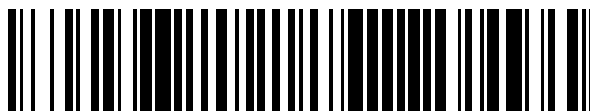


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 077**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2013** E 13156754 (7)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016** EP 2770568

54 Título: **Formulaciones de electrolito para utilizar en baterías redox de flujo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.02.2017**

73 Titular/es:  
**FUNDACIÓ INSTITUT DE RECERCA EN ENERGIA DE CATALUNYA (100.0%)**  
**Jardins de les Dones de Negre, 1, 2a Planta**  
**08930 Sant Adrià de Besòs, Barcelona, ES**

72 Inventor/es:  
**RUBIO GARCÍA, JAVIER;**  
**SKOUMAL I CANALS, MARCEL;**  
**FLOX DONOSO, CRISTINA y**  
**MORANTE LLEONART, JUAN RAMÓN**

74 Agente/Representante:  
**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 602 077 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

Formulaciones de electrolito para utilizar en baterías redox de flujo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de las baterías de flujo. En particular, la presente invención se refiere a formulaciones estabilizadas de electrolitos para ser usadas en baterías de flujo.

10 **Antecedentes**

En una batería redox de flujo, la energía es almacenada químicamente en dos disoluciones en las cuales se han disuelto especies electroactivas. Dichas disoluciones son bombeadas hacia los electrodos y, la batería libera su energía mediante reacciones electroquímicas de oxidación y reducción que inducen cambios en el estado de oxidación de las especies solubles. Contrariamente a otros dispositivos para el almacenamiento de energía, tales como supercondensadores o baterías de ion litio, la configuración de una batería de flujo permite escalar independientemente la potencia y la capacidad energética.

Se han estudiado muchos tipos de pares redox como especies electroactivas incluyendo bromuro/polisulfuro, Mn(II)/Mn(III) Ce(III)/Ce(IV) o Pb soluble. Sin embargo, los mejores resultados para una batería de flujo en términos de eficiencia, coste y durabilidad se obtienen usando soluciones de iones vanadio en el electrolito tanto en el compartimento catódico ( $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ ) como en el anódico ( $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ ). De hecho, dichos sistemas denominados baterías redox de flujo continuo de vanadio (VRBs) han alcanzado una industrialización real.

Independientemente de la definición específica de especies activas, la batería redox de flujo presenta como principal limitación una baja densidad energética como consecuencia de la baja solubilidad y estabilidad de las especies en solución (tienen tendencia a precipitar). Típicamente, la máxima concentración descrita a escala piloto es menor de  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  para un sistema vanadio/bromuro (US 7,320,844 B2) o menor de  $1,8 \text{ mol dm}^{-3}$  para celdas continuas de vanadio (a  $40^\circ\text{C}$ ).

La utilización de agentes estabilizantes, tales como sales inorgánicas, tensioactivos u otras moléculas orgánicas (US 6,143,443, US 6,562,514 y US 7,078,123) han dado lugar a un aumento de la capacidad energética de la batería. Esto se observa como consecuencia del papel de la especie añadida como inhibidor de la precipitación (también observado utilizando iones cloruro como aditivo, Advanced Energy Materials, Vol. 1, 394-400, 2011).

Los documentos US 6,620,547 B1, WO 9842037A1, US 2011045351 A1 y WO 9842037 A1 muestran ejemplos que ilustran la utilización de polímeros para construir componentes de dispositivos de almacenamiento de energía que incluyen electrodos, membranas o electrolitos.

El documento US2012/107661 da a conocer una batería redox de flujo que incluye un electrolito de electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo, cada uno de los cuales incluye un complejo de coordinación de ligando con metal, en el que el metal de complejo de coordinación de ligando con metal del electrolito de electrodo positivo es diferente del metal de un complejo de coordinación de ligando con metal del electrolito de electrodo negativo.

El documento US2012/077079 da a conocer un sistema de baterías redox de flujo que tienen una solución de soporte que contiene iones  $\text{Cl}^-$  que, cuando se mezcla con  $\text{SO}_4^{2-}$ , puede proporcionar una mayor densidad de energía y una mayor estabilidad y solubilidad de una o más de las especies iónicas en el catolito y/o anolito.

El documento WO 89/05526 da a conocer una batería redox continua de vanadio que tiene un catolito y un anolito, un electrodo positivo de carbono y un electrodo negativo de carbono y que incluye iones potenciadores de la estabilización/cinética en el catolito e iones que inhiben el hidrógeno en el anolito.

En vista del estado de la técnica, la introducción de aditivos con el objetivo de mejorar el rendimiento de la batería redox de flujo con moléculas con un alto peso molecular, tales como polímeros, no sería una estrategia recomendada debido a:

- i) El aditivo podría causar un incremento de la viscosidad del electrolito, lo cual es un efecto indeseado, ya que conduciría a pérdidas energéticas debido a la mayor energía requerida para bombear el electrolito.
- ii) La formación de aductos de alto peso molecular como consecuencia de las interacciones entre las especies electroactivas y los grupos funcionales del polímero. Se podría observar procesos de precipitación debido a la gravedad.

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente las formulaciones de electrolito para baterías de flujo usando aditivos poliméricos, tal como se describen en el presente documento, permitan tener baterías de flujo con dos efectos simultáneos:

- El electrolito mantiene su estabilidad en un rango mayor de temperaturas.
- La capacidad energética de la batería de flujo aumentó un 10-70% en comparación con un electrolito estándar con la misma concentración de especies redox activas

5 Ninguno de los documentos previos describía formulaciones de electrolito que permiten tener baterías de flujo presentando los efectos citados.

### **Breve descripción de las figuras**

- 10 La figura 1 representa las reacciones químicas en VRB (baterías redox de flujo continuo de vanadio).  
 La figura 2 representa la concentración de vanadio (V) en la fase líquida a 40°C con el tiempo usando como condiciones 3 mol dm<sup>-3</sup> de V(V) y 0,6% peso/volumen de polietilenoimina dendrítica (también conocida como dPEI).  
 La figura 3 representa el estudio voltamperométrico para el par redox V(V)/V(IV).  
 La figura 4 representa el comportamiento redox del dPEI en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usando un electrodo de fieltro de grafito.
- 15 La figura 5 representa los valores de capacidad energética para el electrolito estándar (línea de puntos inferior) y la que contiene aditivo (línea de puntos superior) en función del número de ciclos.  
 La figura 6 representa un análisis mediante voltamperometría cíclica en función de la cantidad de dPEI.  
 La figura 7 representa un análisis mediante voltamperometría cíclica poli(glicerol) dendrítico con un 50% funcionalizado con grupos amina.
- 20 La figura 8 representa un análisis mediante voltamperometría cíclica para el par redox Fe(III)/Fe (II).  
 La figura 9 representa el comportamiento en un sistema no acuoso: un disolvente orgánico (acetonitrilo).  
 La figura 10 representa el rendimiento de una batería utilizando un electrolito con aditivo y una concentración de vanadio de 1 mol dm<sup>-3</sup>.  
 La figura 11 representa la evolución de la capacidad de la batería durante ciclos de carga/descarga para una celda piloto usando electrolito estándar 1 M y electrolito 1 M que contiene aditivo.
- 25 La figura 12 representa el rendimiento de una batería con un electrolito que es vanadio 3 mol dm<sup>-3</sup>.

### **Descripción de la invención**

30 La presente invención se refiere a un electrolito estabilizado para utilizar en baterías de flujo que comprende un aditivo o una mezcla de los mismos. Aun cuando dicho electrolito es preferiblemente una solución acuosa de electrolito estabilizado, también se pueden utilizar sistemas no acuosos, tales como líquidos iónicos o disolventes orgánicos.

35 El término "aditivo" es entendido en la presente invención como un polímero ramificado, un polímero hiper-ramificado, un dendrímero, un dendrón o una mezcla de los mismos, que, cuando se añade a una solución líquida de una o más especies electroactivas, conduce a una batería redox de flujo con una mayor capacidad energética para una concentración determinada de las especies electroactivas mencionadas.

40 El aditivo específico se elige considerando si la solución será empleada como anolito o como catolito.

En la presente invención, como se ha indicado anteriormente, dicho aditivo es un polímero ramificado, un polímero hiper-ramificado, un dendrímero, un dendrón o una mezcla.

45 El término "polímero ramificado" es entendido en la presente invención como un compuesto químico o mezcla de compuestos construidos mediante la repetición de unidades estructurales en las que una cadena unida de forma covalente sustituye uno de los sustituyentes (un átomo de hidrogeno u otra subunidad de monómero). Una de las principales características de estas moléculas es su dispersión estadística de tamaño como resultado de su procedimiento de síntesis basado en la reacción de moléculas de monómero.

50 Los términos "polímero hiper-ramificado" o "dendrímero" son entendidos en la presente invención como moléculas que son especies ramificadas caracterizadas por una estructura perfectamente definida y simétrica mientras, a la vez que muestra un tamaño monodisperso y una estructura tridimensional casi perfecta. Consiste en tres componentes principales: núcleo, ramas y grupos en los extremos. Estas características son el resultado de un procedimiento sintético basado en la secuencia iterativa de etapas de reacción como una estrategia ascendente desde un núcleo de partida.

55 El término "dendrón" es entendido en la presente invención como moléculas que tienen las mismas características de un dendrímero de polímeros hiper-ramificados, siendo la única diferencia la estrategia sintética. En este caso, en lugar de aplicar un procedimiento de reacción a un núcleo inicial, se hace reaccionar una molécula con un único grupo químicamente dirigible (punto focal) siguiendo una serie de etapas repetitivas.

60 En una realización preferida, el aditivo de la presente invención se selecciona del grupo consistente en poli(etilenimina), poliamidoamina, polipropilenoimina, ciclotrifosfaceno, poliglicerol, tiosforilo, poli(acrilonitrilo), cis-1,4-polibutadieno, trans-1,4-polibutadieno, poli(1-buteno), tereftalato de polibutileno, policaprolactama, policarbonato,

65

poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen éter), poliéter éter cetona, polieterimida, polietileno, dicarbamato de polietileno hexametileno, óxido de polietileno, sulfuro de polietileno, tereftalato de polietileno, polihexametilen adipamida, poli(hexametilen sebacamida), poliimida, poliisobutileno, poli(p-metilestireno), polioximetileno, dicarbamato de polipentametilen hexametileno, poli(m-fenilenisoflamida), poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de p-fenileno), poli(p-fenileneretereftalamida), polipropileno, óxido de polipropileno, poliestireno, politetrafluoroetileno, poliuretano, cloruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, poli(vinilmetil éter).

En una realización más preferente, dicho aditivo (incluyendo los aditivos preferentes de la lista anterior) es un dendrímero o un polímero híper-ramificado. Más preferiblemente, dicho aditivo es una poli(etilen imina) dendrítica (también conocida como dPEI), aún más preferiblemente dicha poli(etilen imina) dendrítica tiene un peso molecular en el intervalo de 0,3 a 750 KDa. Preferiblemente, dicha poli(etilen imina) dendrítica, independientemente de su peso molecular, está presente en una concentración entre 0,001% y 30% en peso por volumen de electrolito.

En una realización preferente, la configuración de batería de flujo se selecciona de uno de los siguientes pares redox en el cátodo y en el ánodo:

**Cátodo:**  $V^{5+}/V^{4+}$ ,  $F_2/F^-$ ,  $O_2/O_2^-$ ,  $O_3/O_2$ ,  $Ag^{2+}/Ag^+$ ,  $Co^{3+}/Co^{2+}$ ,  $N_2O/N_2$ ,  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ,  $Au^+/Au$ ,  $Mn^{7+}/Mn^{4+}$ ,  $Ni^{4+}/Ni^{2+}$ ,  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ ,  $Pb^{4+}/Pb^{2+}$ ,  $Au^{3+}/Au^+$ ,  $Cl_2/Cl^-$ ,  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ ,  $Mn^{4+}/Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}/Cu^+$ ,  $Pu^{5+}/Pu^{4+}$ ,  $Br_2/Br^-$ ,  $I^{5+}/I^-$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ,  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$ ,  $Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$ ,  $U^{5+}/U^{4+}$ ,  $Ag^{2+}/Ag^+$ ,  $V^{4+}/V^{3+}$ ,  $Ru^{3+}/Ru^{2+}$ ,  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$ ,  $Cl_2/Cl^-$ ,  $I_2/I^-$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

**Ánodo:**  $V^{3+}/V^{2+}$ ,  $Np^{4+}/Np^{3+}$ ,  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}/Sr$ ,  $Ba^{2+}/Ba$ ,  $Ce^{3+}/Ce$ ,  $Zn^{2+}/Zn$ ,  $As^{5+}/As^{3+}$ ,  $U^{4+}/U^{3+}$ ,  $Sb^{5+}/Sb^{3+}$ ,  $S^{4+}/S^{2+}$ ,  $Ti^{4+}/Ti^{2+}$ ,  $In^{3+}/In^{2+}$ ,  $Ni^{4+}/Ni^{2+}$ ,  $S/S^{2-}$ ,  $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ ,  $In^{2+}/In^+$ ,  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ ,  $Eu^{3+}/Eu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}/Pb$ ,  $Tl^+/Tl$ ,  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ ,  $Na^+/Na$ ,  $Li^+/Li$ ,  $K^+/K$ ,  $Mg^+/Mg$ ,  $Mg^{2+}/Mg$ ,  $Ca^+/Ca$ ,  $Ca^{2+}/Ca$ ,  $Sr^+/Sr$ ,  $Be^{2+}/Be$ .

En otra realización preferente, la concentración de los pares redox está entre 0,02 y 100 mol dm<sup>-3</sup>.

En una realización más preferente, los pares redox son V(V)/V(IV) y V(III)/(II) o Fe(III)/Fe(II) en el cátodo y el ánodo respectivamente. Más preferiblemente, la concentración de los pares redox V(V)/V(IV) y V(III)/(II) o Fe(III)/Fe(II) se encuentra entre 0,001 y 10 mol dm<sup>-3</sup>.

Cuando se utiliza un disolvente orgánico en un sistema no acuoso, éste es preferiblemente un disolvente orgánico polar, más preferiblemente, un disolvente orgánico polar que incluye, pero sin limitarse a los siguientes, acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano (THF), ácido acético, acetil acetona, 2-aminoetanol, anilina, anisol, benceno, benzonitrilo, bencil alcohol, 1-butanol, 2-butanol, *i*-butanol, 2-butanona, *t*-butil alcohol, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, ciclohexanol, ciclohexanona, di-*n*-butilftalato, 1,1-dicloroetano, dicloroetano, dietilamina, dietilenglicol, diglima, dimetoxietano (glima), N,N-dimetilanilina, dimetilformamida (DMF), dimetilftalato dimetilsulfóxido (DMSO), dioxano, etanol, éter, acetato de etilo, acetoacetato de etilo, benzoato de etilo, etilenglicol, heptano, hexano, metanol, acetato de metilo, metil *t*-butil éter (MTBE), cloruro de metileno, 1-octanol, pentano, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-pentanona, 3-pentanona, 1-propanol, 2-propanol, piridina, tolueno y *p*-xileno, siendo el acetonitrilo el disolvente más preferente.

Cuando se utiliza un líquido iónico en un sistema no acuoso, éste es preferiblemente una sal inorgánica formada combinando cationes que incluyen, pero sin limitarse a los siguientes, cationes amonio, imidazolio, piperidinio, pirrolidinio y sulfonio, con aniones que incluyen, pero sin limitarse a los siguientes, dietil fosfato, bromuro, yoduro, cloruro, metilsulfato, dodecibencenosulfonato, (trimetilpentil)fosfinato, dicianamida, decanoato, triflato, bis(trifluorometilsulfonil)imida, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato, perfluorobutanosulfonato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, sulfato, sulfonato, fosfato, tiocianato, dicianamida, acetato, trifluoroacetato, nitrato, tetracloroferrato, tetratiocianocobaltato y metilcarbonato.

La presente invención se refiere también una batería de flujo que comprende un electrolito estabilizado tal como se describe en diferentes realizaciones de la presente invención.

Los siguientes ejemplos se muestran únicamente con propósitos ilustrativos y no pretenden, de ningún modo, limitar el alcance de la presente invención.

### **Ejemplos**

La introducción de aditivos poliméricos en la formulación de un electrolito VRB protege las especies de vanadio de la precipitación. Dicho efecto se estudió en el caso de un electrolito que contenía dPEI.

La Figura 2 muestra la evolución de la concentración de vanadio a 40°C partiendo de una solución de V(V) 3 mol dm<sup>-3</sup> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 mol dm<sup>-3</sup> y 0,6% peso/volumen de dPEI. Tras 720 horas, la concentración de las especies activas redox mantiene un valor de 2,7-2,8 mol dm<sup>-3</sup> que corresponde a un incremento del 40% con respecto a la concentración máxima de vanadio obtenida usando un electrolito estándar (sin aditivo). Se pueden conseguir soluciones supersaturadas con concentraciones de hasta 6 mol dm<sup>-3</sup> y se estabilizan a 60°C durante unas 10 horas.

En el caso de aditivos orgánicos, no se observa precipitación de las especies electroactivas cuando la temperatura aumenta y el intervalo de estabilidad se encuentra entre  $-50^{\circ}\text{C}$  y  $300^{\circ}\text{C}$ .

5 La actividad de los aditivos de dPEI se monitorizó mediante voltamperometría cíclica y se comparó con un aditivo estándar que contiene una concentración similar de especies electroactivas ( $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) (Figura 3). La transformación de V(IV) en V(V) se observa en máximo del pico observado para densidades de corriente positivas, mientras que el proceso opuesto (reducción de V(V)) se observa a densidades de corriente negativas.

10 Debe indicarse que para electrolitos acuosos el potencial se expresa frente a un electrodo de referencia  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  (sat), colocado dentro de un capilar de Luggin, y se utilizó un hilo de platino como contraelectrodo. Para cada experimento se utilizó un volumen de 30 ml de electrolito desgasificado.

15 El voltamograma mostrado en la Figura 3 se registró usando un electrodo de fieltro de grafito y una disolución electrolítica  $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{VOSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3 \text{ mol dm}^{-3}$  (formulación estándar, negro) y un electrolito similar que contenía un 0,6 % peso/volumen de dPEI (rojo). Atendiendo a las densidades de corriente, se observa un gran aumento cuando el electrolito contiene el aditivo polimérico. Para ser más exactos, se experimenta un aumento del 70% para el proceso de oxidación y un 40% de mayor densidad de corriente en el proceso de reducción. Esta observación era completamente inesperada ya que se añadió una concentración similar de las especies activas redox en ambas mediciones. Vale la pena señalar que se observaron los incrementos de la densidad de corriente independientemente de la naturaleza del electrodo carbonáceo (con o sin cocatalizadores) en intervalos que se encuentran entre 10-100%.

25 Dicho efecto en la densidad de corriente no se puede atribuir a una actividad simplemente redox del propio aditivo polimérico. De hecho, se monitorizó el comportamiento de una solución al 4% peso/volumen de dPEI en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3 \text{ mol dm}^{-3}$  sin ninguna especie activa redox mediante voltamperometría cíclica mostrando que, aunque la molécula orgánica se puede oxidar a un potencial alrededor de 0,95 V, la reversibilidad de este proceso es pobre y su densidad de corriente relacionada es extremadamente pequeña (Figura 4). En consecuencia, la actividad redox del aditivo por sí misma puede considerarse como despreciable.

### 30 Rendimiento de la batería con aditivos (dPEI)

Se estudió una formulación de electrolito que consistía en  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{VOSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3 \text{ mol dm}^{-3}$  usando un prototipo de batería redox de flujo a escala piloto equipada con electrodos de fieltro de grafito en contacto eléctrico con placas conductoras moldeadas en grafito, las cuales tenían una capa rociada de una mezcla de metales conductores como colector de corriente. Las dos semiceldas se separaron por una membrana y el electrolito se bombeó desde los depósitos a las celdas usando una bomba peristáltica de dos cabezas.

#### *Rendimiento de la batería usando un electrolito con aditivo y una concentración de vanadio de $1 \text{ mol dm}^{-3}$*

40 El rendimiento de la batería se estudió para un electrolito que contenía un 0,6 % peso/volumen de dPEI en el electrolito. En la Figura 5, se calcula la capacidad energética de VRB con respecto al número de ciclos. La serie de datos en negro representa los resultados para el electrolito estándar y los puntos rojos están relacionados con el electrolito que contiene dPEI.

45 Sorprendentemente, para un volumen y concentración fijados de solución de vanadio ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), la utilización de dPEI (0,6% peso por volumen) conduce a semiciclos más largos. Este comportamiento se traduce en una muchísima mayor capacidad energética calculada ( $\text{W h dm}^{-3}$ ) en presencia de dPEI, alrededor de un 50% comparado con un electrolito estándar.

50 La Figura 10 presenta un ciclo de carga y descarga utilizando una densidad de corriente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  medida en una batería de flujo piloto de vanadio con un flujo de electrolito de  $0,01 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  (usando electrolito estándar o que contiene aditivo). Para ambos electrolitos el potencial de trabajo de la celda no se ve alterado, lo que indica que las reacciones que ocurren en la batería no se ven alteradas. De forma similar, el cálculo de los valores de eficiencia revelaron un comportamiento similar en ambos casos: eficiencia de voltaje = 85%, eficiencia Coulómbica = 98% y eficiencia energética = 83 %.

55 Se monitorizó la evolución de la capacidad de la batería durante los ciclos de carga y descarga de la celda piloto bajo las condiciones mencionadas (ver figura 11). La figura muestra claramente que el efecto positivo de la adición de 0,6% de dPEI se mantiene durante más de 35 ciclos y, por tanto, demostrando una buena ciclabilidad para la batería.

#### *Rendimiento de una batería con un electrolito que es $3 \text{ mol dm}^{-3}$ en vanadio.*

65 La Figura 12 presenta cinco ciclos de carga y descarga con una densidad de corriente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  medida en una batería de flujo piloto de vanadio con un flujo de electrolito de  $0,01 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  (usando un electrolito estándar o uno que contiene aditivo). En este caso, se incrementó la concentración de vanadio hasta  $3 \text{ mol dm}^{-3}$ . Entre el ciclado no

se observa una modificación de las características (voltaje o tiempo) para los procesos de carga y descarga. Dicho comportamiento puso de manifiesto una buena ciclabilidad del sistema.

Tabla 1

<b>Electrolito</b>	<b>CE</b> (Eficiencia Coulómbica) (%)	<b>VE</b> (Eficiencia voltaje) (%)	<b>EE</b> (Eficiencia energética) (%)	<b>Capacidad (W h dm<sup>-3</sup>)</b>
Estándar	<b>96</b>	<b>87</b>	<b>85</b>	<b>27.6</b>
dPEI 0,6 %	<b>98</b>	<b>79</b>	<b>77</b>	<b>40.1</b>

Esta tabla presenta las características de la batería para un ciclo determinado. A pesar de que existe una disminución no esperada de la VE y EE con el electrolito que contiene dPEI, la cantidad de energía que puede ser extraída de la batería en cada ciclo, que permite al dispositivo llevar a cabo una tarea determinada, aumenta un 60% de 27,6 Wh dm<sup>-3</sup> a 40,1 Wh dm<sup>-3</sup>. Dichos valores de capacidad se encuentran por encima del estado de la técnica actual en baterías redox de flujo de vanadio. Ésta es una ventaja importante, ya que la capacidad de almacenamiento de la batería redox de flujo determina la capacidad de los dispositivos para llevar a cabo una tarea determinada.

#### Análisis mediante voltamperometría cíclica en función de la cantidad de dPEI:

De acuerdo con la Figura 6, independientemente de la cantidad específica de dPEI, las reacciones en el cátodo muestran un aumento en la densidad de corriente, el cual se relaciona con una batería con una mayor densidad de potencia. Adicionalmente, tras la incorporación del aditivo, se consigue una mejora de la reversibilidad de las reacciones conduciendo a una batería con una mayor capacidad energética y potencialmente una mejor eficiencia.

#### Análisis mediante voltamperometría cíclica con poliglicerol dendrítico con un 50% de funcionalización con amina.

La Figura 7 muestra que la introducción en la formulación de electrolito estándar (1 mol dm<sup>-3</sup> en vanadio) de un 0,6% (peso por volumen) del poliglicerol dendrítico aditivo con un 50% de funcionalización con amina conduce a un aumento de la densidad de corriente y una mejora de la reversibilidad de los procesos. De forma similar al caso de dPEI como aditivo, dicha observación tendrá un impacto positivo sobre el rendimiento de la batería con una mejor densidad de potencia, capacidad energética y eficiencia.

#### Voltamperometría cíclica del par redox: Fe(III)/Fe (II)

Los análisis mediante voltamperometría cíclica llevados a cabo en este caso (Figura 8) se basaron en una formulación de electrolito estándar 0,5 mol dm<sup>-3</sup> de Fe(acac)<sub>3</sub> en una solución acuosa 3 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De forma similar a los análisis previos, el electrodo de trabajo fue un fieltro de grafito. En este caso la reacción observada a densidades de corriente positivas corresponde a la oxidación de Fe(II) en Fe(III) mientras que la reacción opuesta se observa a densidades de corriente negativas.

Comparativamente al caso de las soluciones de vanadio, comparando la formulación estándar con otra que contiene 0,6% (peso por volumen) de dPEI, se pone de manifiesto un aumento de la densidad de corriente y una mejor reversibilidad del proceso mediante voltamperometría. Estos resultados se traducen en una batería con mayor densidad de potencia, capacidad energética y, en último término, mejor eficiencia.

#### Comportamiento en sistemas no acuosos: disolvente orgánico (acetonitrilo)

En este caso, la composición del electrolito estándar fue 0,1 mol dm<sup>-3</sup> de V(acac)<sub>3</sub> como especie activa redox, 1 mol dm<sup>-3</sup> de un líquido iónico basado en imidazolio como electrolito soporte y acetonitrilo como disolvente. El electrodo de trabajo fue un fieltro de grafito y el electrodo de referencia Ag/AgNO<sub>3</sub> (0,01 mol dm<sup>-3</sup>) tetrafluoroborato tetraetilamonio (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) en acetonitrilo.

De nuevo, la introducción de dPEI (0,6% peso por volumen) conduce a una mayor densidad de corriente y una mejora de la reversibilidad del proceso (ver Figura 9). Estas observaciones permiten tener una batería con mayor densidad de potencia, capacidad energética y, en último término, mejor eficiencia.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Electrolito estabilizado para su uso en baterías de flujo que comprenden un aditivo que consiste en un polímero ramificado, un polímero hiper-ramificado, un dendrímero, un dendrón o una mezcla de los mismos.
- 5 2.- Electrolito estabilizado, según la reivindicación 1, en el que la configuración de la batería se selecciona entre una de las siguientes:
- 10 Cátodo:  $V^{5+}/V^{4+}$ ,  $F_2/F^-$ ,  $O_2/O_2^-$ ,  $O_3/O_2$ ,  $Ag^{2+}/Ag^+$ ,  $Co^{3+}/Co^{2+}$ ,  $N_2O/N_2$ ,  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ,  $Au^+/Au$ ,  $Mn^{7+}/Mn^{4+}$ ,  $Ni^{4+}/Ni^{2+}$ ,  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ ,  $Pb^{4+}/Pb^{2+}$ ,  $Au^{3+}/Au^+$ ,  $Cl_2/Cl^-$ ,  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ ,  $Mn^{4+}/Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}/Cu^+$ ,  $Pu^{5+}/Pu^{4+}$ ,  $Br_2/Br^-$ ,  $I^{5+}/I^-$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ,  $Pu^{4+}/Pu^{3+}$ ,  $Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$ ,  $U^{5+}/U^{4+}$ ,  $Ag^{2+}/Ag^+$ ,  $V^{4+}/V^{3+}$ ,  $Ru^{3+}/Ru^{2+}$ ,  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$ ,  $Cl_2/Cl^-$ ,  $I_2/I^-$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .
- 15 Ánodo:  $V^{3+}/V^{2+}$ ,  $Np^{4+}/Np^{3+}$ ,  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}/Sr$ ,  $Ba^{2+}/Ba$ ,  $Ce^{3+}/Ce$ ,  $Zn^{2+}/Zn$ ,  $As^{5+}/As^{3+}$ ,  $U^{4+}/U^{3+}$ ,  $Sb^{5+}/Sb^{3+}$ ,  $S^{4+}/S^{2+}$ ,  $Ti^{4+}/Ti^{2+}$ ,  $In^{3+}/In^{2+}$ ,  $Ni^{4+}/Ni^{2+}$ ,  $S/S^{2-}$ ,  $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ ,  $In^{2+}/In^+$ ,  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ ,  $Eu^{3+}/Eu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}/Pb$ ,  $Tl^+/Tl$ ,  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ ,  $Na^+/Na$ ,  $Li^+/Li$ ,  $K^+/K$ ,  $Mg^+/Mg$ ,  $Mg^{2+}/Mg$ ,  $Ca^+/Ca$ ,  $Ca^{2+}/Ca$ ,  $Sr^+/Sr$ ,  $Be^{2+}/Be$ .
- 3.- Electrolito estabilizado, según la reivindicación 2, en el que la concentración de los pares redox se encuentra entre 0,02 y 100 mol dm<sup>-3</sup>.
- 20 4.- Electrolito estabilizado, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los pares redox son V(V)/V(IV) y V(III)/V(II) o Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> en el cátodo y el ánodo, respectivamente.
- 5.- Electrolito estabilizado, según la reivindicación 4, en el que la concentración de los pares redox V(V)/V(IV) y V(III)/V(II) se encuentra entre 0,001 y 10 mol dm<sup>-3</sup>.
- 25 6.- Electrolito estabilizado, según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, en el que el aditivo se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenimina), poliamidoamina, polipropilenimina, dendrímeros de ciclotrifosfaceno, poliglicerol, dendrímeros de tiofosforilo, poliacrilonitrilo, cis-1,4-polibutadieno, trans-1,4-polibutadieno, poli(1-buteno), tereftalato de polibutileno, policaprolactama, policarbonato, poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno éter), poliéter éter cetona, polieterimida, polietileno, dicarbamato de polietileno hexametileno, óxido de polietileno, sulfuro de polietileno, tereftalato de polietileno, polihexametilen adipamida, poli(hexametilen sebacamida), poliimida, poliisobutileno, poli(p-metilestireno), polioximetileno, dicarbamato de polipentametilen hexametileno, poli(m-fenilenisoflamida), poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de p-fenileno), poli(p-fenileneretreflamida), polipropileno, óxido de polipropileno, poliestireno, politetrafluoroetileno, poliuretano, cloruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, poli(vinilmetil éter).
- 30 7.- Electrolito estabilizado, según la reivindicación 6, en el que dicho aditivo es un dendrímero.
- 8.- Electrolito estabilizado, según la reivindicación 7, en el que dicho dendrímero es una poli(etilenimina) dendrítica.
- 40 9.- Electrolito estabilizado, según la reivindicación 8, en el que dicha poli(etilenimina) dendrítica tiene un peso molecular que varía de 0,3 y 750 kDa.
- 10.- Electrolito estabilizado, según la reivindicación 8 ó 9, en el que dicha poli(etilenimina) dendrítica está presente en una concentración entre 0,001% y 30% en peso por volumen de electrolito.
- 45 11.- Electrolito estabilizado, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el electrolito es un disolvente orgánico polar.
- 12.- Electrolito estabilizado, según la reivindicación 11, en el que dicho disolvente orgánico polar incluye acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano (THF), ácido acético, acetil acetona, 2-aminoetanol, anilina, anisol, benceno, benzonitrilo, bencil alcohol, 1-butanol, 2-butanol, *i*-butanol, 2-butanona, *t*-butil alcohol, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, ciclohexanol, ciclohexanona, di-*n*-butilftalato, 1,1-dicloroetano, dicloroetano, dietilamina, dietilenglicol, diglima, dimetoxietano (glima), N,N-dimetilanilina, dimetilformamida (DMF), dimetilftalato dimetilsulfóxido (DMSO), dioxano, etanol, éter, acetato de etilo, acetoacetato de etilo, benzoato de etilo, etilenglicol, heptano, hexano, metanol, acetato de metilo, metil *t*-butil éter (MTBE), cloruro de metileno, 1-octanol, pentano, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-pentanona, 3-pentanona, 1-propanol, 2-propanol, piridina, tolueno y *p*-xileno
- 55 13.- Electrolito estabilizado, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el electrolito es un líquido iónico.
- 60 14.- Electrolito estabilizado, según la reivindicación 13, en el que dicho líquido iónico es una sal inorgánica formada combinando cationes que incluyen cationes amonio, imidazolío, piperidinío, pirrolidinío y sulfonio, con aniones que incluyen dietil fosfato, bromuro, yoduro, cloruro, metilsulfato, dodecibencenosulfonato, (trimetilpentil)fosfinato, dicianamida, decanoato, triflato, bis(trifluorometilsulfonil)imida, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato,
- 65

perfluorobutanosulfonato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, sulfato, sulfonato, fosfato, tiocianato, dicianamida, acetato, trifluoroacetato, nitrato, tetracloroferrato, tetratiocianocobaltato y metilcarbonato.

15.- Batería de flujo que comprende un electrolito estabilizado, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

5



Figura 1

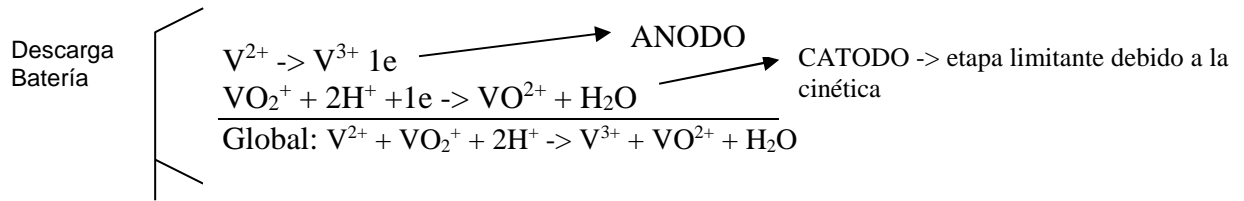


Figura 2

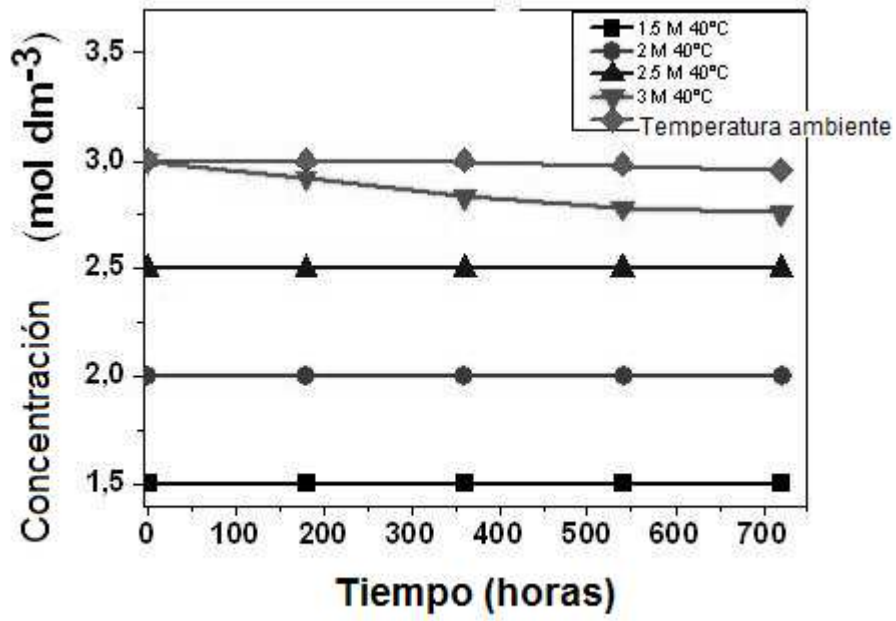


Figura 3

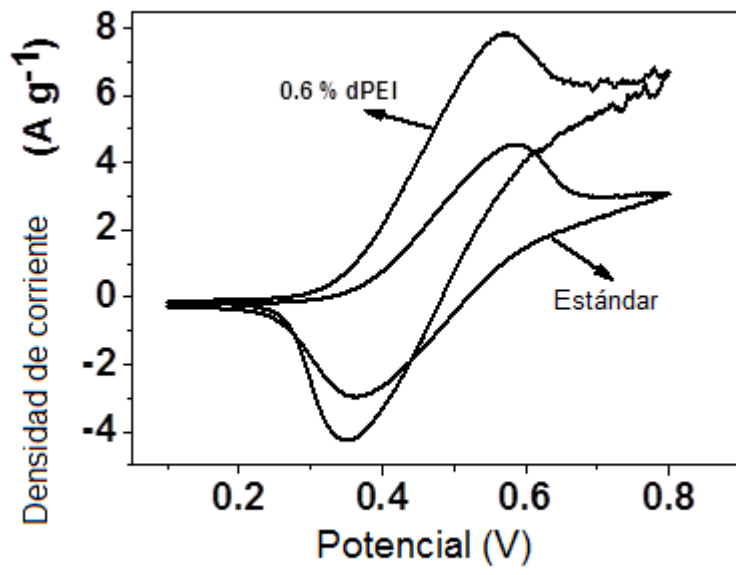


Figura 4

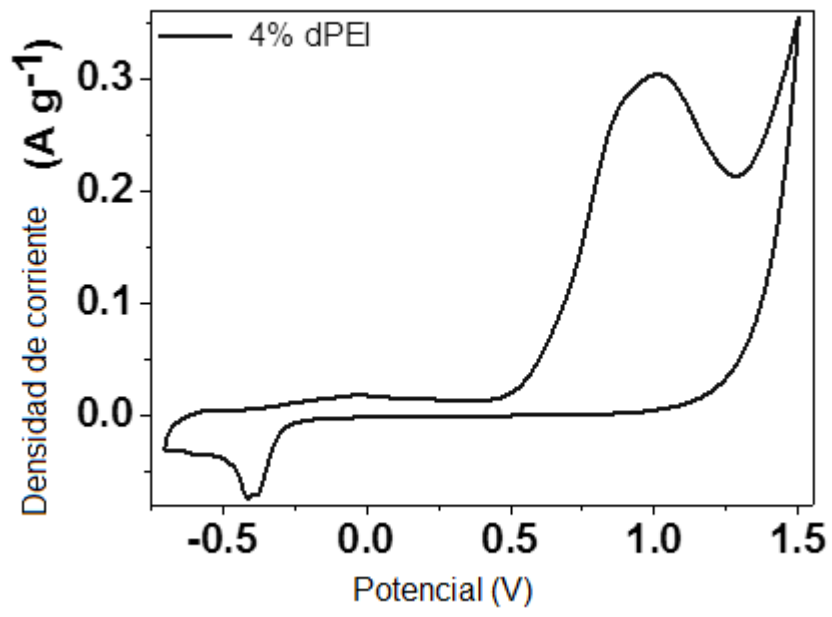


Figura 5

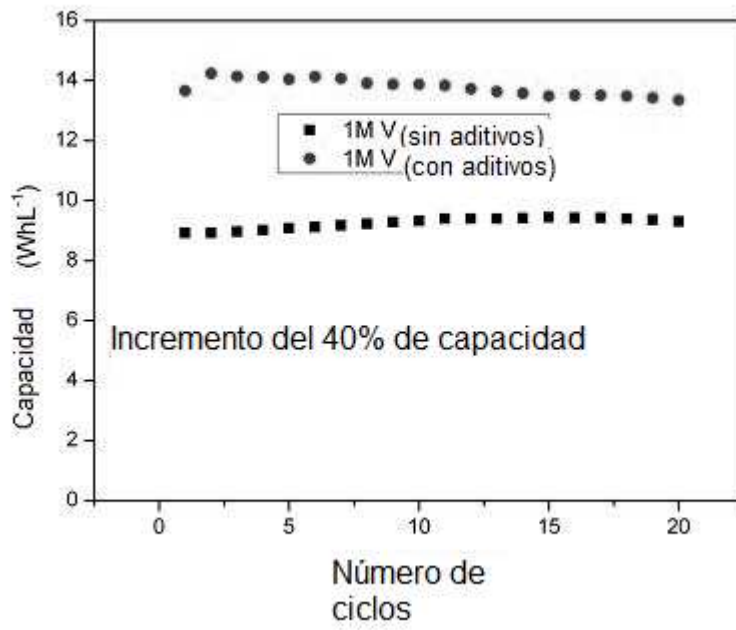


Figura 6

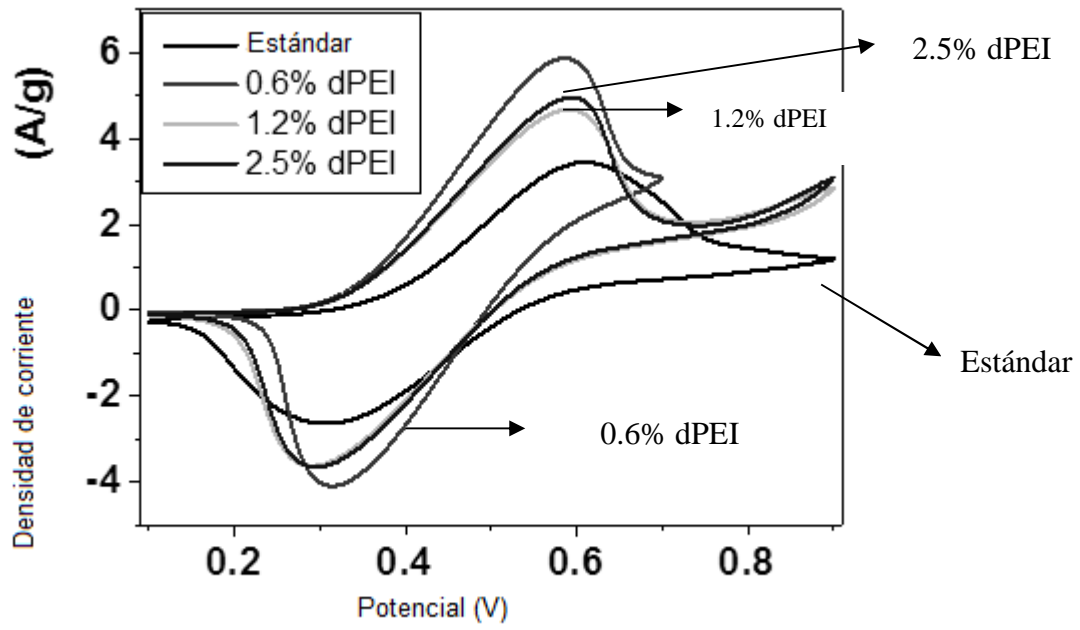


Figura 7

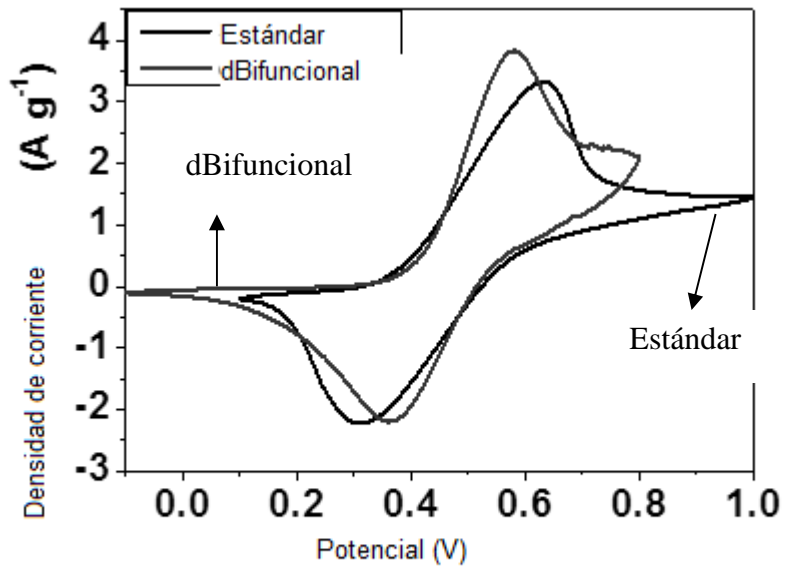


Figura 8

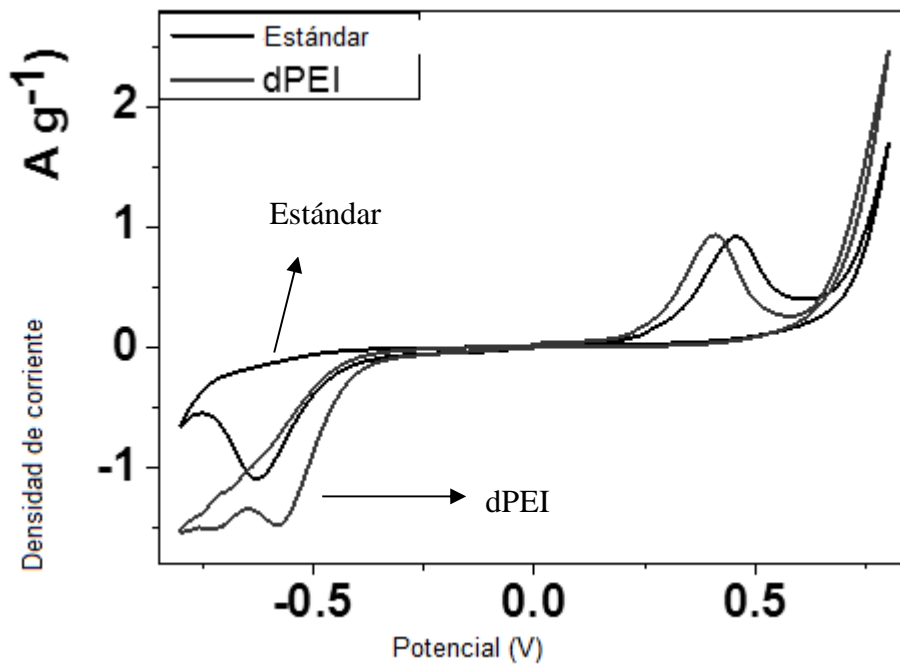




Figura 9

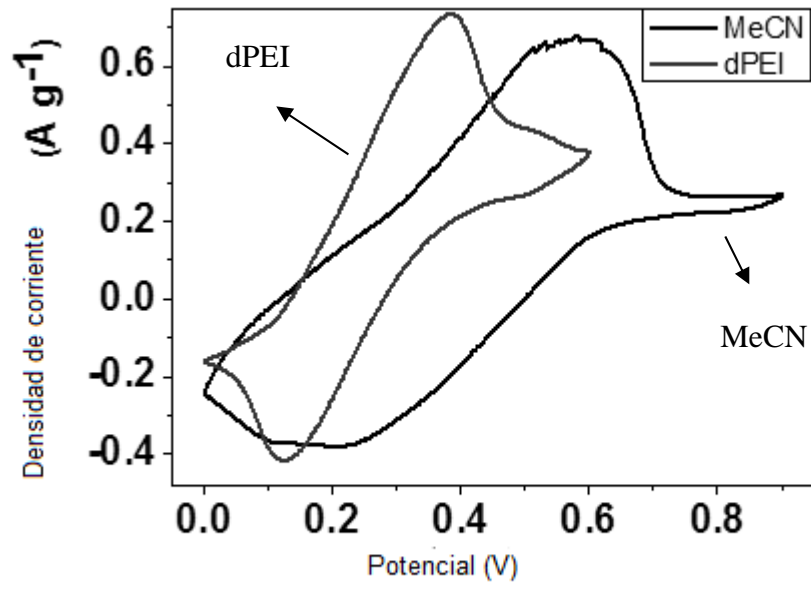


Figura 10

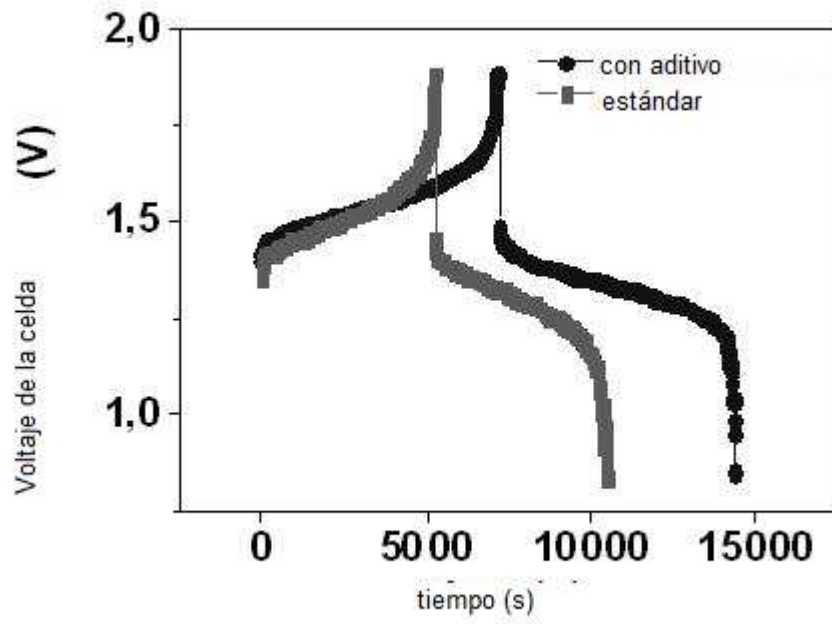


Figura 11

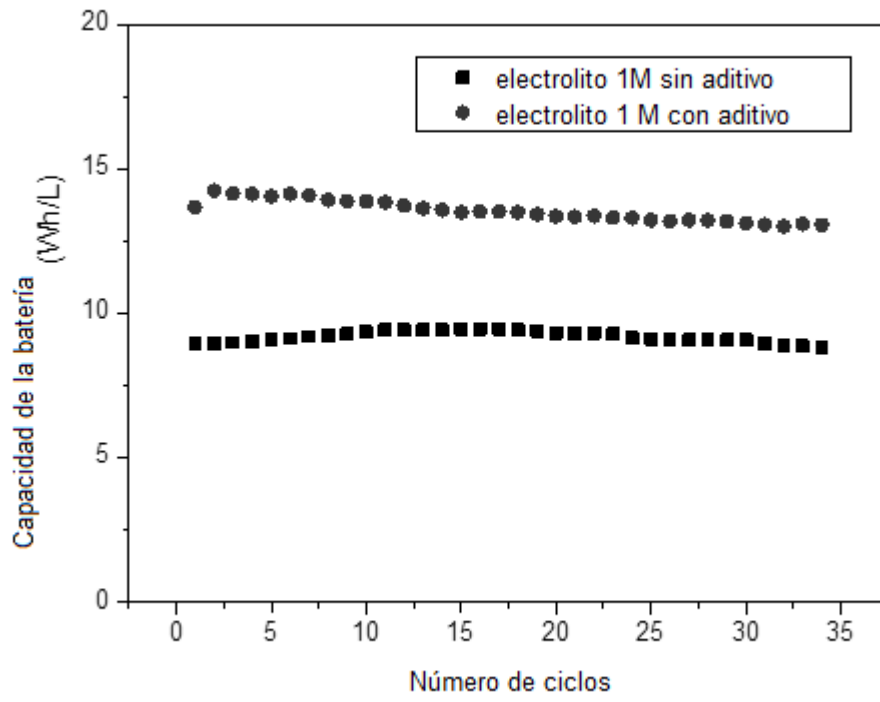


Figura 12

