIONES

- 1.- Pila de flujo redox para el almacenaje de energía eléctrica, que contiene una pila de reacción con dos cámaras de polaridad específica (1, 2) para catolito y anolito, que están en contacto respectivamente con un acumulador de líquido, y que están separadas a través de una membrana para el intercambio iónico, estando cargadas las cámaras (1, 2) respectivamente con componentes con actividad redox, que se presentan en 5  
substancia, disueltos o dispersados en un disolvente electrolítico, así como sales conductoras disueltas en el mismo, y otros aditivos eventuales, caracterizada por que como componentes con actividad redox están previstos compuestos de peso molecular elevado y como membrana está prevista una membrana de disgregación por tamaños (3) para la separación de componentes con actividad redox de peso molecular 10  
elevado, presentes en substancia, en forma disuelta o dispersada, presentando la membrana de disgregación por tamaños una selectividad de al menos 500 g/mol, y los componentes con actividad redox de peso molecular elevado una correspondiente media numérica de peso molecular mayor que 500 g/mol.
- 2.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que las cámaras (1, 2) están cargadas respectivamente con componentes con actividad redox, que se presentan en substancia o disueltos en agua, o 15  
bien en un disolvente orgánico.
- 3.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que como membrana de disgregación por tamaños está prevista una membrana semipermeable.
- 4.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que como membrana de disgregación por tamaños está prevista una membrana de diálisis.
- 20 5.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que los componentes con actividad redox de peso molecular elevado presentan una correspondiente media numérica de peso molecular mayor o igual que 550 g/mol.
- 6.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que la membrana de disgregación por tamaños está constituida por materiales sintéticos, cerámicas, vidrios, metales, materiales compuestos o 25  
productos laminares textiles, o combinaciones de los mismos, preferentemente de polímeros orgánicos, en especial de celulosa o celulosa modificada, de polietersulfona, polisulfona, fluoruro de polivinilideno, poliéster, poliuretanos, poliamidas, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, dextrano, lignina, óxido de polipropileno, polietilenimina, ácido poliacrílico, poliestireno, alcohol polivinílico, óxido de polifenileno, poliimidias, politetrafluoretileno, o sus derivados.
- 30 7.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que la membrana de disgregación por tamaños está constituida por material orgánico, y en especial está realizada como membrana de polímero.
- 8.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que el grosor de la membrana de disgregación por tamaños se sitúa en el intervalo entre 1 µm y 5 mm, en especial entre 10 µm y 200 µm.
- 35 9.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que como componentes de peso molecular elevado se emplean substancias orgánicas u organometálicas con actividad redox, oligómeros o polímeros.
- 10.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que como componentes con actividad redox se emplean polímeros que contienen compuestos que son seleccionados a partir del grupo de compuestos que forman radicales nitróxido o radicales 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo, sales de Wurst, quinonas, compuestos que 40  
pueden formar radicales galvinoxilo, radicales fenoxilo, radicales triarilmetilo, radicales policlorotrietilmetilo, radicales fenalenilo, radicales ciclopentadienilo, radicales iminoxilo, radicales verdazilo, radicales nitronitróxido o radicales tiazilo, indigo, disulfuros, tiafulvalenos, tioéteres, tiolanos, tiofenos, viológeno, tetracetopiperazina, quinoxalina, triarilamina, calix[4]areno, sulfuro de antraquinonilo, ftalazina, cinolina, ferroceno, carbazol, poliidol, polipirrol, polianilina, politiofeno, poli-N,N'-dialil-2,3,5,6-tetracetopiperazina, 2,5-di-terc-butil-4-metoxi-  
fenoxi-propiléster, poli-2-fenil-1,3-ditolano, poli[metantetriltetratiometileno], poli-2,4-ditio-pentanileno, poli-1,1,2,2-tetratiol, poli-3,4-etilendioxitiofeno, 5,5-bismetiltio-2,2-bitiofeno, poli-1,2,4,5-tetraquispropiltiobenceno, 45  
poli-5-amino-1,4-dihidrobenzo[d]-1',2'-ditiadien-co-anilina, poli-5,8-dihidro-1H,4H-2,3,6,7-tetratia-antraceno, poliantra[1',9',8'-b,c,d,e][4',10',5'-b',c',d',e']bis-[1,6,6a6a-SIV-tritia]-pentaleno, polienoligosulfuro, poli-1,2-bistiofen-3-ilmetildisulfano, poli-3-tienil-metil-disulfuro-co-bencildisulfuro, politetratonaftalina, polinafto[1,8-cd][1,2]-ditiol, poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, polisulfuro, politiocianógeno, poliazuleno, polifluoreno, 50  
polinaftalina, poliantraceno, polifurano, tetratiafulvaleno o polioxifenacina, y sus isómeros y derivados.
- 11.- Pila de flujo redox según la reivindicación 10, caracterizada por que como componentes con actividad redox se emplean polímeros que presentan un esqueleto polímero que es seleccionado a partir del grupo de polímeros derivados de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica o sus ésteres o amidas, en especial de

- 5 polimetacrilatos, de poliácridatos o de poliácridamidas, o de polímeros derivados de compuestos arílicos con insaturación etilénica, en especial de poliestireno, o de polímeros derivados de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, o sus derivados, en especial de acetato de polivinilo o de alcohol polivinílico, o de polímeros derivados de olefinas o de olefinas bi- o policíclicas, en especial de polietileno, polipropileno o polinorborneno, o de poliimididas derivadas de ácidos tetracarboxílicos que forman imidas y diaminas, o de polímeros derivados de polímeros que se presentan naturalmente, así como sus derivados modificados químicamente, en especial celulosa o éteres de celulosa, o de poliuretanos, poliviniléteres, politiofenos, poliacetileno, polialquilenglicoles, poli-7-oxanorborneno, polisiloxanos, polialquilenglicol y sus derivados.
- 10 12.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que como componentes con actividad redox se emplean polímeros que contienen radicales nitróxido, radicales verdazilo o grupos que forman radicales nitronitróxido, viológenos o quinonas, en especial las piperidinas, de modo especialmente preferente los derivados 2,2,6,6-tetraalquilsubstituidos, y de modo muy especialmente preferente los derivados 2,2,6,6-tetraalquil-4-aminosubstituidos o los derivados 2,2,6,6-tetraalquil-4-hidroxisubstituidos, o que contienen en especial derivados de biperidilo, de modo especialmente preferente los derivados de 4,4'-biperidilo, y de modo muy especialmente preferente los derivados de 4,4'-biperidilo, que están alquilsubstituidos en posición 4,4', o que contienen quinonas, que representan productos de oxidación de fenoles, en especial de hidroquinona, de antraquinona o de 1,4-dihidroxinaftalina.
- 15 13.- Pila de flujo redox según la reivindicación 12, caracterizada por que como componentes con actividad redox están contenidos polímeros con esqueleto de polimetacrilato o con esqueleto de poliácridato, con grupos que forman radicales nitróxido unidos a los mismos mediante enlace covalente, en especial polimetacrilatos o poliácridatos con piperidinas 2,2,6,6-tetraalquilsubstituidas, que están unidos a los grupos carboxilo de polimetacrilato, o bien de poliácridato, a través de un átomo de 4-oxígeno, y de modo muy especialmente preferente poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi-metacrilato-co-poli(etilenglicol)-metiléter-metacrilato), o por que como componentes con actividad redox están contenidos polímeros con esqueleto de polialquilenglicol con restos viológeno copolimerizados, en especial polietilenglicoles con restos 4,4'-biperidilo copolimerizados, que están unidos a átomos de C de etilenglicol a través del átomo de nitrógeno de piperidilo, y de modo muy especialmente preferente poli(4,4'-biperidino-co-poli(etilenglicol)).
- 20 14.- Pila de flujo redox según la reivindicación 12, caracterizada por que como componentes con actividad redox se emplean polímeros que presentan un esqueleto polímero seleccionado a partir del grupo de polimetacrilatos, poliácridatos, poliestirenos, polialquilenglicoles o poliviniléteres, y componentes con actividad redox unidos a éstos mediante enlace covalente, seleccionados a partir del grupo de radicales nitróxido, radicales verdazilo, o grupos que forman radicales nitronitróxido, viológenos o quinonas.
- 25 15.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que como componentes con actividad redox se emplean polímeros que se presentan como polímeros lineales o como polímeros ramificados, en especial polímeros en peine o estrella, dendrímeros, polímeros conductores, polímeros cíclicos, policatenanos o polirotaxanos.
- 30 16.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que la viscosidad del electrolito empleado se sitúa en el intervalo de 1 mPas a  $10^6$  mPas, en especial preferentemente  $10^2$  a  $10^4$  mPas (medida a 25°C con el viscosímetro de rotación, placa/placa).
- 35 17.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizado por que el disolvente electrolítico contiene otros aditivos, que se seleccionan a partir del grupo de agentes tensioactivos, modificadores de viscosidad, pesticidas, tampones, estabilizadores, catalizadores, aditivos conductores, agentes anticongelantes y/o estabilizadores de temperatura.
- 40 18.- Empleo de la pila de flujo redox según la reivindicación 1 para el almacenaje de energía eléctrica para aplicaciones móviles y estacionarias.
- 45 19.- Empleo según la reivindicación 18, caracterizado por que la pila de flujo redox se emplea en el campo de la electromovilidad, en especial como acumulador en automóviles, aeronaves y embarcaciones, o porque la pila de flujo redox se emplea como acumulador estacionario para abastecimiento de corriente de emergencia, compensación de picos máximos de carga, así como para la acumulación intermedia de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables, en especial en el sector de energía fotovoltaica y energía eólica.
- 50



Figura