

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 306**

51 Int. Cl.:

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2016 PCT/EP2016/001900**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2017 WO17084749**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2016 E 16801707 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3378115**

54 Título: **Batería de flujo híbrida para la acumulación de energía eléctrica y su uso**

30 Prioridad:

18.11.2015 DE 102015014828

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

05.05.2020

73 Titular/es:

**JENABATTERIES GMBH (100.0%)
Otto-Schott-Strasse 15
07745 Jena, DE**

72 Inventor/es:

**WINSBERG, JAN;
JANOSCHKA, TOBIAS;
SCHUBERT, ULRICH SIGMAR;
HÄUPLER, BERNHARD y
HAGER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 758 306 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

Batería de flujo híbrida para la acumulación de energía eléctrica y su uso

5 La invención se refiere a una batería de flujo redox, también denominada batería RFB (*redox flow battery*). Tales sistemas sirven para acumular energía eléctrica a base de reacciones redox electroquímicas. Una batería de flujo redox contiene dos cámaras de polaridad específica, separadas por una membrana (semiceldas), que en cada caso están llenas de un líquido y se alimentan mediante bombas desde uno o varios tanques independientes de cualquier tamaño. El respectivo líquido contiene agua, ácido inorgánico y/o disolvente orgánico en los que están disueltas las respectivas sustancias con actividad redox así como una sal inorgánica u orgánica (aditivo conductor). A este respecto, el aditivo conductor también puede presentar en sí mismo actividad redox. A través de la membrana pueden intercambiarse iones del aditivo conductor entre ambas cámaras, para garantizar la neutralidad de carga dentro del respectivo líquido en cada estado de carga. El intercambio de las respectivas sustancias con actividad redox entre lasemiceldas se impide mediante la membrana.

15 Las celdas son adecuadas debido a su excelente escalabilidad en particular como acumuladores de energía estacionarios para diferentes requisitos de potencia y de capacidad. Así, por ejemplo, como sistemas de almacenamiento intermedio para energías renovables, tanto en el sector privado (por ejemplo, casas unifamiliares o multifamiliares) como en el industrial (por ejemplo, centrales de energía eólica y solar). Por consiguiente, tienen un gran potencial para garantizar la estabilidad de red eléctrica y para el abastecimiento de energía descentralizado. Pero también son concebibles aplicaciones móviles (coches eléctricos).

25 Las RFB existentes son acumuladores de energía electroquímica. Las sustancias necesarias para el ajuste de potencial en los electrodos son especies con actividad redox líquidas, disueltas o que aparecen también en forma de partículas, que durante la operación de carga o de descarga se transforman en un reactor electroquímico a su fase redox en cada caso distinta. Para ello se extraen las disoluciones de electrolito (católito, anólito) de un tanque y se bombean activamente a los electrodos. El espacio de ánodo y el de cátodo están separados en el reactor mediante una membrana semipermeable, que en la mayoría de los casos muestra una alta selectividad para protones. Mientras se bombea disolución de electrolito puede extraerse electricidad. La operación de carga es entonces simplemente la inversión de la operación. Con ello, la cantidad de energía, que puede acumularse en una RFB, es directamente proporcional al tamaño del tanque de reserva. Por el contrario, la potencia que puede extraerse es una función del tamaño del reactor electroquímico.

35 Las RFB tienen una técnica de sistema compleja, que corresponde aproximadamente a la de una pila de combustible. Los tamaños de construcción habituales de los reactores individuales se mueven en el intervalo de desde aproximadamente 2 hasta 50 kW. Los reactores pueden combinarse muy fácilmente de manera modular, igualmente el tamaño de tanque puede adaptarse prácticamente de manera arbitraria.

40 A este respecto, una importancia especial la tienen las RFB que trabajan con compuestos de vanadio como par redox a ambos lados (VRFB). Este sistema se describió por primera vez en 1986 (documento AU 575247 B) y representa momentáneamente el estándar técnico. Se han estudiado pares redox de bajo peso molecular, inorgánicos, adicionales, 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), cinc-cerio (P. Leung, C. Ponce-de-Leon, C. Low, F. Walsh: "Zinc deposition and dissolution in methanesulfonic acid onto a carbon composite electrode as the negative electrode reactions in a hybrid redox flow battery", *Electrochimica Acta* 56, 2011, 6536-6546), cinc-níquel (J. Cheng, L. Zang, Y. Yang, Y. Wen, G. Cao, X. Wang, "Preliminary study of a single flow zinc-nickel battery", *Electrochemistry Communications* 9, 2007, 2639-2642), 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 β -diketonates for all-uranium redox flow battery", *Electrochimica Acta* 48, 2002, 43-50), manganeso (F. Xue, Y. Wang, W. Hong Wang, X. Wang: "Investigation on 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 metal, que son tóxicos o contaminantes.

60 Además de estos sistemas a base de metal se conocen también baterías de flujo de metal-halógeno. La batería de flujo de cinc-bromo es un representante de esta clase (R. A. Putt, A. Attia, "Development of zinc bromide batteries for stationery energy storage," Gould, Inc., for Electric Power Research Institute, Project 635-2, EM-2497, 1982). En este caso se utiliza por un lado el par redox Zn(II)/Zn(0) y por otro lado el par redox Br₂/2Br⁻. Para impedir una salida del gas de Br₂ altamente tóxico, este tiene que mantenerse como partículas en el electrolito de manera laboriosa mediante reactivos de complejación a menudo caros. Esto provoca a su vez elevados costes de adquisición y no puede descartarse totalmente una salida duradera de gas de Br₂. Por consiguiente, al funcionamiento de este sistema van asociados fuertes preocupaciones de seguridad. En lugar del par redox bromo-bromuro puede usarse también alternativamente el par redox yodo-poliyoduro (B. Li, Z. Nie, M. Vijayakumar, G. Li, J. Liu, V. Sprenkle, W.

Wang: "Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery, Nature communications 6, 2015, 6303), que reduce el potencial de peligro en comparación con un cátodo de bromo-bromuro, pero aun así todavía mantiene las propiedades desventajosas de un cátodo a base de halógeno.

5 Compuestos redox puramente orgánicos apenas se han utilizado hasta la fecha en RFB. Así, se ha utilizado 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilo (TEMPO) de bajo peso molecular y N-metilftalimida en una 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., 2011, 14, A171-A173). En este caso solo pudieron conseguirse intensidades de corriente
10 extremadamente reducidas y pocos ciclos de carga-descarga.

Por lo demás, se describe una batería de flujo redox, que como sustancias con actividad redox utiliza compuestos de alto peso molecular (polímeros) y como separador una membrana semipermeable (por ejemplo, una membrana de exclusión por tamaño) (T. Janoschka, M. Hager, U. S. Schubert: "Redox-Flow-Zelle mit hochmolekularen Verbindungen als Redoxpaar und semipermeabler Membran zur Speicherung elektrischer Energie", documento WO 2014/026728 A1). Debido a la baja solubilidad de los polímeros en comparación con las sales inorgánicas, las RFB a base de polímero no alcanzan las capacidades de las RFB a base de sustancias con actividad redox de bajo peso molecular. Una RFB similar con compuestos de alto peso molecular como sustancias con actividad redox se conoce por el documento DE 10 2014 001 816 A1.

Además se describe un acumulador de energía, que está compuesto por un ánodo de cinc sólido y un cátodo de polianilina. La polianilina (PANI) es una macromolécula conjugada y se utiliza en este caso en forma de partículas (como suspensión) en un electrolito acuoso (Y. Zhao, S. Si, C. Liao: "A single flow zinc/polyaniline suspension rechargeable battery", J. Power Sources, 2013, 241, 449-453). Los polímeros conjugados no son adecuados como
25 sustancia con actividad redox en acumuladores de energía, dado que las reacciones redox de los mismos no transcurren con un potencial constante, sino que varían según el estado de carga del polímero. De esto resultan curvas de potencial muy inclinadas en función del estado de carga. Igualmente se mostraron en este caso solo 30 ciclos de carga/descarga, lo que implica una vida útil corta del sistema.

El documento US 2013/0266836 A1 describe RFB que contienen electrolitos no acuosos. Como componente con actividad redox puede utilizarse en el ánodo una sal de metal alcalino o de transición, cuyos iones con actividad redox están disueltos en el disolvente orgánico no acuoso. Como iones con actividad redox se mencionan iones de litio, de titanio, de cinc, de cromo, de manganeso, de hierro, de níquel y de cobre. En una forma de realización pueden utilizarse para el cátodo derivados de 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) o derivados de antraquinona (AQ) solubles en disolventes orgánicos no acuosos. La RFB descrita se caracteriza por una alta densidad de energía.

La invención se basa en el objetivo de crear una batería de flujo redox, que permita ahorros de costes y de esfuerzo en el campo de los componentes usados, en particular en el campo de las sustancias con actividad redox, y además presente una compatibilidad ambiental mejorada y una insensibilidad mejorada con respecto a influencias externas, en particular una insensibilidad mejorada con respecto al oxígeno atmosférico. Igualmente, la RFB debe caracterizarse por curvas de potencial planas en función del estado de carga. Por lo demás, la RFB debe ampliar la ventana de potencial útil en medios acuosos, debe estar reducido el volumen total de la RFB y la RFB debe presentar una eficiencia total aumentada.

Este objetivo se alcanza mediante la provisión de la batería de flujo híbrida descrita en la reivindicación 1.

El término "batería" se usa en el marco de esta descripción en su significado más amplio. A este respecto, puede tratarse de una celda electroquímica recargable individual o una combinación de varias celdas electroquímicas de este tipo.

Por batería de flujo híbrida, en el marco de esta descripción se entiende una batería de flujo redox, en la que un material con actividad redox no se encuentra en todos los estados redox en disolución, como dispersión o en forma líquida, sino que también aparece en forma sólida sobre un electrodo. A continuación, esta batería de flujo híbrida se denominará también batería de flujo redox.

En la figura 1 se representa un esquema de la batería de flujo redox según la invención. Se muestran dos cámaras de polaridad específica (en cada caso una para cátodo y ánodo (1, 2)), una membrana semipermeable (3), tubuladuras de alimentación (4) a las cámaras, tubuladuras de evacuación (5) desde las cámaras y conductores de corriente (6). En la representación no se representan las bombas y tanques necesarios. Es decir, la batería de flujo redox para la acumulación de energía mostrada en la figura 1 contiene una celda de reacción con dos cámaras de polaridad específica para cátodo y ánodo (1, 2), que pueden estar conectadas en cada caso con un almacenamiento de líquido (tanque) a través de bombas y que están separadas por una membrana semipermeable (3), que es impermeable para el par redox en el cátodo. Las cámaras (1, 2) están llenas en cada caso de componentes con actividad redox, que se encuentran en sustancia, disueltos o en forma sólida en agua o en agua y

en un disolvente orgánico, así como aditivos conductores disueltos en los mismos y aditivos auxiliares adicionales eventuales.

5 Según la invención, como componente con actividad redox se utiliza por un lado un ánodo a base de cinc y por otro lado un electrodo a base de piperidiniloxilo 2,2,6,6-tetrasustituido, tal como un cátodo a base de 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilo (TEMPO).

10 Se denominan colectores de corriente (6) todos los componentes, que posibilitan la transmisión de corriente eléctrica a los electrodos. En los electrodos (cátodo y ánodo), que se encuentran en contacto directo con el electrolito, tienen lugar las reacciones redox.

15 El propio electrolito está compuesto por un medio acuoso líquido, que contiene tanto las especies con actividad redox como sales orgánicas o inorgánicas (aditivos conductores). Adicionalmente pueden estar contenidos además aditivos auxiliares adicionales en el electrolito.

Como material de ánodo con actividad redox sirve cinc. Deben destacarse especialmente los diferentes estados de agregado, que puede adoptar el cinc dentro de la batería.

20 Durante la operación de carga se reducen los cationes de cinc(II) disueltos en el electrolito sobre la superficie de ánodo a cinc(0) elemental. Para ello tienen que captarse dos electrones. Es decir, el material activo cinc se encuentra en forma tanto disuelta como sólida en la batería. La figura 2 muestra la ecuación redox del cinc durante la operación de carga/descarga.

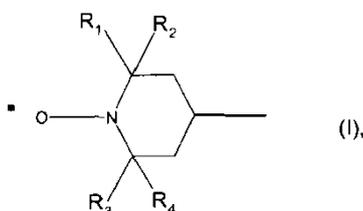
25 El ánodo sólido de cinc puede encontrarse de manera permanente como electrodo metálico o si no formarse también ya *in situ* durante la operación de carga de la batería sobre una superficie eléctricamente conductora dentro de la cámara, mediante la reducción de cationes cinc. Los cationes cinc puede actuar tanto principalmente como material activo, pero también de manera secundaria como aditivo conductor o como parte de una mezcla de aditivos conductores.

30 El cátodo, también denominado católito, se forma mediante la sustancia con actividad redox piperidiniloxilo 2,2,6,6-tetrasustituido. Un representante preferido de ello es 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilo (TEMPO). El piperidiniloxilo 2,2,6,6-tetrasustituido puede utilizarse tanto como compuesto de bajo peso molecular o como compuesto oligomérico como como parte de un compuesto de alto peso molecular, también denominado macromolécula. En este último, las unidades de piperidiniloxilo 2,2,6,6-tetrasustituido se encuentran en las cadenas laterales de una macromolécula. La propia macromolécula puede portar, además de las cadenas laterales que presentan unidades con actividad redox, adicionalmente todavía cadenas laterales adicionales, que mejoran, por ejemplo, la solubilidad en el electrolito. Además de la 2,2,6,6-tetrasustitución, la unidad de piperidiniloxilo puede estar además modificada mediante sustituyentes adicionales.

40 El cátodo puede contener las moléculas con las unidades de piperidiniloxilo 2,2,6,6-tetrasustituido tanto en forma disuelta como como dispersión en un electrolito acuoso u orgánico acuoso. Además, las moléculas con las unidades de piperidiniloxilo 2,2,6,6-tetrasustituido también pueden ser compuestos líquidos.

45 Las unidades de piperidiniloxilo 2,2,6,6-tetrasustituido durante la operación de carga se oxidan a unidades de N-oxoamonio y durante la descarga se reducen de nuevo a piperidiniloxilo. La figura 3 muestra la ecuación redox de TEMPO durante la operación de carga/descarga.

50 En la batería de flujo híbrida según la invención se usa un católito, que contiene un compuesto con al menos un resto de fórmula I en la molécula como componente con actividad redox



55 en la que la línea que parte de la posición 4 en la estructura de fórmula I representa un enlace covalente, que une la estructura de fórmula I con el resto de la molécula, y

R₁, R₂, R₃ y R₄ significan independientemente entre sí alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo.

Tal como se ha expuesto anteriormente, el resto de fórmula I puede formar parte de una molécula oligomérica o polimérica de bajo peso molecular.

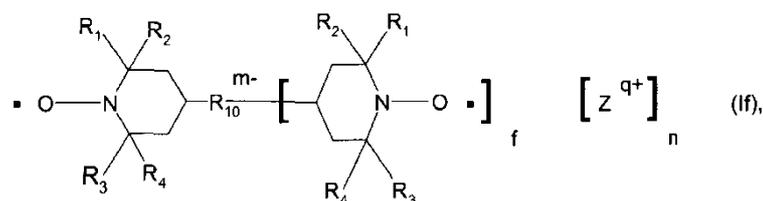
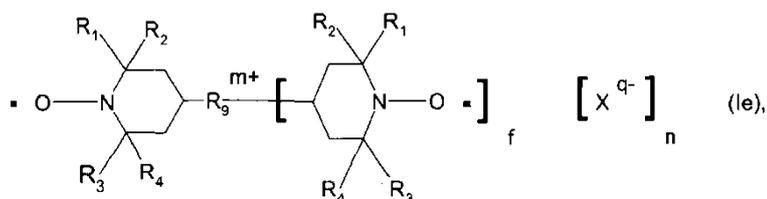
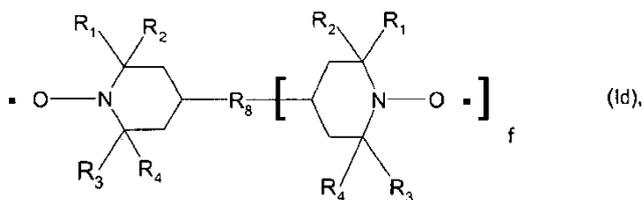
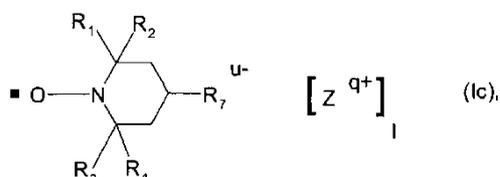
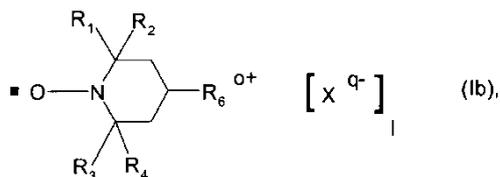
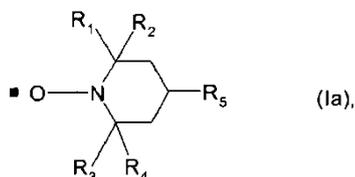
5 Por moléculas de bajo peso molecular, en el marco de esta descripción deben entenderse compuestos, que no presentan ninguna unidad estructural de repetición derivada de monómeros y que contienen al menos uno, preferiblemente de uno a seis, de manera especialmente preferible de uno a cuatro, en particular de uno a tres y de manera muy especialmente preferible uno o dos restos de fórmula I.

Por moléculas oligoméricas, en el marco de esta descripción deben entenderse compuestos, que presentan de dos a diez unidades estructurales de repetición derivadas de monómeros, que portan en cada caso un resto de fórmula I.

10 Por moléculas poliméricas, en el marco de esta descripción deben entenderse compuestos, que presentan más de diez, preferiblemente de once a quince unidades estructurales de repetición derivadas de monómeros, que portan en cada caso un resto de fórmula I.

15 En una forma de realización preferida de la invención, el católito contiene un componente con actividad redox con de uno a seis, preferiblemente de uno a cuatro, en particular de uno a tres y de manera muy especialmente preferible de uno a dos restos de fórmula I en la molécula.

20 En una forma de realización especialmente preferida de la invención, el católito contiene como componente con actividad redox un compuesto de fórmulas Ia, Ib, Ic, Id, Ie y/o If



en las que

R₁, R₂, R₃ y R₄ presentan el significado definido más arriba,

X significa un anión inorgánico u orgánico q-valente o una mezcla de tales aniones,

q es un número entero de desde 1 hasta 3,

o es un número entero de desde 1 hasta 4,

u es un número entero de desde 1 hasta 4,

R₈ es un grupo puente orgánico de di- a tetravalente,

R₅ es hidrógeno, alquilo, alcoxi, haloalquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterociclilo, halógeno, hidroxilo, amino, nitro o ciano, y

R₆ es un resto orgánico monovalente cargado o veces, preferiblemente una vez, positivamente, en particular un resto amonio cuaternario, un resto fosfonio cuaternario, un resto sulfonio terciario o un resto heterocíclico monovalente cargado o veces, preferiblemente una vez, positivamente,

R₉ es un resto orgánico de di- a tetravalente cargado m veces positivamente, en particular resto amonio cuaternario de di- a tetravalente, un resto fosfonio cuaternario de di- a tetravalente, un resto sulfonio terciario de di- a trivalente o un resto heterocíclico de di- a tetravalente cargado m veces positivamente,

R₇ es un resto monovalente cargado u veces, preferiblemente una vez, negativamente, en particular un resto carboxilo o ácido sulfónico o un resto heterocíclico monovalente cargado u veces, preferiblemente una vez, negativamente,

R₁₀ es un resto orgánico de di- a tetravalente cargado m veces negativamente, en particular un resto alqueno sustituido con uno o dos grupos carboxilo o ácido sulfónico, o un resto fenilo sustituido con uno o dos grupos carboxilo o ácido sulfónico o un resto heterocíclico divalente sustituido con uno o dos grupos carboxilo o ácido sulfónico,

Z significa un catión inorgánico u orgánico q-valente o una mezcla de tales cationes,

f es un número entero de desde 1 hasta 3,

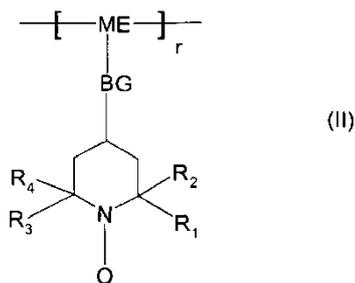
l es un número con el valor o/q o u/q,

m es un número entero de desde 1 hasta 4, y

n significa un número con el valor m/q.

Componentes adicionales con actividad redox utilizados según la invención son oligómeros o polímeros, que presentan una estructura principal, que contiene varias de las unidades con actividad redox definidas anteriormente de fórmula I.

Ejemplos de oligómeros o polímeros con varias unidades con actividad redox de fórmula I son oligómeros o polímeros que contienen las unidades estructurales de repetición de fórmula II



en la que

ES 2 758 306 T3

R₁, R₂, R₃ y R₄ presentan el significado definido más arriba,

ME es una unidad estructural de repetición derivada de un monómero polimerizable,

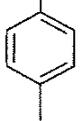
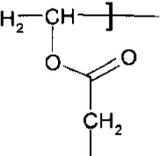
BG es un enlace covalente o un grupo puente, y

r es un número entero de desde 2 hasta 150, preferiblemente desde 2 hasta 80 y de manera muy especialmente preferible desde 8 hasta 40.

Las unidades de repetición ME y BG forman la estructura principal del oligómero o polímero, que contiene varias unidades de la unidad con actividad redox definida anteriormente de fórmula I.

Ejemplos de clases de sustancias, que pueden formar la estructura principal del oligómero o polímero, son polímeros derivados de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados o sus ésteres o amidas, tales como polimetacrilato, poliacrilato, polimetacrilamida o poliacrilamida, polímeros derivados de compuestos de arilo etilénicamente insaturados, tal como poliestireno, polímeros derivados de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados, tales como poli(acetato de vinilo) o poli(alcohol vinílico), polímeros derivados de olefinas u olefinas bi- o policíclicas, tales como polietileno, polipropileno o polinorborneno, poliimidias derivadas de diaminas y ácidos tetracarboxílicos formadores de imida, polímeros derivados de polímeros que aparecen de manera natural así como sus derivados modificados químicamente, tales como celulosa o éter de celulosa, así como poliuretanos, poli(vinil éter), poltiofenos, poliacetileno, polialquilenglicoles, poli-7-oxanorborneno, polisiloxanos, polietilenglicol y sus derivados, tal como sus éteres.

A continuación se exponen ejemplos de combinaciones de las unidades estructurales ME y de los grupos puente BG para algunas de las clases de sustancias mencionadas anteriormente. A este respecto, se trata de

polimetacrilato	BG = -COO-	ME = $\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} \right]$
poliacrilato	BG = -COO-	ME = $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \right]$
polimetacrilamida	BG = -CONH-	ME = $\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} \right]^5$
poliacrilamida	BG = -CONH-	ME = $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \right]$
poliestireno	BG = enlace C-C covalente o -CH ₂ - o -NH-	ME = $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \right]$ 
poli(acetato de vinilo)	BG = enlace C-C covalente	ME = $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \right]$ 
polietileno	BG = enlace C-C covalente	ME = $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \right]$
polipropileno	BG = enlace C-C covalente	ME = $\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} \right]$
poli(vinil éter)	BG = -O-	ME = $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \right]$

Clases de sustancias utilizadas de manera especialmente preferible, que forman la estructura principal del oligómero o polímero, son polimetacrilatos, poliácridatos, poliestireno y poli(vinil éter).

5 Las unidades con actividad redox de fórmula I están unidas covalentemente con la estructura principal polimérica.

Los polímeros que contienen componentes con actividad redox pueden encontrarse como polímeros lineales o si no se trata de polímeros de peine y de estrella, dendrímeros, polímeros conductores, polímeros anulares, policatenanos y polirrotaxanos.

10 Preferiblemente se utilizan polímeros de peine y de estrella, dendrímeros, polímeros conductores, polímeros anulares, policatenanos y polirrotaxanos. Estos tipos se caracterizan por una solubilidad aumentada y la viscosidad de las disoluciones obtenidas es por regla general menor que en el caso de los polímeros lineales correspondientes.

15 La solubilidad de los polímeros que contienen componentes con actividad redox utilizados según la invención puede mejorarse además mediante copolimerización o funcionalización, por ejemplo, con polietilenglicol, poli(ácido metacrílico), poli(ácido acrílico) o poli(sulfonato de estireno).

20 La producción de los componentes oligoméricos o poliméricos con actividad redox utilizados según la invención puede tener lugar con los procedimientos de polimerización habituales. Ejemplos de esto son la polimerización en sustancia, la polimerización en disolución o la polimerización en emulsión o en suspensión. El experto en la técnica conoce estos modos de proceder.

25 Un ejemplo de un componente con actividad redox oligomérico o polimérico utilizado preferiblemente es un oligómero o polímero derivado de TEMPO-metacrilato y/o de TEMPO-acrilato, en particular un cooligómero o copolímero derivado de TEMPO-metacrilato y/o de TEMPO-acrilato, que para mejorar la solubilidad se ha copolimerizado con [2-(metacrililoilo)etil]-amina o sales de amonio derivadas de la misma, tal como el cloruro de trimetilamonio, y/o con [2-(acrililoilo)etil]-amina o sales de amonio derivadas de la misma, tal como el cloruro de trimetilamonio.

30 Si uno de los restos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y/o R_5 significa alquilo, entonces el grupo alquilo puede estar tanto ramificado como no ramificado. Un grupo alquilo contiene normalmente de uno a veinte átomos de carbono, preferiblemente de uno a diez átomos de carbono. Ejemplos de grupos alquilo son: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, n-hexilo, n-heptilo, 2-etilhexilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo o eicosilo. Se prefieren especialmente grupos alquilo con de uno a seis átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden estar dado el caso sustituidos, por ejemplo, con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos éster carboxílico o éster de ácido sulfónico, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino o con átomos de halógeno.

40 Si el resto R_5 significa alcoxi, entonces el grupo alcoxi puede estar compuesto por una unidad de alquilo, que puede estar tanto ramificada como no ramificada. Un grupo alcoxi contiene normalmente de uno a veinte átomos de carbono, preferiblemente de uno a diez átomos de carbono. Ejemplos de grupos alcoxi son: metoxi, etoxi, isopropoxi, n-butoxi, *sec*-butoxi, *terc*-butoxi, pentiloxi, n-hexiloxi, n-heptiloxi, 2-etilhexiloxi, n-octiloxi, n-noniloxi, n-deciloxi, n-trideciloxi, n-tetradeciloxi, n-pentadeciloxi, n-hexadeciloxi, n-octadeciloxi o eicosiloxi. Se prefieren especialmente grupos alcoxi con de uno a seis átomos de carbono.

50 Si el resto R_5 significa haloalquilo, entonces el grupo haloalquilo puede estar tanto ramificado como no ramificado. Un grupo haloalquilo contiene normalmente de uno a veinte átomos de carbono, que a su vez están sustituidos independientemente entre sí con uno o varios átomos de halógeno, preferiblemente de uno a diez átomos de carbono. Ejemplos de átomos de halógeno son flúor, cloro, bromo o yodo. Se prefieren flúor y cloro. Ejemplos de grupos haloalquilo son: trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo, bromodifluorometilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 1,1-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 1,1,2,2-tetrafluoroetilo, 2-cloro-1,1,2-trifluoroetilo, pentafluoroetilo, 3-bromopropilo, 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropilo, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropilo, 3-bromo-2-metilpropilo, 4-bromobutilo, perfluoropentilo.

60 Si uno de los restos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y/o R_5 significa cicloalquilo, entonces el grupo cicloalquilo es normalmente un grupo cíclico, que contiene de tres a ocho, preferiblemente cinco, seis o siete átomos de carbono de anillo, que en cada caso pueden estar sustituidos independientemente entre sí. Ejemplos de sustituyentes son grupos alquilo o dos grupos alquilo, que junto con los átomos de carbono de anillo, a los que están unidos, pueden formar un anillo adicional. Ejemplos de grupos cicloalquilo son ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo. Los grupos cicloalquilo pueden estar dado el caso sustituidos, por ejemplo, con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos éster carboxílico o éster de ácido sulfónico, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino o con átomos de halógeno.

65

5 Si uno de los restos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y/o R_5 significa arilo, entonces el grupo arilo es normalmente un grupo aromático cíclico, que contiene de cinco a catorce átomos de carbono, que en cada caso pueden estar sustituidos independientemente entre sí. Ejemplos de sustituyentes son grupos alquilo o dos grupos alquilo, que conjuntamente con los átomos de carbono de anillo, a los que están unidos, pueden formar un anillo adicional. Ejemplos de grupos arilo son fenilo, bifenilo, antrilo o fenantolilo. Los grupos arilo pueden estar dado el caso sustituidos, por ejemplo, con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos éster carboxílico o éster de ácido sulfónico, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino o con átomos de halógeno.

10 Si el resto R_5 significa heterociclilo, entonces el grupo heterociclilo puede presentar normalmente un grupo cíclico con de cuatro a diez átomos de carbono de anillo y presentar al menos un heteroátomo de anillo, que en cada caso pueden estar sustituidos independientemente entre sí. Ejemplos de sustituyentes son grupos alquilo, o dos grupos alquilo que junto con los átomos de carbono de anillo a los que están unidos pueden formar un anillo adicional. Ejemplos de heteroátomos son oxígeno, nitrógeno, fósforo, boro, selenio o azufre. Ejemplos de grupos heterociclilo son furilo, tienilo, pirrolilo o imidazolilo. Los grupos heterociclilo son preferiblemente aromáticos. Los grupos heterociclilo pueden estar dado el caso sustituidos, por ejemplo, con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos éster carboxílico o éster de ácido sulfónico, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino o con átomos de halógeno.

20 Si uno de los restos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y/o R_5 significa aralquilo, entonces el grupo aralquilo es normalmente un grupo arilo, habiéndose definido ya previamente arilo, al que está unido covalentemente un grupo alquilo. El grupo aralquilo puede estar sustituido en el anillo aromático, por ejemplo, con grupos alquilo o con átomos de halógeno. Un ejemplo de un grupo aralquilo es bencilo. Los grupos aralquilo pueden estar dado el caso sustituidos, por ejemplo, con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos éster carboxílico o éster de ácido sulfónico, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino o con átomos de halógeno.

25 Si el resto R_5 significa amino, entonces el grupo amino puede no estar sustituido o portar uno o dos o tres sustituyentes, preferiblemente grupos alquilo y/o arilo. Los sustituyentes alquilo pueden estar tanto ramificados como no ramificados. Un grupo mono- o dialquilamino contiene normalmente uno o dos grupos alquilo con de uno a veinte átomos de carbono, preferiblemente con de uno a seis átomos de carbono. Ejemplos de grupos monoalquilamino son metilamino, etilamino, propilamino o butilamino. Ejemplos de grupos dialquilamino son: dietilamino, dipropilamino o dibutilamino. Ejemplos de grupos trialquilamino son: trietilamino, tripropilamino o tributilamino.

30 Si el resto R_5 significa halógeno, entonces por este debe entenderse un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo unido covalentemente. Se prefieren flúor o cloro.

35 Por R_8 como grupo puente orgánico de di- a tetravalente debe entenderse un resto orgánico, que está unido a través de dos, tres o cuatro enlaces covalentes con el resto de la molécula.

40 Ejemplos de restos orgánicos divalentes son alquileno, alquilenoxi, poli(alquilenoxi), alquilenamino, poli(alquilenamino), cicloalquileno, arileno, aralquileno o heterociclileno. Estos restos ya se han descrito detalladamente más arriba.

45 Los grupos alquileno pueden estar tanto ramificados como no ramificados. Un grupo alquileno contiene normalmente de uno a veinte átomos de carbono, preferiblemente de dos a cuatro átomos de carbono. Ejemplos de grupos alquileno son: metileno, etileno, propileno y butileno. Los grupos alquileno pueden estar dado el caso sustituidos, por ejemplo, con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos éster carboxílico o éster de ácido sulfónico, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino o con átomos de halógeno.

50 Los grupos alquilenoxi- y poli(alquilenoxi) pueden contener grupos alquileno tanto ramificados como no ramificados. Un grupo alquileno que aparece en un grupo alquilenoxi o en un grupo poli(alquilenoxi) contiene normalmente de dos a cuatro átomos de carbono, preferiblemente dos o tres átomos de carbono. El número de unidades de repetición en los grupos poli(alquilenoxi) puede fluctuar en amplios intervalos. Los números típicos de unidades de repetición se mueven en el intervalo de desde 2 hasta 50. Ejemplos de grupos alquilenoxi son: etilenoxi, propilenoxi y butilenoxi. Ejemplos de grupos poli(alquilenoxi) son: poli(etilenoxi), poli(propilenoxi) y poli(butilenoxi).

55 Los grupos alquilenamino y poli(alquilenamino) pueden contener grupos alquileno tanto ramificados como no ramificados. Un grupo alquileno que aparece en un grupo alquilenamino o en un grupo poli(alquilenamino) contiene normalmente de dos a cuatro átomos de carbono, preferiblemente dos o tres átomos de carbono. El número de unidades de repetición en los grupos poli(alquilenamino) puede fluctuar en amplios intervalos. Los números típicos de unidades de repetición se mueven en el intervalo de desde 2 hasta 50. Ejemplos de grupos alquilenamino son: etilenamino, propilenamino y butilenamino. Ejemplos de grupos poli(alquilenamino) son: poli(etilenamino), poli(propilenamino) y poli(butilenamino).

65 Los grupos cicloalquileno contienen normalmente cinco, seis o siete átomos de carbono de anillo, que en cada caso pueden estar sustituidos independientemente entre sí. Ejemplos de sustituyentes son grupos alquilo o dos grupos alquilo, que junto con los átomos de carbono de anillo, a los que están unidos, pueden formar un anillo adicional. Un

ejemplo de un grupo cicloalquileo es ciclohexileno. Los grupos cicloalquileo pueden estar dado el caso sustituidos, por ejemplo, con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos éster carboxílico o éster de ácido sulfónico, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino o con átomos de halógeno.

5 Los grupos arileno son normalmente grupos aromáticos cíclicos, que contienen de cinco a catorce átomos de carbono, que en cada caso pueden estar sustituidos independientemente entre sí. Ejemplos de grupos arileno son o-fenileno, m-fenileno, p-fenilo, o-bifenililo, m-bifenililo, p-bifenililo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantolilo, 2-fenantolilo, 3-fenantolilo, 4-fenantolilo o 9-fenantolilo. Los grupos arileno pueden estar dado el caso sustituidos, por ejemplo, con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos éster carboxílico o éster de ácido sulfónico, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino o con átomos de halógeno. Ejemplos adicionales de sustituyentes son grupos alquilo o dos grupos alquilo, que conjuntamente con los átomos de carbono de anillo, a los que están unidos, pueden formar un anillo adicional.

15 Los grupos heterociclileno son normalmente grupos cíclicos con de cuatro a diez átomos de carbono de anillo y al menos un heteroátomo de anillo, que en cada caso pueden estar sustituidos independientemente entre sí. Ejemplos de heteroátomos son oxígeno, nitrógeno, fósforo, boro, selenio o azufre. Ejemplos de grupos heterociclileno son furandiilo, tiofendiilo, pirroldiilo o imidazoldiilo. Los grupos heterociclileno son preferiblemente aromáticos. Los grupos heterociclilo pueden estar dado el caso sustituidos, por ejemplo, con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos éster carboxílico o éster de ácido sulfónico, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino o con átomos de halógeno. Ejemplos adicionales de sustituyentes son grupos alquilo, o dos grupos alquilo que junto con los átomos de carbono de anillo a los que están unidos pueden formar un anillo adicional.

25 Un grupo aralquileo son normalmente grupos arilo, a los que están unidos covalentemente uno o dos grupos alquilo. Los grupos aralquilo pueden estar unidos covalentemente a través de su resto arilo y su resto alquilo o a través de dos restos alquilo con el resto de la molécula. El grupo aralquileo puede estar sustituido en el anillo aromático, por ejemplo, con grupos alquilo o con átomos de halógeno. Un ejemplo de grupos aralquileo son bencileno o dimetilfenileno (xilileno).

30 Ejemplos de R_8 como resto orgánico trivalente son alquiltriilo, alcoxitriilo, Tris-poli(alquilenoxi), Tris-poli(alquilenamino), cicloalquiltriilo, ariltriilo, aralquiltriilo o heterociclitriilo. Estos restos corresponden a los restos divalentes ya descritos detalladamente más arriba con la diferencia de que estos están unidos con tres enlaces covalentes en lugar de dos enlaces covalentes con el resto de la molécula.

35 Ejemplos de R_8 como resto orgánico tetravalente son alquilcuaternilo, alcoxicuaternilo, Quater-poli(alquilenoxi), Quater-poli(alquilenamino), cicloalquilcuaternilo, arilcuaternilo, aralquilcuaternilo o heterociclitcuaternilo. Estos restos corresponden a los restos divalentes ya descritos detalladamente más arriba con la diferencia de que estos están unidos con cuatro enlaces covalentes en lugar de dos enlaces covalentes con el resto de la molécula.

40 R_6 es un resto orgánico monovalente cargado o veces positivamente, preferiblemente cargado una vez positivamente. A este respecto, por regla general se trata de alquilo, alcoxi, haloalquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterociclilo, que contiene de uno a cuatro restos cargados positivamente, en particular restos amonio cuaternario, restos fosfonio cuaternario, restos sulfonio terciario o un resto heterocíclico monovalente cargado de una a cuatro veces. La compensación de carga tiene lugar a través del o de los aniones X^{q-} . La unión del resto cargado o veces positivamente al resto piperidin-1-oxilo tiene lugar preferiblemente a través del heteroátomo del resto cargado o veces positivamente. Ejemplos especialmente preferidos de restos R_6 son los restos $-N^+R_{11}R_{12}R_{13}$, $-P^+R_{11}R_{12}R_{13}$, $-S^+R_{11}R_{12}$ o $-Het^+$, en los que R_{11} , R_{12} y R_{13} son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterociclilo, en particular alquilo C_1-C_6 , ciclohexilo, fenilo o bencilo, y Het representa un resto heterocíclico monovalente y cargado una vez positivamente, que presenta de uno a tres átomos de nitrógeno de anillo o un átomo de nitrógeno de anillo y de uno a dos átomos de oxígeno de anillo o átomos de azufre de anillo, de manera especialmente preferible un resto imidazolilo, piridinilo, guanidinilo, uronio, tiouronio, piperidinilo o morfolinilo monovalente.

55 R_9 es un resto orgánico de di- a tetravalente cargado m veces positivamente. A este respecto, se trata de un resto orgánico, que presenta m grupos cargados positivamente y que está unido a través de dos, tres o cuatro enlaces covalentes con el resto de la molécula. Los ejemplos de R_9 corresponden a los ejemplos expuestos para R_8 más arriba con la diferencia de que estos restos adicionalmente están sustituidos con m grupos cargados positivamente o presentan m grupos cargados positivamente en el esqueleto de la molécula. Así, R_9 puede significar alquileo, alquilenoxi, poli(alquilenoxi), alquilenamino, poli(alquilenamino), cicloalquileo, arileno, aralquileo o heterociclileno, que están sustituidos con m grupos cargados una vez positivamente. Ejemplos de grupos cargados positivamente son amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, sulfonio terciario o un resto heterocíclico de di- a tetravalente cargado m veces. La unión del resto cargado m veces positivamente R_9 a los restos piperidin-1-oxilo tiene lugar preferiblemente a través de los heteroátomos del resto cargado m veces positivamente. Ejemplos especialmente preferidos de restos R_9 son los restos $-N^+R_{14}R_{15}-R_{16}-[N^+R_{14}R_{15}]_f^-$, $-P^+R_{14}R_{15}-R_{16}-[P^+R_{14}R_{15}]_f^-$, $-S^+R_{14}-R_{15}-[S^+R_{14}]_f^-$ o $-[Het^{m+}]_f^-$, en los que R_{14} y R_{15} son independientemente entre sí alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterociclilo, en particular alquilo C_1-C_6 , ciclohexilo, fenilo o bencilo, f presenta el significado definido anteriormente, R_{16} representa un resto orgánico f+1-valente y Het representa un resto heterocíclico de di- a tetravalente y cargado m veces

positivamente, que presenta de uno a tres átomos de nitrógeno de anillo o un átomo de nitrógeno de anillo y de uno a dos átomos de oxígeno de anillo o átomos de azufre de anillo, de manera especialmente preferible un resto imidazolio, piridinio, guanidinio, uronio, tiouronio, piperidinio o morfolinio de di- a tetravalente. Los ejemplos de R_{16} corresponden a los ejemplos de R_8 .

5 Ejemplos de restos orgánicos divalentes R_{16} son alquileno, cicloalquileno, arileno, aralquileno o heterociclileno. Estos restos ya se han descrito detalladamente más arriba.

10 Ejemplos de restos orgánicos trivalentes R_{16} son alquiltriilo, cicloalquiltriilo, ariltriilo, aralquiltriilo o heterociciltriilo. Estos restos corresponden a los restos divalentes ya descritos detalladamente más arriba con la diferencia de que estos están unidos con tres enlaces covalentes en lugar de dos enlaces covalentes con el resto de la molécula.

15 Ejemplos de restos orgánicos tetravalentes R_{16} son alquilcuaternilo, cicloalquilcuaternilo, arilcuaternilo, aralquilcuaternilo o heterocicilcuaternilo. Estos restos corresponden a los restos divalentes ya descritos detalladamente más arriba con la diferencia de que estos están unidos con cuatro enlaces covalentes en lugar de dos enlaces covalentes con el resto de la molécula.

20 R_7 es un resto orgánico monovalente cargado u veces negativamente, preferiblemente cargado una vez negativamente. A este respecto, por regla general se trata de alquilo, alcoxi, haloalquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterocicililo, que contiene de uno a cuatro restos cargados una vez negativamente, en particular de uno a cuatro restos ácido carboxílico o de uno a cuatro restos ácido sulfónico o un resto heterocíclico monovalente sustituido con de uno a cuatro restos ácido carboxílico o con de uno a cuatro restos ácido sulfónico. La compensación de carga tiene lugar a través del o de los cationes Z^{q+} . La unión del resto cargado u- veces negativamente al resto piperidin-1-oxilo tiene lugar preferiblemente a través de un átomo de carbono del resto cargado una vez negativamente.

25 R_{10} es un resto orgánico de di- a tetravalente cargado m veces negativamente, preferiblemente cargado una o dos veces negativamente. A este respecto, se trata de un resto orgánico, que presenta m grupos cargados una vez negativamente y que está unido a través de dos, tres o cuatro enlaces covalentes con el resto de la molécula. Los ejemplos de R_{10} corresponden a los ejemplos expuestos para R_8 más arriba con la diferencia de que estos restos están sustituidos adicionalmente con m grupos cargados una vez negativamente o presentan m grupos cargados negativos en el esqueleto de la molécula. Así, R_{26} puede significar alquileno, alquilenoxi, poli(alquilenoxi), alquilenamino, poli(alquilenamino), cicloalquileno, arileno, aralquileno o heterociclileno, que están sustituidos con m grupos cargados una vez negativamente. Ejemplos de restos cargados una vez negativamente son restos ácido carboxílico o restos ácido sulfónico o restos heterocíclicos monovalentes sustituidos con de uno a cuatro restos ácido carboxílico o con de uno a cuatro restos ácido sulfónico. La compensación de carga tiene lugar a través del o de los cationes Z^{q+} . La unión del resto cargado m veces negativamente al resto piperidin-1-oxilo tiene lugar preferiblemente a través de un átomo de carbono del resto cargado m veces negativamente.

40 Los componentes con actividad redox utilizados según la invención de fórmulas Ib y le presentan contraiones X^{q-} . Mediante estos se compensan las cargas positivas presentes en el resto de la molécula. En el caso de los contraiones X^{q-} puede tratarse de aniones q-valentes inorgánicos u orgánicos.

45 Ejemplos de aniones inorgánicos X^{q-} son iones halogenuro, tales como fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro, o iones hidróxido o aniones de ácidos inorgánicos, tales como fosfato, sulfato, nitrato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, perclorato, clorato, hexafluoroantimoniato, hexafluoroarseniato, cianuro.

50 Ejemplos de aniones orgánicos X^{q-} son aniones de ácidos carboxílicos mono- o multivalentes o ácidos sulfónicos mono- o multivalentes, pudiendo estar estos ácidos saturados o insaturados. Ejemplos de aniones de ácidos orgánicos son acetato, formiato, trifluoroacetato, trifluorometanosulfonato, pentafluoroetanosulfonato, nonafluorobutanosulfonato, butirato, citrato, fumarato, glutarato, lactato, malato, malonato, oxalato, piruvato o tartrato.

55 Los componentes con actividad redox utilizados según la invención de fórmulas Ic y If presentan contraiones Z^{q+} . Mediante estos se compensan las cargas negativas presentes en el resto de la molécula. En el caso de los contraiones Z^{q+} puede tratarse de cationes q-valentes inorgánicos u orgánicos.

Ejemplos de cationes inorgánicos Z^{q+} son iones hidrógeno o iones de metal mono- o multivalentes. Preferiblemente se utilizan iones hidrógeno o iones de metal mono- o divalentes, en particular cationes alcalinos o alcalinotérreos.

60 Ejemplos de cationes orgánicos Z^{q+} son amonio, imidazolio, piridinio, guanidinio, uronio, tiouronio, piperidinio, morfolinio o fosfonio.

El índice q es preferiblemente 1 o 2 y en particular 1.

65 El índice f es preferiblemente 1 o 2 y en particular 1.

El índice l es preferiblemente 1/2 o 1 y en particular 1.

El índice m es preferiblemente 1 o 2 y en particular 1.

5 El índice n es preferiblemente 1/2, 1 o 2 y en particular 1/2 o 1.

El índice o es preferiblemente 1 o 2 y en particular 1.

10 El índice u es preferiblemente 1 o 2, en particular 1.

De manera especialmente preferible se utilizan en la batería de flujo redox según la invención catóditos, que como componente con actividad redox contienen los compuestos definidos anteriormente de fórmulas la y/o ld.

15 Igualmente de manera especialmente preferible se utilizan en la batería de flujo redox según la invención catóditos, que como componente con actividad redox contienen los compuestos definidos anteriormente de fórmulas lb y/o le o de fórmulas lc y/o lf, en las que X se selecciona del grupo de los iones halogenuro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato o iones tetrafluoroborato y en las que Z se selecciona del grupo de los iones hidrógeno, cationes de metal alcalino o alcalinotérreo, así como de los cationes amonio sustituidos o no sustituidos.

20 Igualmente de manera especialmente preferible se utilizan en la batería de flujo redox según la invención catóditos, que como componente con actividad redox contienen los compuestos definidos anteriormente de fórmulas l, la, lb, lc, ld, le o lf, en las que R₁, R₂, R₃ y R₄ significan alquilo C₁-C₆ y preferiblemente etilo o metilo.

25 De manera muy especialmente preferible se utilizan en la batería de flujo redox según la invención catóditos, que como componente con actividad redox contienen los compuestos definidos anteriormente de fórmula la, en los que R₅ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquilo parcial o perfluoroalquilo C₁-C₆, alquilo parcial o percloroalquilo C₁-C₆, fluorocloroalquilo C₁-C₆, fenilo, bencilo, flúor, cloro, hidroxilo, amino o nitro.

30 Igualmente de manera muy especialmente preferible se utilizan en la batería de flujo redox según la invención catóditos, que como componente con actividad redox contienen los compuestos definidos anteriormente de fórmula ld, en los que R₈ es alquileo, alquiltriilo, alquilcuaternilo, alquiloxiidilo, alquiloxiitriilo, alquiloxicuaternilo, arileno, ariltriilo, arilcuaternilo, heterociclileno, heterociclitriilo o heterociclicuaternilo, de manera muy especialmente preferible alquileo C₂-C₆, tal como etileno o propileno, o alcoxiidilo C₂-C₆, tal como 1,2-dioxietileno o 1,3-dioxipropileno, o alcoxitriilo C₃-C₆, tal como un resto 1,2,3-propanotriilo o un resto trimetilolpropano, o alcoxicuaternilo C₄-C₆, tal como un resto pentaeritritol, o fenileno, feniltriilo o fenilcuaternilo.

35 En el caso de las sales de cinc utilizadas como ánolito en la batería de flujo redox según la invención por regla general se trata de sales de cinc en la fase de oxidación II. Las sales de cinc utilizadas según la invención son preferiblemente solubles en agua. Las sales de cinc pueden presentar cualquier anión inorgánico u orgánico. Ejemplos de tales aniones se exponen más arriba.

40 Por la solubilidad en agua de un compuesto, en el marco de esta descripción se entiende una solubilidad de al menos 1 g del compuesto en 1 l agua a 25°C.

45 Ejemplos de sales de cinc son cloruro de cinc, fluoruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, nitrato de cinc, nitrito de cinc, hidrogenocarbonato de cinc, sulfato de cinc, perclorato de cinc, tetrafluoroborato de cinc y hexafluorofosfato de cinc. Además de sales de cinc con aniones inorgánicos también pueden utilizarse sales de cinc con aniones orgánicos, por ejemplo, acetato de cinc, oxalato de cinc o formiato de cinc.

50 Como se muestra en la figura 2, durante la operación de carga se reducen cationes de cinc(II) disueltos en el electrolito sobre la superficie de ánodo a cinc(0) elemental. A este respecto, el ánodo puede estar compuesto por cualquier material eléctricamente conductor, preferiblemente por metal, en particular por cinc o aleaciones de cinc. Mediante la captación de dos electrones se deposita cinc metálico sobre la superficie de electrodo. En el caso inverso, el cinc metálico de la superficie de electrodo se transforma mediante la cesión de dos electrones en iones cinc, que se acumulan en el ánolito.

55 La batería de flujo redox según la invención se caracteriza por una alta compatibilidad ambiental, dado que puede prescindirse completamente de sustancias con actividad redox tóxicas. Tanto el par redox cinc(II)/cinc(0) como el par redox TEMPO⁺/TEMPO tienen en caso de avería una influencia medioambiental reducida en comparación con las baterías de flujo de vanadio convencionales.

60 Las baterías de flujo redox según la invención especialmente preferidas presentan un ánodo sólido de cinc con el par redox cinc(II)/cinc(0).

65

Las baterías de flujo redox según la invención especialmente preferidas adicionales presentan un cátodo a base de 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilo con el par redox 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-N-oxoamonio/2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-N-oxilo.

5 La ventaja con respecto a las baterías de flujo redox completamente orgánicas descritas se encuentra por un lado en la reducción de los costes de producción. El ánodo de cinc puede producirse de manera esencialmente más rentable que los ánodos orgánicos conocidos. Por otro lado, el par redox cinc(II)/cinc(0) se caracteriza por una estabilidad muy buena frente a influencias ambientales externas, tal como, por ejemplo, la sensibilidad frente al oxígeno. Los sistemas convencionales tienen que mantenerse libres de oxígeno; esto complica considerablemente la construcción de la batería y aumenta los costes de funcionamiento. En el caso de la utilización de un ánodo de cinc puede prescindirse completamente de esto.

15 El cinc presenta además una sobretensión muy alta en medios acuosos y posibilita así una ventana de potencial extremadamente alta. Por ventana de potencial debe entenderse la tensión (intervalo de potencial), que debido a la situación de los pares redox, en el intervalo de la serie de tensiones electroquímicas, puede alcanzarse como máximo entre el cátodo y el ánodo, sin que se produzcan a este respecto reacciones secundarias no deseadas o descomposiciones de las especies con actividad redox, del aditivo conductor, del electrolito o de otro componente de toda la batería. Las baterías de flujo acuosas convencionales están limitadas a una ventana de potencial de 1,2 V. Al superarla se generaría gas de hidrógeno. Mediante la utilización de un ánodo de cinc puede ampliarse la ventana de potencial hasta más de 2 V. Esto conduce a un aumento considerable de la potencia eléctrica por celda. El cinc presenta una sobretensión muy alta con respecto al hidrógeno, por lo que a pesar de la alta tensión de 2 V no se genera nada de hidrógeno en el ánodo y la batería puede hacerse funcionar de manera segura.

25 En comparación con la utilización ya conocida de partículas de polianilina, la batería de flujo redox según la invención no presenta preferiblemente ningún polímero eléctricamente conductor. De este modo se consigue mantener constante el potencial de la batería a lo largo de un estado de carga lo más amplio posible. Los acumuladores de energía convencionales a base de polímeros conductores se caracterizan en la mayoría de los casos por curvas de potencial muy inclinadas, que con frecuencia impiden o dificultan una utilización práctica como acumuladores de energía.

30 En una forma de realización preferida de la batería de flujo redox según la invención, las unidades de piridiniloxilo 2,2,6,6-tetrasustituidas individuales no están conjugadas entre sí. De este modo, las reacciones redox de las unidades individuales tienen lugar siempre al mismo potencial. Igualmente, la cinética redox del piridiniloxilo 2,2,6,6-tetrasustituido es muy rápida y permite altas velocidades de carga. El piridiniloxilo 2,2,6,6-tetrasustituido, tal como TEMPO, es uno de los pocos radicales orgánicos estables y al igual que el cinc es insensible frente al oxígeno del aire.

40 Las baterías de flujo redox orgánicas convencionales presentan densidades de energía comparativamente reducidas debido a la solubilidad más limitada en comparación con las sales de metal. Mediante la utilización del par redox cinc(II)/cinc(0) y la buena solubilidad de los cationes cinc(II) en agua y disolventes orgánicos puede reducirse el volumen necesario para el ánodo y según la escalación de la capacidad dado el caso incluso prescindirse de un tanque para la acumulación. Esto reduce el volumen necesario de toda la batería y aumenta además la eficiencia total del acumulador de energía, dado que se necesita menos o nada de energía eléctrica para el funcionamiento de una bomba para la circulación del ánodo. Las densidades de energía habituales para baterías de flujo híbridas a base de cinc se encuentran a 50-80 Wh/l. Las densidades de energía de baterías de flujo redox, que solo usan compuestos orgánicos con actividad redox, se encuentran por regla general entre 2-16 Wh/l.

50 Los componentes con actividad redox se utilizan preferiblemente en forma disuelta. Sin embargo, también son posibles utilizaciones de dispersiones de los componentes con actividad redox o de componentes con actividad redox líquidos.

55 Las masas molares de los componentes con actividad redox utilizados en el cátodo según la invención que contienen restos de fórmula I pueden fluctuar en amplios intervalos. De manera especialmente preferible se utilizan componentes con actividad redox que contienen restos de fórmula I, cuyas masas molares se mueven en el intervalo de desde 150 hasta 20.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de desde 150 hasta 2.000 g/mol y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de desde 150 hasta 800 g/mol.

60 La viscosidad del electrolito utilizado según la invención se encuentra normalmente en el intervalo de desde 1 mPas hasta 10^3 mPas, en particular preferiblemente de 1 a 10^2 mPas y de manera muy especialmente preferible de 1 a 20 mPas (medida a 25°C con un viscosímetro rotatorio, placa/placa).

65 La producción de los componentes con actividad redox utilizados según la invención que contienen los restos de fórmula I puede tener lugar según procedimientos estándar de la síntesis orgánica. El experto en la técnica conoce estos modos de proceder.

La batería de flujo redox según la invención puede contener, además de los componentes con actividad redox descritos anteriormente, además elementos o componentes adicionales habituales para tales celdas.

5 En la batería de flujo redox según la invención se utilizan en ambas cámaras componentes con actividad redox seleccionados, que están separados entre sí mediante una membrana semipermeable y que se encuentran en las cámaras en forma disuelta, líquida o dispersada.

10 El electrolito está compuesto por agua o por agua y un disolvente orgánico en la que o en los que están disueltas sustancias adicionales. Estos sirven para la compensación de carga durante la carga o descarga de la batería o tienen una influencia positiva sobre la estabilidad o parámetros de potencia de la batería. Las sustancias, que son responsables de la compensación de carga, se denominan aditivos conductores y las sustancias, que tienen efectos positivos sobre la estabilidad o parámetros de potencia, se denominan aditivos auxiliares. En el caso de los aditivos conductores por regla general se trata de sales orgánicas o inorgánicas. Además, en el caso del electrolito se diferencia entre cátodo y ánodo. El cátodo contiene, además del disolvente y del aditivo conductor/auxiliar, el material de cátodo con actividad redox piperidinilo2,2,6,6-tetrasustituido, en particular TEMPO. El ánodo contiene, además del disolvente y del aditivo conductor/auxiliar, el material de ánodo con actividad redox cinc(II). Igualmente, cationes cinc(II) también pueden formar parte de los aditivos. Por consiguiente, el material de ánodo con actividad redox cinc(II) puede estar contenido tanto en el ánodo como en el cátodo.

20 Ejemplos de disolvente de electrolito son agua o mezclas de agua con alcoholes (por ejemplo, etanol), ésteres de ácido carboxílico (por ejemplo, carbonato de propileno), nitrilo (por ejemplo, acetonitrilo), amidas (por ejemplo, dimetilformamida, dimetilacetamida), sulfóxidos (por ejemplo, dimetilsulfóxido), cetonas (por ejemplo, acetona), lactonas (por ejemplo, gamma-butilolactona), lactamas (por ejemplo, *n*-metil-2-pirrolidona), nitrocompuestos (por ejemplo, nitrometano), éteres (por ejemplo, tetrahydrofurano), hidrocarburos clorados (por ejemplo, diclorometano), ácidos carboxílicos (por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético), ácidos minerales (por ejemplo, ácido sulfúrico, halogenuros de hidrógeno o ácidos de halogenuros de hidrógeno). Se prefieren agua o mezclas de agua con ésteres de ácidos carboxílicos (por ejemplo, carbonato de propileno) o con nitrilos (por ejemplo, acetonitrilo). Se prefiere especialmente agua.

30 Ejemplos de aditivos conductores son sales, que contienen aniones seleccionados del grupo iones halogenuro (ion fluoruro, ion cloruro, ion bromuro, ion yoduro), iones hidróxido, aniones de ácidos inorgánicos (por ejemplo, iones fosfato, iones sulfato, iones nitrato, iones hexafluorofosfato, iones tetrafluoroborato, iones perclorato, iones clorato, iones hexafluoroantimoniato, iones hexafluoroarseniato, iones cianuro) o aniones de ácidos orgánicos (por ejemplo, iones acetato, iones formiato, iones ácido trifluoroacético, ion trifluorometanosulfonato, iones pentafluoroetanosulfonato, iones nonafluorobutananosulfonato, iones butirato, iones citrato, iones fumarato, iones glutarato, iones lactato, iones malato, iones malonato, iones oxalato, iones piruvato, iones tartrato). Se prefieren especialmente iones cloruro y fluoruro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato e iones tetrafluoroborato; así como cationes seleccionados del grupo de los iones hidrógeno (H^+), cationes de metal alcalino o alcalinotérreo (por ejemplo, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio), cinc, hierro, así como cationes amonio sustituidos o no sustituidos (por ejemplo, tetrabutilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio), pudiendo ser los sustituyentes en general grupos alquilo. Se prefieren especialmente iones hidrógeno, iones litio, iones sodio, iones potasio, iones tetrabutilamonio y sus mezclas. En particular las sales conductoras: NaCl, KCl, LiPF₆, LiBF₄, NaBF₄, NaPF₆, NaClO₄, NaOH, KOH, Na₃PO₄, K₃PO₄, Na₂SO₄, NaSO₃CF₃, LiSO₃CF₃, (CH₃)₄NOH, *n*-Bu₄NOH, (CH₃)₄NCl, *n*-Bu₄NCl, (CH₃)₄NBr, *n*-Bu₄NBr, *n*-Bu₄NPF₆, *n*-Bu₄NBF₄, *n*-Bu₄NClO₄ y sus mezclas, representando *n*-Bu el grupo *n*-butilo.

50 Las baterías de flujo redox según la invención especialmente preferidas contienen en el electrolito un aditivo conductor, que contiene aniones seleccionados del grupo de los iones halogenuro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato o iones tetrafluoroborato, en particular un aditivo conductor constituido a partir de estos aniones y cationes seleccionados del grupo de los iones hidrógeno, cationes de metal alcalino o alcalinotérreo, así como de los cationes amonio sustituidos o no sustituidos.

55 Ejemplos de aditivos auxiliares son tensioactivos, modificadores de la viscosidad, pesticidas, tampones, estabilizadores, catalizadores, aditivos conductores, anticongelantes, estabilizadores de temperatura y/o antiespumantes.

60 Los tensioactivos pueden ser no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos. Se prefieren especialmente los tensioactivos no iónicos (por ejemplo, polialquilenglicol éter, propoxilatos de alcoholes grasos, alquilglucósidos, alquilpoliglucósidos, etoxilatos de octilfenol, etoxilatos de nonilfenol, saponinas, fosfolípidos).

Ejemplos de tampones son tampón ácido carboxílico-bicarbonato, tampón ácido carboxílico-silicato, tampón ácido acético-acetato, tampón fosfato, tampón amoniaco, tampón ácido cítrico o citrato, Tris(hidroximetil)-aminometano, ácido 4-(2-hidroxietil)-1-piperazinetanosulfónico, ácido 4-(2-hidroxietil)-piperazin-1-propanosulfónico, ácido 2-(*N*-morfolino)etanosulfónico, tampón barbital-acetato).

65

El potencial redox del componente con actividad redox puede determinarse, por ejemplo, por medio de ciclovoltametría. El experto en la técnica conoce este procedimiento (véase Allen J. Bard y Larry R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", 2001, 2ª edición, John Wiley & Sons; Richard G. Compton, Craig E. Banks, "Understanding Voltammetry", 2010, 2ª edición, Imperial College Press).

La batería de flujo redox según la invención contiene una membrana semipermeable. Esta cumple las siguientes funciones

- separación de espacio de ánodo y de cátodo
- retención del componente con actividad redox en el católito, es decir retención del material activo de cátodo
- permeabilidad para las sales conductoras del electrolito, que sirven para la compensación de carga, es decir para aniones y/o cationes de la sal conductora o para los portadores de carga contenidos en el electrolito en general.

En el caso de la membrana puede tratarse, entre otros, de una membrana de exclusión por tamaño, por ejemplo, una membrana de diálisis, pero también de una membrana selectiva de iones. La membrana impide el paso del compuesto piperidinilo 2,2,6,6-tetrasustituido con actividad redox al espacio de ánodo. El paso de cationes cinc(II) disueltos, no tiene que, pero puede inhibirse igualmente mediante la membrana.

La membrana utilizada según la invención, por ejemplo, una membrana permeable para iones del aditivo conductor o una membrana de diálisis, separa los componentes con actividad redox en ambas cámaras.

Los materiales de la membrana pueden estar compuestos según el caso de aplicación por plásticos, cerámicas, vidrios, metales o productos planiformes textiles. Ejemplos de materiales son polímeros orgánicos, tales como celulosa o celulosa modificada, por ejemplo, éter de celulosa o éster de celulosa, polietersulfona, polisulfona, poli(fluoruro de vinilideno), poliéster, poliuretanos, poliamidas, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poli(acrilonitrilo), poliestireno, poli(alcohol vinílico), poli(óxido de fenileno), poliimidas, politetrafluoroetileno y sus derivados, o además cerámicas, vidrios o fieltros. También son posibles membranas compuestas por varios materiales (materiales compuestos).

Las membranas y las baterías de flujo híbridas que resultan de las mismas pueden utilizarse en diferentes apariencias. Ejemplos de ellos son membranas planas, modo de construcción de filtro de bolsa y módulos envueltos. El experto en la técnica conoce estas formas de realización. Preferiblemente se utilizan membranas planas.

La membrana utilizada según la invención puede estar soportada para una mejor estabilidad, por ejemplo, mediante un tejido o material de plástico en forma de tamiz o perforado.

El grosor de la membrana utilizada según la invención puede fluctuar en amplios intervalos. Los grosores típicos se encuentran en el intervalo de entre 0,1 μm y 5 mm, en particular preferiblemente entre 10 μm y 200 μm .

Además de los componentes con actividad redox, electrolitos y membranas descritos anteriormente, la celda de flujo redox según la invención contiene preferiblemente componentes adicionales. A este respecto, se trata de

- medios de desplazamiento, tales como bombas, así como tanques y tubos para el transporte y el almacenamiento de componentes con actividad redox
- electrodos, preferiblemente compuestos por o que contienen grafito, tejido no tejido de grafito, papel de grafito, tapices de nanotubos de carbono, carbón activo, negro de carbón o grafeno
- dado el caso conductores de corriente, tal como, por ejemplo, de grafito o de metales

El electrodo positivo puede contener los siguientes materiales adicionales o estar compuesto por los mismos:

Carburo de silicio, grafito, titanio recubierto con metal noble o recubierto con diamante, en particular titanio recubierto con óxido de rutenio y/o iridio y/o platino, diamante o con componentes eléctricamente conductores, por ejemplo, boro, diamante dopado, carbono vítreo (Lotar Dunsch: Elektrochemische Reaktionen an Glaskohlenstoff, Zeitschrift für Chemie, 14, 12, págs. 463-468, diciembre de 1974), óxido de indio-estaño, plomo, aleación de plomo-plata, por ejemplo, aleación de plomo-plata con el 1% de plata, estaño, óxido de estaño, negro de carbón, espinelas (tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0042984), perovskitas (CaTiO_3), delafositas (que contienen óxido de hierro y/o cobre), antimonio, bismuto, cobalto, platino y/o negro de platino, paladio y/o negro de paladio, manganeso, polipirrol (tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0191726 A2, EP 0206133 A1), acero inoxidable, Hastelloy o aleaciones que contienen hierro-cromo-níquel.

Se utilizan preferiblemente electrodos positivos que contienen níquel, cuando el electrolito presenta un valor de pH alcalino de $\geq 7-8$.

5 En el caso de los materiales de electrodo recubiertos pueden emplearse los siguientes procedimientos de recubrimiento conocidos: deposición química en fase de vapor (CVD), deposición física en fase de vapor (PVD), deposición galvánica, deposición sin corriente a partir de una disolución líquida, que contiene el metal en forma disuelta y un agente reductor y provocando el agente reductor la deposición del metal deseado sobre una superficie.

10 El electrodo negativo contiene cinc y puede contener además, por ejemplo, todavía los siguientes materiales:

Acero inoxidable, Hastelloy o aleaciones que contienen hierro-cromo-níquel, grafito, tejido no tejido de grafito, papel de grafito, tapices de nanotubos de carbono, carbón activo, negro de carbón o grafeno.

15 Las baterías de flujo redox según la invención contienen como componente adicional opcional pero preferido conductores de corriente. Estos tienen el objetivo de producir un contacto eléctrico lo mejor posible entre el material de electrodo y el sumidero de corriente o la fuente de corriente externa.

20 Como conductores de corriente pueden usarse en las baterías de flujo redox según la invención aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, acero inoxidable, Hastelloy, aleaciones de hierro-cromo-níquel, tántalo o titanio recubierto con metal noble, en particular titanio recubierto con óxido de rutenio y/o iridio y/o platino, niobio, tántalo, hafnio o circonio.

25 Para la producción de conductores de corriente recubiertos pueden emplearse, entre otros, los siguientes procedimientos de recubrimiento conocidos: deposición química en fase de vapor (CVD), deposición física en fase de vapor (PVD), deposición galvánica, deposición sin corriente a partir de una disolución líquida, que contiene el metal en forma disuelta y un agente reductor y provocando el agente reductor la deposición del metal deseado sobre una superficie.

30 La batería de flujo redox según la invención puede utilizarse en los campos más diversos. A este respecto, puede tratarse en el sentido más amplio de la acumulación de energía eléctrica para aplicaciones móviles y estacionarias. La invención se refiere también al uso de la batería de flujo redox para estos propósitos.

35 Ejemplos de aplicaciones son utilidades como acumuladores estacionarios para el abastecimiento de corriente de emergencia, la compensación de cargas pico, así como para la acumulación intermedia de energía eléctrica de fuentes de energía renovables, en particular en el sector de la fotovoltaica y de la energía eólica, de centrales eléctricas de gas, de carbón, de biomasa, mareomotrices y marinas y utilidades en el campo de la electromovilidad, tal como como acumulador en vehículos terrestres, aéreos y acuáticos.

40 La batería de flujo redox según la invención es especialmente adecuada para sistemas de batería de flujo redox pequeños, por ejemplo, para la utilización en el hogar o también en aplicaciones móviles, dado que con un volumen pequeño promete una alta capacidad y potencia eléctrica, una baja demanda de corriente propia, una toxicidad reducida y una construcción no complicada así como un bajo esfuerzo de funcionamiento en comparación con las baterías de flujo redox convencionales.

45 Las baterías de flujo redox según la invención pueden interconectarse entre sí de manera en sí conocida en serie o en paralelo.

Los siguientes ejemplos explican la invención sin limitarla a los mismos.

50 A continuación se describe a modo de ejemplo la construcción de dos baterías de flujo híbridas de TEMPO/cinc posibles. Como compuesto de cinc con actividad redox se usó dicloruro de cinc. Sin embargo, también pueden utilizarse sales comparables, tales como perclorato de cinc o tetrafluoroborato de cinc.

Ejemplo 1

55 En un primer ejemplo se utilizó como compuesto de TEMPO un copolímero de TEMPO-metacrilato, que para una solubilidad mejorada se había copolimerizado con cloruro de [2-(metacrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio. Sin embargo, también pueden utilizarse polímeros con otras estructuras principales poliméricas y/o con otros grupos solubilizantes. Como aditivo conductor adicional se usó cloruro de sodio. Como aditivo auxiliar se utilizó nitrato de amonio para ajustar el valor de pH deseado y para estabilizar el par redox de cinc(II)/cinc(0). Como membrana se usó una membrana de diálisis económica con un límite de exclusión por tamaño de 1.000 g/mol (Dalton).

60 En la figura 4 se representa una curva de carga/descarga a modo de ejemplo de la batería de flujo híbrida de poli-TEMPO/cinc descrita anteriormente. Como disolvente de electrolito se usó agua.

65

Ejemplo 2

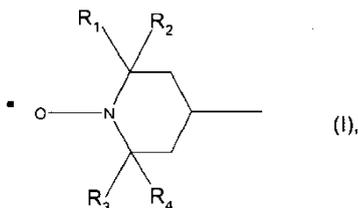
5 Por lo demás se utilizó en una segunda batería a modo de ejemplo el derivado de TEMPO de bajo peso molecular 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPOL). Igualmente pueden encontrarse en la posición 4 otros restos, que mejoran la solubilidad del compuesto de TEMPO. Como membrana se usó una membrana de diálisis económica con un límite de exclusión por tamaño de 1.000 g/mol (Dalton). Especialmente en el caso del uso de derivados de TEMPO de bajo peso molecular es posible también la utilización de una membrana selectiva de iones, es decir por la que pueden pasar solo determinadas sustancias, por ejemplo, solo aniones o cationes.

10 En la figura 5 se representa una curva de carga/descarga a modo de ejemplo de la batería de flujo híbrida TEMPOL/cinc descrita anteriormente. Como disolvente de electrolito se usó agua.

15 Las baterías así construidas a escala de laboratorio se caracterizan por su construcción extremadamente simple, una estabilidad muy buena y durabilidad. Esto es atribuible sobre todo a la utilización de las sustancias con actividad redox muy estables e insensibles al oxígeno. Desde el inicio pudieron alcanzarse curvas de carga/descarga estables con altas tensiones medias de más de 1,75 V para operaciones de carga y tensiones de más de 1,65 V para operaciones de descarga (véanse las figuras 4 y 5). Tensiones tan altas solo habían podido alcanzarse hasta la fecha en el caso de la utilización de compuestos con actividad redox sustancialmente más tóxicos y/o más costosos. Igualmente, la utilización de electrolitos acuosos posibilita que se alcancen densidades de corriente mayores en la
20 operación de carga o de descarga en comparación con electrolitos orgánicos no acuosos.

REIVINDICACIONES

1.- Batería de flujo redox para la acumulación de energía eléctrica que contiene una celda de reacción con dos cámaras de electrodo (1, 2) para católito y anólito, que están conectadas en cada caso con al menos un almacenamiento de líquido, que están separadas por una membrana semipermeable, impermeable para el par redox en el católito (3), y que están equipadas con electrodos, estando llenas las cámaras de electrodo (1, 2) en cada caso de disoluciones de electrolito, que contienen componentes con actividad redox en forma líquida, disueltos o dispersados en un disolvente de electrolito acuoso, así como dado el caso sales conductoras disueltas en las mismas y eventualmente aditivos adicionales, y conteniendo el católito un compuesto con al menos un resto de fórmula I en la molécula como componente con actividad redox



en la que la línea que parte de la posición 4 en la estructura de fórmula I representa un enlace covalente, que une la estructura de fórmula I con el resto de la molécula, y

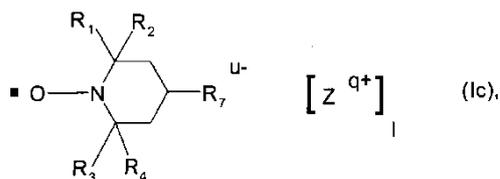
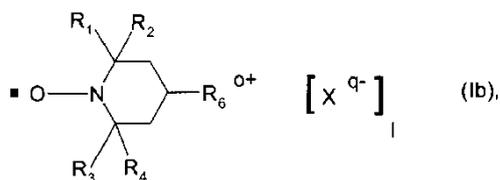
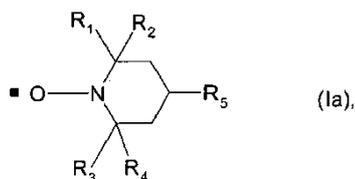
R₁, R₂, R₃ y R₄ significan independientemente entre sí alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, caracterizada porque el anólito contiene sal de cinc como componente con actividad redox.

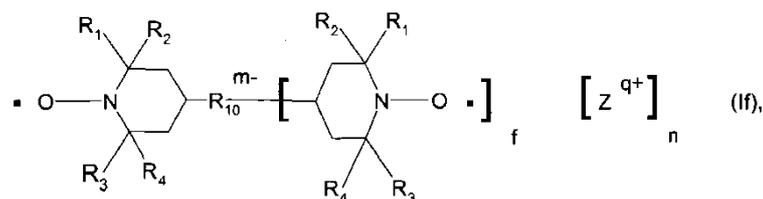
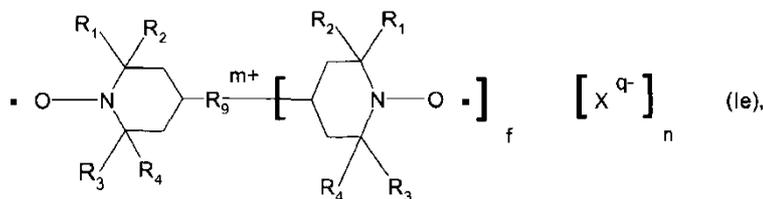
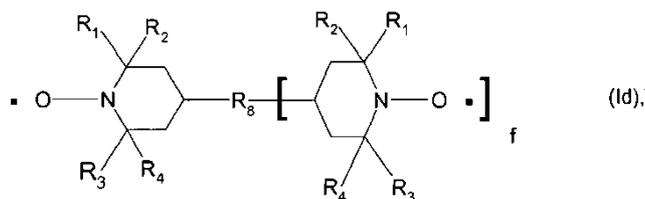
2.- Batería de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada porque el electrolito está compuesto por agua o por agua y un disolvente orgánico, en la que o en los que están disueltas sustancias adicionales.

3.- Batería de flujo redox según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el componente con actividad redox en el católito contiene de uno a seis restos de fórmula I en la molécula.

4.- Batería de flujo redox según la reivindicación 3, caracterizada porque el componente con actividad redox en el católito contiene de uno a tres restos de fórmula I en la molécula.

5.- Batería de flujo redox según la reivindicación 4, caracterizada porque el componente con actividad redox en el católito es un compuesto de fórmulas Ia, Ib, Ic, Id, le y/o If





5

en las que

R₁, R₂, R₃ y R₄ presentan el significado definido en la reivindicación 1,

10

X significa un anión inorgánico u orgánico q-valente o una mezcla de tales aniones,

q es un número entero de desde 1 hasta 3,

15

o es un número entero de desde 1 hasta 4,

u es un número entero de desde 1 hasta 4,

20

R₈ es un grupo puente orgánico de di- a tetravalente,

R₅ es hidrógeno, alquilo, alcoxi, haloalquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterociclilo, halógeno, hidroxilo, amino, nitro o ciano, y

25

R₆ es un resto orgánico monovalente cargado o veces, preferiblemente una vez, positivamente, en particular un resto amonio cuaternario, un resto fosfonio cuaternario, un resto sulfonio terciario o un resto heterocíclico monovalente cargado o veces, preferiblemente una vez, positivamente,

30

R₉ es un resto orgánico de di- a tetravalente cargado m veces positivamente, en particular un resto amonio cuaternario de di- a tetravalente, un resto fosfonio cuaternario de di- a tetravalente, un resto sulfonio terciario de di- a trivalente o un resto heterocíclico de di- a tetravalente cargado m veces positivamente,

35

R₇ es un resto monovalente cargado u veces, preferiblemente una vez, negativamente, en particular un resto carboxilo o ácido sulfónico o un resto heterocíclico monovalente cargado u veces, preferiblemente una vez, negativamente,

40

R₁₀ es un resto orgánico de di- a tetravalente cargado m veces negativamente, en particular un resto alquileo sustituido con uno o dos grupos carboxilo o ácido sulfónico, o un resto fenilo sustituido con uno o dos grupos carboxilo o ácido sulfónico o un resto heterocíclico divalente sustituido con uno o dos grupos carboxilo o ácido sulfónico,

45

Z significa un catión inorgánico u orgánico q-valente o una mezcla de tales cationes,

f es un número entero de desde 1 hasta 3,

l es un número con el valor o/q o u/q,

m es un número entero de desde 1 hasta 4, y

n significa un número con el valor m/q.

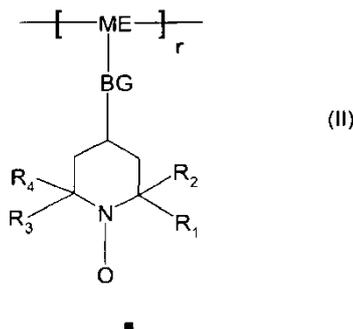
6.- Batería de flujo redox según la reivindicación 5, caracterizada porque el componente con actividad redox en el cátodo es un compuesto de fórmulas la o ld.

7.- Batería de flujo redox según la reivindicación 5, caracterizada porque X se selecciona del grupo de los iones halogenuro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato o iones tetrafluoroborato y porque Z se selecciona del grupo de los iones hidrógeno, cationes de metal alcalino o alcalinotérreo, así como de los cationes amonio sustituidos o no sustituidos.

8.- Batería de flujo redox según la reivindicación 5, caracterizada porque se utilizan compuestos con actividad redox de fórmula la, en los que R₅ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquilo parcial o perfluoroalquilo C₁-C₆, alquilo parcial o percloroalquilo C₁-C₆, fluorocloroalquilo C₁-C₆, fenilo, bencilo, flúor, cloro, hidroxilo, amino o nitro.

9.- Batería de flujo redox según la reivindicación 5, caracterizada porque se utilizan compuestos con actividad redox de fórmula ld, en los que R₈ es alquileo, alquiltriilo, alquilcuaternilo, alquiloxidiilo, alquiloxitriilo, alquiloxicuaternilo, arileno, ariltriilo, arilcuaternilo, heterocicileno, heterociciltriilo o heterocicilcuaternilo, de manera muy especialmente preferible alquileo C₂-C₆, tal como etileno o propileno, o alcoxidiilo C₂-C₆, tal como 1,2-dioxietileno o 1,3-dioxipropileno, o alcoxitriilo C₃-C₆, tal como un resto 1,2,3-propanotriol o un resto trimetilolpropano, o alcoxicuaternilo C₄-C₆, tal como un resto pentaeritrol, o fenileno, feniltriilo o fenilcuaternilo.

10.- Batería de flujo redox según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque esta contiene oligómeros o polímeros con las unidades estructurales de repetición de fórmula II



en la que

R₁, R₂, R₃ y R₄ presentan el significado definido en la reivindicación 1,

ME es una unidad estructural de repetición derivada de un monómero polimerizable,

BG es un enlace covalente o un grupo puente, y

r es un número entero de desde 2 hasta 150.

11.- Batería de flujo redox según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque R₁, R₂, R₃ y R₄ significan alquilo C₁-C₆ y preferiblemente etilo o metilo.

12.- Batería de flujo redox según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque esta presenta un ánodo sólido de cinc con el par redox cinc(II)/cinc(0).

13.- Batería de flujo redox según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque esta presenta un cátodo a base de 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilo con el par redox 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-N-oxoamnio/2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-N-oxilo.

14.- Batería de flujo redox según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque el electrolito presenta una sal conductora, que contiene aniones seleccionados del grupo de los iones halogenuro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato o iones tetrafluoroborato, en particular una sal conductora compuesta por estos aniones y cationes seleccionados del grupo de los iones hidrógeno, cationes de metal alcalino o alcalinotérreo, así como de los cationes amonio sustituidos o no sustituidos.

15.- Uso de la batería de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 14 para la acumulación de energía eléctrica para aplicaciones estacionarias y móviles, en particular como acumuladores estacionarios para el

abastecimiento de corriente de emergencia, la compensación de cargas pico, para la acumulación intermedia de energía eléctrica de fuentes de energía renovables, en particular en el sector de la fotovoltaica y de la energía eólica, o de centrales eléctricas de gas, de carbón, de biomasa, mareomotrices y marinas y para utilizaciones en el campo de la electromovilidad, como acumuladores en vehículos terrestres, aéreos y acuáticos.

- 5
- 16.- Uso de la batería de flujo redox según la reivindicación 15, caracterizada porque esta se utiliza en el hogar o en aplicaciones móviles.

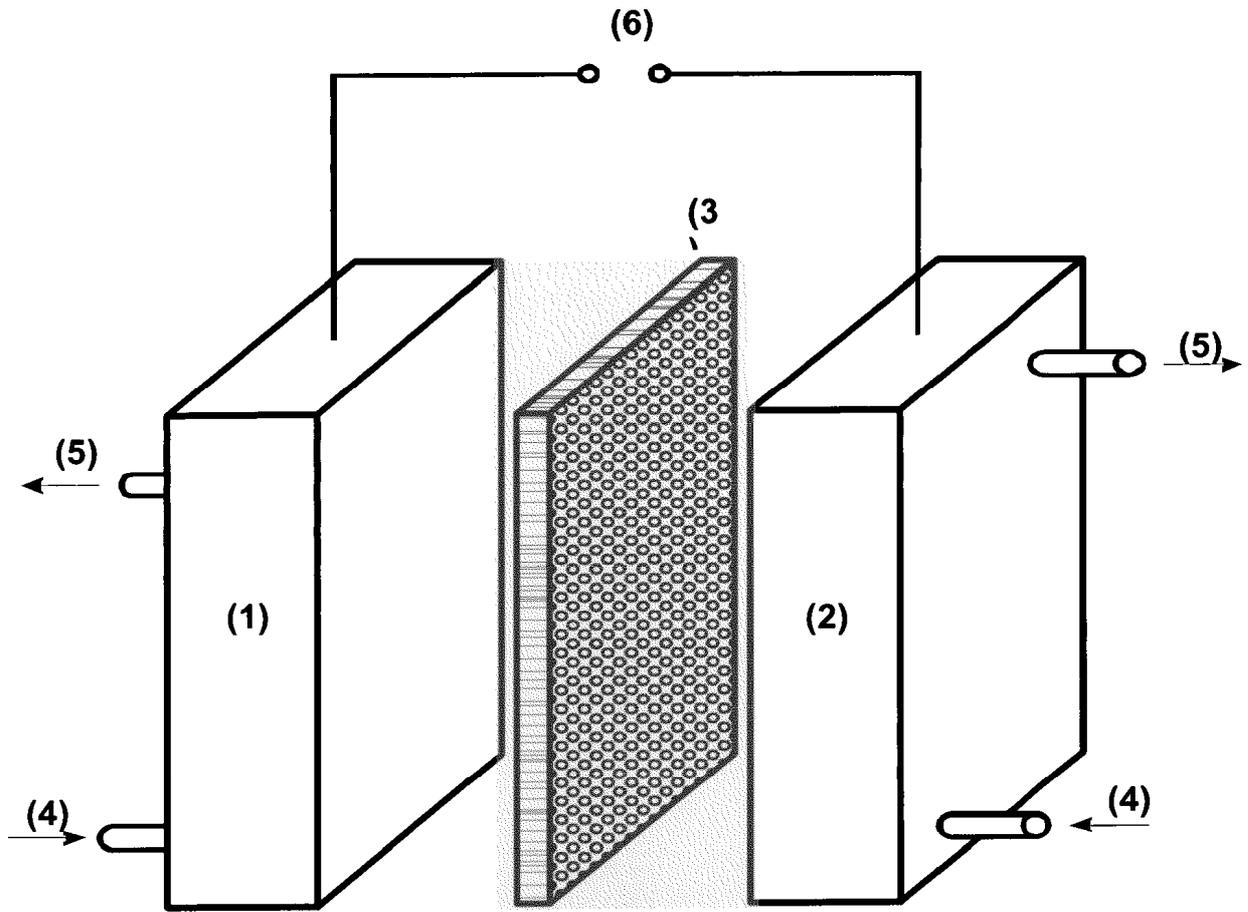


Figura 1

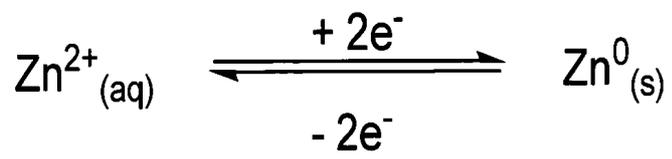


Figura 2

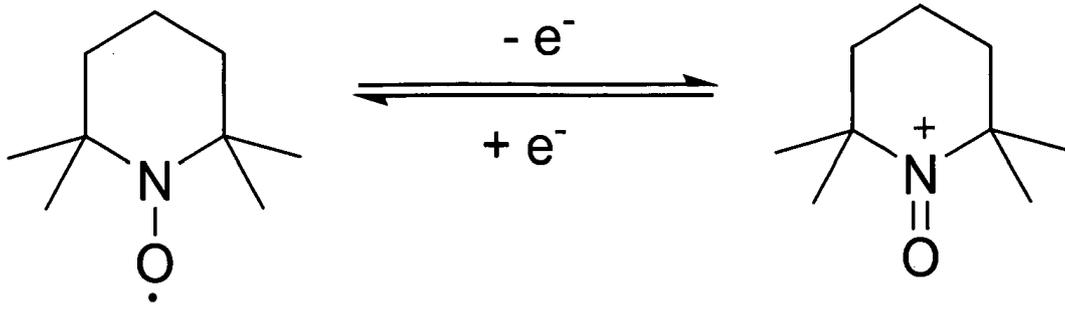


Figura 3

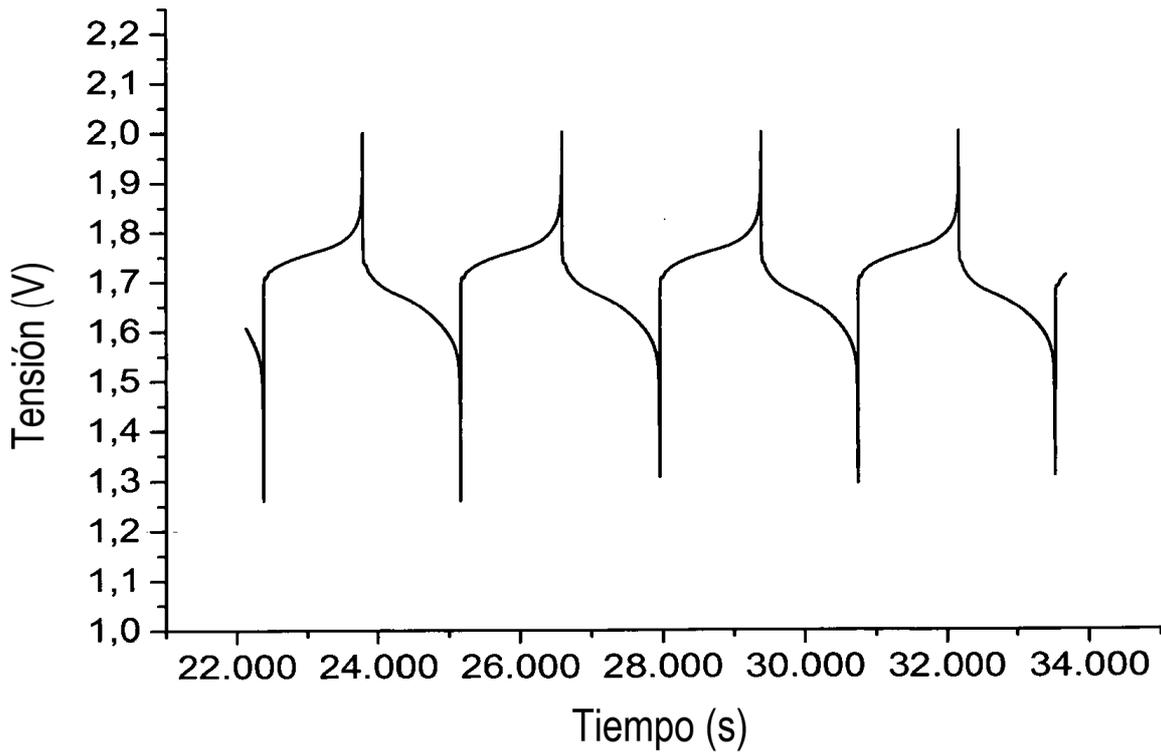


Figura 4

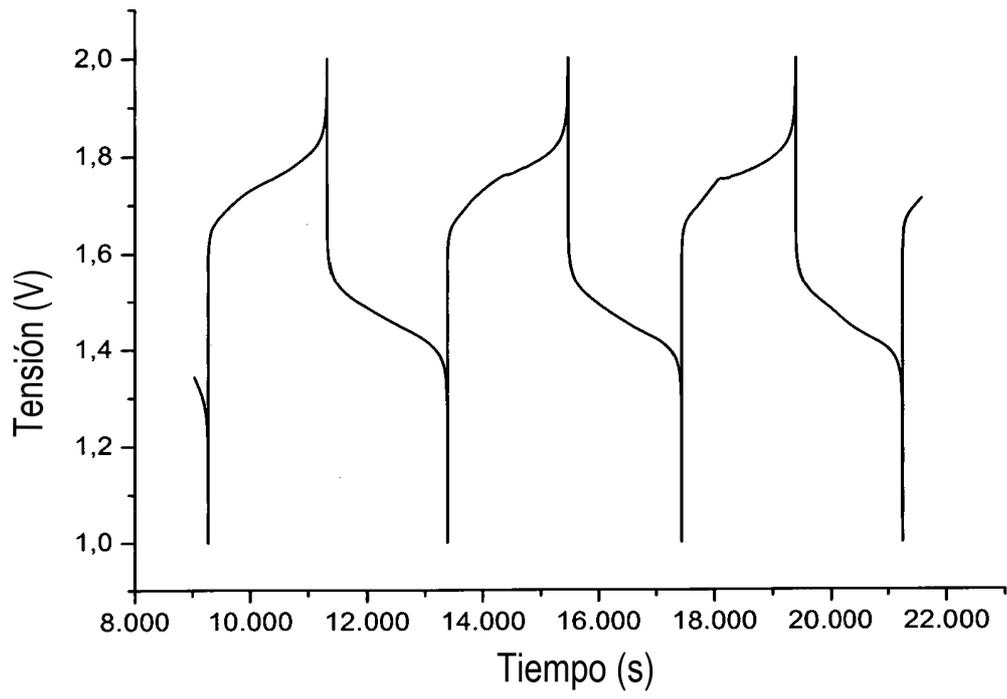


Figura 5