

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 984**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/36 (2010.01)

H01M 10/627 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2017 PCT/IB2017/054106**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.01.2018 WO18007991**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2017 E 17752172 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3482441**

54 Título: **Baterías de flujo de reducción-oxidación no acuosas**

30 Prioridad:

08.07.2016 IT 201600071670

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

19.02.2021

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**TACCA, ALESSANDRA y
PELLEGRINO, ANDREA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 806 984 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

Baterías de flujo de reducción-oxidación no acuosas

La presente invención se refiere a baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB en inglés) no acuosas.

Más particularmente, la presente invención se refiere a una batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa, que comprende: un compartimento positivo, en el que se posiciona un electrodo positivo y en el que se hace fluir un electrolito líquido no acuoso positivo; un compartimento negativo, en el que se posiciona un electrodo negativo y en el que se hace fluir un electrolito líquido no acuoso negativo; una membrana de intercambio iónico posicionada entre el compartimento positivo y el compartimento negativo, en la que: dicho electrolito líquido no acuoso positivo comprende una solución de complejos de triflato o tetrafluoroborato de cobre [Cu(I) o Cu(II)] en al menos un disolvente orgánico; dicho electrolito líquido no acuoso negativo comprende una solución de al menos un benzotiadiazol o un derivado del mismo en al menos un disolvente orgánico.

Dicha batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa se puede usar, ventajosamente, en los dispositivos que requieren una potencia de salida de moderada a grande (por ejemplo, de aproximadamente 100 kW a 100 MW) durante varias horas (es decir, > 1 hora), tales como, por ejemplo, los dispositivos para el almacenamiento de energía derivada de plantas industriales o de fuentes de energía alternativas (tales como la energía solar o eólica) para su uso posterior (por ejemplo, para uso doméstico) o para su venta.

Las baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) se están convirtiendo en una tecnología cada vez más prometedora en el contexto del almacenamiento de energía, gracias a su bajo impacto medioambiental y seguridad de operación.

Las baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) son un tipo de batería recargable en la que los electrolitos que contienen soluciones de una o más especies electroactivas se hacen fluir a través de una celda electroquímica que convierte la energía química directamente en energía eléctrica. Dicha celda electroquímica se compone, normalmente, de un compartimento negativo (o una semicelda negativa) y un compartimento positivo (o una semicelda positiva) que se separan mediante una membrana de intercambio iónico. Gracias a que dichos electrolitos se almacenan en tanques externos, los componentes de potencia (es decir, la potencia de salida que depende de las dimensiones y el diseño de dicha celda electroquímica) y los componentes de energía (es decir, la energía almacenada que depende de las dimensiones de dichos tanques externos y de la concentración de los electrolitos contenidos en los mismos) se desacoplan con una ganancia neta en términos de flexibilidad en la aplicación de los mismos.

El rasgo característico de dichas soluciones de una o más especies electroactivas es la alta densidad de energía que depende de diversos factores, tales como, por ejemplo, la concentración en solución de las especies electroactivas que se hacen reaccionar, el número de electrones transferidos en el compartimento positivo o negativo (o la semicelda) y el potencial de reacción.

La primera generación de baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) acuosas está representada por las baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) de "todo vanadio" (en lo sucesivo, denominadas "VRFB" por motivos de simplicidad). En las "VRFB", las especies electroactivas se componen de soluciones ácidas de los cuatro estados de oxidación diferentes del vanadio: en concreto, el vanadio en estado de oxidación (II) [V(II)] y el vanadio en estado de oxidación (III) [V(III)] en el compartimento negativo y el vanadio en estado de oxidación (IV) [V(IV)] y el vanadio en estado de oxidación (V) [V(V)] en el compartimento positivo. Generalmente, en dichas "VRFB", la diferencia de potencial de circuito abierto de la celda (o el potencial convencional) (E°) varía de aproximadamente 1,2 V a 1,6 V, la concentración típica de las especies electroactivas en el electrolito es de 2 M [en una solución acuosa 5 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4)], con una densidad de energía que varía de 20 Wh/l a 30 Wh/l. Una de las ventajas de dichas "VRFB" es, precisamente, el uso de electrolitos compuestos de un elemento individual en ambos compartimentos, como resultado de lo cual la contaminación a través de la membrana se reduce hasta niveles insignificantes. Sin embargo, la concentración máxima de las diversas especies de vanadio en el electrolito está limitada por la solubilidad y estabilidad deficiente del mismo, específicamente, en el caso del vanadio en estado de oxidación (V) [V(V)], que experimenta una precipitación térmica por encima de 40 °C, y la diferencia de potencial de circuito abierto (E°) está determinada por la ventana de estabilidad del agua (es decir, en la electrólisis del agua). Se pueden hallar detalles adicionales relacionados con dichas "VRFB", por ejemplo, en: Sum, E. y col., "Journal of Power Sources" (1985), vol. 15, números 2-3, páginas 179-190; Sum, E. y col., "Journal of Power Sources" (1985), vol. 16, número 2, páginas 85-95; Aaron, D. S. y col., "Journal of Power Sources" (2012), vol. 206, páginas 450-453.

A lo largo de los años, se han investigado otros tipos de baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) acuosas.

Por ejemplo, Huskinson, B. y col., en "Nature" (2014), vol. 505, páginas 195-198, describen una batería de flujo acuosa que no contiene ningún metal que tiene electrodos de carbono de bajo coste y usa el par de reducción-oxidación de quinona/hidroquinona en el compartimento negativo y el par de reducción-oxidación de Br_2/Br^- en el compartimento positivo. Se dice que el uso de moléculas orgánicas en lugar de metales es una manera nueva y prometedora de lograr un almacenamiento de energía eléctrica de bajo coste.

5 En un estudio posterior, Lin, K. y col., en "Science" (2015), vol. 349, número 6255, páginas 1529-1532, el par de reducción-oxidación de Br_2/Br se reemplaza por el par de reducción-oxidación de ferrocianato/ferricianato en el compartimento positivo. Las baterías de flujo acuosas resultantes tienen la ventaja de comprender compuestos que son no tóxicos, no inflamables y seguros de usar tanto para los operadores como para el medio ambiente.

Gong, K. y col., Energy Environ. Sci. (2015) 8, páginas 3515-3530, ofrecen una revisión de las baterías de flujo de reducción-oxidación no acuosas.

10 Dado que, tal como se ha indicado anteriormente, en las baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) acuosas, la diferencia de potencial de circuito abierto (E°) está determinada por la ventana de estabilidad del agua (es decir, en la electrólisis del agua), se han llevado a cabo estudios adicionales en relación con el uso de electrolitos que comprenden especies electroactivas organometálicas que son solubles en disolventes orgánicos. Por ejemplo, Chakrabarti, M. H. y col., en "Electrochimica Acta" (2007), vol. 52, páginas 2189-2195, describen electrolitos que comprenden especies organometálicas en acetonitrilo: en particular, un electrolito que comprende el par de reducción-oxidación de acetilacetato de rutenio $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$, que muestra una estabilidad y solubilidad altamente elevada en acetonitrilo, se describe tanto en el compartimento positivo como en el compartimento negativo. Se dice que las baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosas obtenidas tienen una alta eficacia.

20 Kaur, A. P. y col., en "Energy Technology" (2015), vol. 3, páginas 476-480, describen una batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa en la que el electrolito en el compartimento positivo (catolito) comprende un derivado de fenotiazina, en particular, 3,7-bis(trifluorometil)-*N*-etilfenoxitiazina (BCF3EPT), y el electrolito en el compartimento negativo (anolito) comprende 2,3,6-trimetilquinoxalina. Los derivados de fenotiazina tienen una alta estabilidad y solubilidad en disolventes basados en carbonatos (por ejemplo, carbonato de propileno): sin embargo, Kaur, A. P. y col., consideran que resultarán necesarios estudios adicionales con el fin de mejorar el rendimiento de las baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosas que los contienen.

25 Li, Z. y col., en "Electrochemical and Solid-State Letters" (2011), vol. 14, número 12, A171-A173, describen baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosas que usan 2,2,6,6-tetrametil-1-piperiniloxi/ NaClO_4 /acetonitrilo como electrolito en el compartimento positivo (catolito) y *N*-metilfitalimida/ NaClO_4 /acetonitrilo como electrolito en el compartimento negativo (anolito). Cuando se someten a ensayos de carga-descarga, se dice que las baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosas indicadas anteriormente tienen curvas de carga-descarga estables y alta eficacia coulombiana (90 %) durante los primeros 20 ciclos.

30 Gong, K. y col., en "Energy & Environmental Science" (2015), vol. 8, páginas 3515-3530, describen diversos tipos de baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosas: en particular, el uso de diferentes disolventes orgánicos, diferentes electrolitos de soporte y diferentes pares de reducción-oxidación. Entre otras cosas, estos describen una batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa con una tensión ultra alta [es decir, que tiene una diferencia de potencial de circuito abierto (E°) ultra alta], es decir, de 4,5 V, cuando un electrolito que comprende bifenilo y una solución 1 M de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) en dimetilformamida (DMF) se usa en el compartimento negativo y un electrolito que comprende octafluoronaftaleno y una solución 1 M de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) en carbonato de propileno (PC) se usa en el compartimento positivo.

40 La solicitud de patente estadounidense US 2013/0224538 describe una batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa, que comprende: un electrodo negativo sumergido en un electrolito líquido no acuoso negativo, un electrodo positivo sumergido en un electrolito líquido no acuoso positivo y un separador permeable a los cationes (por ejemplo, una membrana porosa, una película, una lámina o un panel) colocado entre el electrolito negativo y el electrolito positivo. Durante la carga-descarga, los electrolitos circulan dentro de sus respectivos electrodos. Cada uno de los electrolitos comprende una sal de electrolito (por ejemplo, una sal de sodio o litio), un reactivo de reducción-oxidación que no contiene ningún metal de transición y, opcionalmente, un disolvente orgánico electroquímicamente estable.

45 Cada reactivo de reducción-oxidación se selecciona de un compuesto orgánico que comprende un resto conjugado insaturado, un compuesto de boro y combinaciones de los mismos. El reactivo de reducción-oxidación orgánico presente en el electrolito positivo se selecciona de tal manera que tenga un potencial de reducción-oxidación mayor que el del reactivo de reducción-oxidación presente en el electrolito negativo. Se dice que la batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa indicada anteriormente es más eficaz que las baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) conocidas.

50 Dado que, tal como se ha indicado anteriormente, las baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) se están convirtiendo en una tecnología cada vez más prometedora en el contexto del almacenamiento de energía, gracias a su bajo impacto medioambiental y seguridad de operación, sigue existiendo un gran interés en investigar baterías de flujo de reducción-oxidación (RFB) nuevas, en particular, no acuosas.

55 Por lo tanto, el solicitante se ha enfrentado al problema de identificar una batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa que pueda proporcionar un buen rendimiento, es decir, que tenga una alta diferencia de potencial de circuito abierto (E°) y una alta densidad de energía (ρ_e).

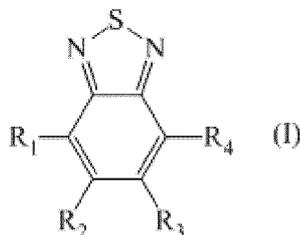
A continuación, el solicitante ha hallado que el uso de un electrolito líquido no acuoso que comprende una solución de complejos de triflato o tetrafluoroborato de cobre [Cu(I) o Cu(II)] en al menos un disolvente orgánico en el compartimento positivo y un electrolito líquido no acuoso que comprende una solución de al menos un benzotiadiazol o un derivado del mismo en al menos un disolvente orgánico en el compartimento negativo hace que resulte posible obtener una batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa que pueda proporcionar un buen rendimiento, es decir, una alta diferencia de potencial de circuito abierto (E°) y una alta densidad de energía (ρ_e). Además, tanto los complejos de triflato o tetrafluoroborato de cobre [Cu(I) o Cu(II)] como el benzotiadiazol o un derivado del mismo presentan una buena estabilidad durante los ciclos de carga-descarga de dicha batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa y una alta solubilidad en el disolvente orgánico usado. Además, tanto los complejos de triflato o tetrafluoroborato de cobre [Cu(I) o Cu(II)] como el benzotiadiazol o un derivado del mismo son compuestos no tóxicos y, por tanto, no dañinos tanto desde el punto de vista medioambiental como con respecto a la salud de los operadores. Finalmente, tanto los complejos de triflato o tetrafluoroborato de cobre [Cu(I) o Cu(II)] como el benzotiadiazol o un derivado del mismo están fácilmente disponibles en el mercado y, por tanto, son ventajosos desde un punto de vista económico.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa, que comprende:

- un compartimento positivo, en el que se posiciona un electrodo positivo y en el que se hace fluir un electrolito líquido no acuoso positivo;
- un compartimento negativo, en el que se posiciona un electrodo negativo y en el que se hace fluir un electrolito líquido no acuoso negativo;
- una membrana de intercambio iónico posicionada entre el compartimento positivo y el compartimento negativo

en la que:

- dicho electrolito líquido no acuoso positivo comprende una solución de complejos de triflato o tetrafluoroborato de cobre [Cu(I) o Cu(II)] en al menos un disolvente orgánico;
- dicho electrolito líquido no acuoso negativo comprende una solución de al menos un benzotiadiazol o un derivado del mismo seleccionado de benzotiadiazoles que tienen la Fórmula (I) general:



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , idénticos o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, tal como cloro, flúor, bromo, yodo, preferentemente flúor; o representan uno de los siguientes grupos: -CN, -NO₂, -COOH, -SO₃H, -SH; o se seleccionan de: grupos alquilo C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₄, lineales o ramificados y saturados o insaturados, grupos alcoxi C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₄, lineales o ramificados y saturados o insaturados, ésteres carboxílicos que tienen la Fórmula general R'-COO-R", en la que R' y R", idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₄, lineales o ramificados y saturados o insaturados, ésteres sulfónicos que tienen la Fórmula general R'-OSO₂-R", en la que R' y R" tienen los mismos significados descritos anteriormente, tioésteres que tienen la Fórmula general R'-SO-R", en la que R' y R" tienen los mismos significados descritos anteriormente, grupos -(O-CH₂-CH₂)_n-OH, en los que n es un número entero que varía de 1 a 4, grupos -(O-CH(CH₃)-CH₂)_n-OH, en los que n es un número entero que varía de 1 a 4, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos en al menos un disolvente orgánico.

Para el fin de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, a menos que se indique de otro modo, las definiciones de intervalos numéricos siempre incluyen los extremos.

Para el fin de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "que comprende" también abarca las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se pueden seleccionar dichos complejos de triflato o tetrafluoroborato de cobre [Cu(I) o Cu(II)], por ejemplo, de: triflato de cobre(I) de tetraquisacetoniitrilo [Cu(NCCH₃)₄·CF₃SO₃], trifluorometanosulfonato de cobre(II) [Cu(CF₃SO₃)₂], tetrafluoroborato de cobre(I) de tetraquisacetoniitrilo [Cu(NCCH₃)₄·BF₄] o mezclas de los mismos.

Para el fin de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "grupos alquilo C₁-C₁₀" indica grupos alquilo lineales o ramificados y saturados o insaturados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de grupos alquilo C₁-C₁₀ son: metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, *n*-decilo. Para el fin de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "grupos alcoxi C₁-C₁₀" indica grupos que comprenden un átomo de oxígeno al que se une un grupo alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado y saturado o insaturado. Los ejemplos específicos de grupos alcoxi C₁-C₁₀ son: metoxi, etoxi, *n*-propoxi, *iso*-propoxi, *n*-butoxi, *iso*-butoxi, *t*-butoxi, pentoxi, hexiloxi, 2-etiletoxi, heptiloxi, octiloxi, noniloxi, deciloxi.

Para el fin de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término "grupos arilo" indica grupos carbocíclicos aromáticos. Dichos grupos arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos idénticos o diferentes entre sí seleccionados de: átomos de halógeno, tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxi C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos arilo son: fenilo, metilfenilo, trimetilfenilo, metoxifenilo, hidroxifenilo, feniloxifenilo, fluorofenilo, clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnaftilo, fenantreno, antraceno.

Para el fin de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término "grupos heteroarilo" indica grupos heterocíclicos aromáticos de cinco o seis elementos, incluyendo los grupos benzocondensados o heterobíclicos, que contienen de 4 a 60 átomos de carbono y de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio, fósforo. Dichos grupos heteroarilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos idénticos o diferentes entre sí seleccionados de: átomos de halógeno, tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferentemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxi C₁-C₁₂; grupos tioalcoxi C₁-C₁₂; grupos trialquilsililo C₃-C₂₄; grupos polietilenoxi; grupos ciano; grupos amino; grupos monoalquilamino o dialquilamino C₁-C₁₂; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos heteroarilo son: piridina, metilpiridina, metoxipiridina, fenilpiridina, fluoropiridina, pirimidina, piridazina, pirazina, triazina, tetrazina, quinolina, quinoxalina, quinazolina, furano, tiofeno, hexiltiofeno, bromotiofeno, dibromotiofeno, pirrol, oxazol, tiazol, isoxazol, isotiazol, oxadiazol, tiadiazol, pirazol, imidazol, triazol, tetrazol, indol, benzofurano, benzotiofeno, benzoxazol, benzotiazol, benzoxadiazol, benzotiadiazol, benzopirazol, bencimidazol, benzotriazol, triazolopiridina, triazolopirimidina, cumarina.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha Fórmula (I) general, R₁, R₂, R₃ y R₄, idénticos entre sí, representan un átomo de hidrógeno.

Cabe destacar que, para el fin de la presente invención, si se usa una solución de complejos de triflato de cobre(II) [Cu(II)] como material de partida, la solución que comprende un benzotiadiazol o un derivado del mismo (BTD) se debe someter a electrólisis con el fin de obtener un benzotiadiazol o un derivado del mismo en forma reducida (BTD⁻), antes de suministrarse al compartimento negativo.

Los electrolitos indicados anteriormente pueden comprender al menos un electrolito de soporte. El electrolito de soporte puede mantener un equilibrio de carga entre el electrolito en el compartimento negativo y el electrolito en el compartimento positivo sin intervenir, sin embargo, en la reacción. En general, el electrolito de soporte debe ser químicamente inerte en el intervalo de potencial en cuestión, debe tener una alta conductividad iónica para garantizar una baja resistencia al paso de la corriente y no debe obstruir el intercambio de electrones sobre la superficie de electrodo.

De acuerdo con una realización de la presente invención, los electrolitos indicados anteriormente comprenden al menos un electrolito de soporte seleccionado, por ejemplo, de tetrafluoroborato de litio (LiBF₄), hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), perclorato de litio (LiClO₄), metiltrifluorometanosulfonato de litio (LiCF₃SO₃), bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio [Li(CF₃SO₂)₂N], tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF₄), tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) o mezclas de los mismos. Se prefieren el tetrafluoroborato de litio (LiBF₄) y el tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄). De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho disolvente orgánico se puede seleccionar, por ejemplo, de acetonitrilo, dimetilacetamida, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, γ -butirolactona (GBL), carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de fluoroetileno, *N,N*-dimetilacetamida o mezclas de los mismos. Se prefieren el acetonitrilo y el carbonato de propileno (PC).

Cabe destacar que, para el fin de la presente invención, resulta preferible usar el mismo disolvente tanto en el compartimento positivo como en el compartimento negativo, para evitar cualquier problema de difusión a través de la membrana de intercambio iónico con los consiguientes problemas de contaminación entre los dos compartimentos.

Cabe destacar también que tanto dichos complejos de triflato o tetrafluoroborato de cobre [Cu(I) o Cu(II)] como dicho benzotiadiazol o un derivado del mismo tienen una buena solubilidad en el disolvente orgánico usado, es decir, una solubilidad que varía de 0,05 M a 2 M, preferentemente que varía de 0,08 M a 1,5 M.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha membrana de intercambio iónico se puede seleccionar de membranas poliméricas, tales como, por ejemplo:

- membranas de intercambio aniónico, tales como, por ejemplo, membranas basadas en un copolímero de estireno-divinilbenceno o en un copolímero de clorometilbenceno-divinilbenceno que contiene grupos amino, membranas basadas en poli(éter éter cetonas), membranas basadas en un copolímero de divinilbenceno-vinilpiridina que contiene un grupo piridina cuaternaria; membranas basadas en un copolímero polisulfónico aromático que contiene un grupo clorometilo y grupos amino, membranas basadas en politetrafluoroetileno (PTFE);
- membranas de intercambio catiónico, tales como, por ejemplo, membranas basadas en un copolímero de fluoropolímero basado en sulfonato de tetrafluoroetileno, membranas basadas en poli(éter éter cetonas), membranas basadas en polisulfonas, membranas basadas en polietileno, membranas basadas en polipropileno, membranas basadas en copolímeros de etileno-propileno, membranas basadas en poliimidaz, membranas basadas en fluoruros de polivinilo.

Las membranas de intercambio aniónico que se pueden usar ventajosamente para el fin de la presente invención y que están disponibles en el mercado son NEOSEPTA®AMX, NEOSEPTA®AHA, NEOSEPTA®ACS a través de Astom, Ionac MA3475 a través de Lanxess, Teflon® a través de DuPont, Fumasept® FAA-3 a través de Fumatech.

Las membranas de intercambio catiónico que se pueden usar ventajosamente para el fin de la presente invención y están disponibles en el mercado son NEOSEPTA®CMX, NEOSEPTA®CIMS a través de Astom, Nafion® a través de DuPont.

El electrodo negativo puede comprender preferentemente al menos un metal, tal como, por ejemplo, platino, cobre, aluminio, níquel, acero inoxidable; o al menos un material que contiene carbono, tal como, por ejemplo, negro de carbono, carbono activado, carbono amorfo, grafito, grafeno, un material de carbono nanoestructurado; o mezclas de los mismos. Dicho electrodo negativo puede ser poroso, ranurado o liso.

El electrodo positivo puede comprender preferentemente al menos un metal, tal como, por ejemplo, platino, cobre, aluminio, níquel, acero inoxidable; o al menos un material que contiene carbono, tal como, por ejemplo, negro de carbono, carbono activado, carbono amorfo, grafito, grafeno, un material de carbono nanoestructurado; o mezclas de los mismos. Dicho electrodo positivo puede ser poroso, ranurado o liso.

La presente invención se ilustrará, a continuación, con más detalle mediante una realización con referencia a la Figura 1, mostrada a continuación.

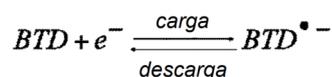
En particular, la Figura 1 es una representación esquemática de una realización de una batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa de acuerdo con la presente invención. A este respecto, la batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa (1) comprende un compartimento positivo (6a), en el que se posiciona un electrodo positivo (6) y en el que se hace fluir un electrolito líquido no acuoso positivo (no mostrado en la Figura 1), un compartimento negativo (8a), en el que se posiciona un electrodo negativo (8) y en el que se hace fluir un electrolito líquido no acuoso negativo (no mostrado en la Figura 1), y una membrana de intercambio iónico (7), posicionada entre el compartimento positivo (6a) y el compartimento negativo (8a). El compartimento positivo (6a) se conecta a un tanque (2) que contiene el electrolito líquido no acuoso positivo que comprende una solución de complejos de triflato o tetrafluoroborato de cobre [Cu(I) o Cu(II)] en al menos un disolvente orgánico, mediante un tubo de entrada (3) y una bomba (4a) (por ejemplo, una bomba peristáltica) y un tubo de salida (5), para permitir la alimentación y descarga de dicho electrolito líquido no acuoso positivo durante el ciclo de operación (es decir, durante la fase de carga-descarga).

El compartimento negativo (8a) se conecta a un tanque (12) que contiene el electrolito líquido no acuoso negativo que comprende una solución de al menos un benzotiadiazol o un derivado del mismo en al menos un disolvente orgánico, mediante un tubo de entrada (11) y una bomba (4b) (por ejemplo, una bomba peristáltica) y un tubo de salida (10), para permitir la alimentación y descarga de dicho electrolito líquido no acuoso negativo durante el ciclo de operación (es decir, durante la fase de carga-descarga).

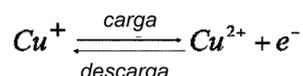
Un voltímetro (9) se conecta al electrodo positivo (6) y al electrodo negativo (8).

Durante la fase de carga de la batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa (1), el voltímetro (9) aplica una diferencia de potencial entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, mientras que, simultáneamente, el electrolito líquido no acuoso positivo se alimenta mediante la bomba (4a) del tanque de electrolito positivo (2) al compartimento positivo (6a) y el electrolito líquido no acuoso negativo se alimenta mediante la bomba (4b) del tanque de electrolito negativo (12) al compartimento negativo (8a). Dicho electrolito líquido no acuoso positivo presente en el compartimento positivo (6a) experimenta una reacción de oxidación en el electrodo positivo (6) y dicho electrolito líquido no acuoso negativo presente en el compartimento negativo (8a) experimenta una reacción de reducción en el electrodo negativo (8): los iones implicados en las reacciones de oxidación y reducción indicadas anteriormente fluyen a través de la membrana de intercambio iónico (7) en la dirección opuesta para equilibrar las cargas. Las reacciones inversas se producen durante la fase de descarga de la batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa (1). La fase de carga y la fase de descarga indicadas anteriormente se pueden representar esquemáticamente de la siguiente manera:

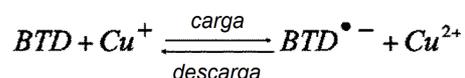
electrodo negativo:



electrodo positivo:



5 celda:



en la que:

- 10
- BTD = benzotiadiazol;
 - Cu = cobre;
 - e⁻ = electrones.

Durante el ciclo de operación (es decir, durante la fase de carga-descarga), tanto el electrolito líquido no acuoso positivo como el electrolito líquido no acuoso negativo se bombean continuamente dentro de los compartimentos positivo y negativo, respectivamente, con el fin de alimentar dichos compartimentos positivo y negativo continuamente.

15 La energía almacenada en la batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa (1) se puede usar directamente para la operación del aparato en el que esta se instala o se puede transferir a una red eléctrica durante los períodos de consumo de pico para integrar la fuente de alimentación. Opcionalmente, se puede usar un convertidor de corriente alterna/corriente continua (CA/CC) (no mostrado en la Figura 1) para facilitar la transferencia de energía hacia y desde una red de fuente de alimentación de corriente alterna (CA).

20 La presente invención se ilustrará, adicionalmente, a continuación, por medio de los siguientes Ejemplos, que se indican con fines puramente indicativos y sin limitar la presente invención de ninguna manera.

Ejemplo 1

Mediciones de voltametría cíclica

25 Las mediciones de voltametría cíclica se llevaron a cabo en una semicelda con una configuración de tres electrodos, un electrodo de trabajo de carbono vídrioso, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). Los potenciales de reducción-oxidación $E^{\circ}_{Ox/Red}$ se obtuvieron a partir de la posición del pico de avance (E_{pa}) y el pico de retorno (E_{pr}):

$$E^{\circ}_{Ox/Red} = \frac{1}{2}(E_{pf} + E_{pr})$$

y los valores se normalizaron con referencia al par de ferroceno/ferrocenio entre disolventes (Fc/Fc⁺).

30 Las evaluaciones se llevaron a cabo en un instrumento analítico Autolab PGSTAT 128N a una velocidad de barrido de 10, 20, 50, 70, 100 y 200 mV/s. Todas las evaluaciones se llevaron a cabo por triplicado a temperatura ambiente (25 °C). Las soluciones usadas para este fin contenían:

- 35
- benzotiadiazol (Aldrich) (5 x 10⁻⁴ M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) (0,1 M) en acetonitrilo (Aldrich) (electrolito líquido no acuoso negativo del compartimento negativo) (BTD);
 - benzotiadiazol (Aldrich) (5 x 10⁻⁴ M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) (0,1 M) en carbonato de propileno (Aldrich) (electrolito líquido no acuoso negativo del compartimento negativo) (BTD);

- trifluorometanosulfonato de cobre(II) [Cu(CF₃SO₃)₂] (Aldrich) (5 x 10⁻⁴ M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) (0,1 M) en acetonitrilo (Aldrich) (electrolito líquido no acuoso positivo del compartimento positivo) (triflato de Cu);
- 5 - tetrafluoroborato de cobre(I) de tetraquisacetonitrilo [Cu(NCCH₃)₄·BF₄] (Aldrich) (5 x 10⁻⁴ M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) (0,1 M) en acetonitrilo (Aldrich) (electrolito líquido no acuoso positivo del compartimento positivo) [tetrafluoroborato de Cu(I)];
- triflato de cobre(I) de tetraquisacetonitrilo [Cu(NCCH₃)₄·CF₃SO₃] (Aldrich) (5 x 10⁻⁴ M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) (0,1 M) en carbonato de propileno (Aldrich) (electrolito líquido no acuoso positivo del compartimento positivo) [Cu(I)].

10 La Figura 2 [el potencial (E) medido en voltios (V) se indica sobre el eje x y la densidad de corriente (J) medida en amperios/cm² (A cm⁻²) se indica en el eje y] muestra el voltamograma cíclico obtenido a partir de las soluciones indicadas anteriormente (BDT) y (triflato de Cu) en acetonitrilo, a una velocidad de barrido de 200 mV/s. Se puede observar una alta diferencia de potencial de circuito abierto (E°) de 2,52 V calculada de acuerdo con la siguiente Fórmula a obtener:

$$15 \quad E^\circ = (E_1^\circ) - (E_2^\circ)$$

en la que:

- (E₁^o) es el potencial de reducción-oxidación de (triflato de Cu) calculado tal como se ha descrito anteriormente y es de 0,62 V frente a (Fc/Fc⁺);
- 20 - (E₂^o) es el potencial de reducción-oxidación de (BTD) calculado tal como se ha descrito anteriormente y es de -1,90 V frente a (Fc/Fc⁺).

La Figura 3 [el potencial (E) medido en voltios (V) se indica en el eje x y la densidad de corriente (J) medida en amperios/cm² (A cm⁻²) se indica en el eje y] muestra el voltamograma cíclico obtenido a partir de las soluciones indicadas anteriormente (BDT) y [tetrafluoroborato de Cu(I)] en acetonitrilo a una velocidad de barrido de 200 mV/s.

25 Se puede observar una alta diferencia de potencial de circuito abierto (E°) de 2,52 V calculada de acuerdo con la siguiente Fórmula a obtener:

$$E^\circ = (E_1^\circ) - (E_2^\circ)$$

en la que:

- (E₁^o) es el potencial de reducción-oxidación de [tetrafluoroborato de Cu(I)] calculado tal como se ha descrito anteriormente y es de 0,62 V frente a (Fc/Fc⁺);
- 30 - (E₂^o) es el potencial de reducción-oxidación de BTD calculado tal como se ha descrito anteriormente y es de -1,90 V frente a (Fc/Fc⁺).

La Figura 4 [el potencial (E) medido en voltios (V) se indica en el eje x y la densidad de corriente (J) medida en amperios/cm² (A cm⁻²) se indica en el eje y] muestra el voltamograma cíclico obtenido a partir de las soluciones indicadas anteriormente (BDT) y [Cu(I)] en carbonato de propileno a una velocidad de barrido de 200 mV/s.

35 Se puede observar una alta diferencia de potencial de circuito abierto (E°) de 2,29 V calculada de acuerdo con la siguiente Fórmula a obtener:

$$E^\circ = (E_1^\circ) - (E_2^\circ)$$

en la que:

- 40 - E₁^o es el potencial de reducción-oxidación de [Cu(I)] calculado tal como se ha descrito anteriormente y es de 0,43 V frente a (Fc/Fc⁺);
- E₂^o es el potencial de reducción-oxidación de (BTD) calculado tal como se ha descrito anteriormente y es de -1,86 V frente a (Fc/Fc⁺).

Ejemplo 2

45 Ensayo de estabilidad de voltametría cíclica

Los ensayos de estabilidad se llevaron a cabo usando la misma celda electroquímica que en el Ejemplo 1. Las soluciones usadas para este fin contenían:

- benzotiadiazol (Aldrich) (2×10^{-3} M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) 0,1 M en acetonitrilo (Aldrich) (electrolito líquido no acuoso negativo del compartimento negativo) (BTD);
- 5 - trifluorometanosulfonato de cobre(II) [Cu(CF₃SO₃)₂] (Aldrich) (2×10^{-3} M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) (0,1 M) en acetonitrilo (Aldrich) (electrolito líquido no acuoso del compartimento positivo) (triflato de Cu).

10 La Figura 5 [el potencial (E) medido en voltios (V) se indica en el eje x y la densidad de corriente (i) medida en amperios (A) se indica en el eje y] muestra los 150 ciclos consecutivos llevados a cabo para la solución indicada anteriormente de BTD: se puede observar cómo se pueden superponer los ciclos, lo que significa que no se produce ninguna deposición de material en el electrodo debido a reacciones parásitas o reacciones de polimerización y que el radical que se forma es estable.

15 La Figura 6 [el potencial (E) medido en voltios (V) se indica en el eje x y la densidad de corriente (i) medida en amperios (A) se indica en el eje y] muestra los 150 ciclos consecutivos llevados a cabo para la solución indicada anteriormente de (triflato de Cu): se puede observar cómo se pueden superponer los ciclos, lo que indica una buena estabilidad del par de reducción-oxidación.

Ejemplo 3

Ensayos de carga/descarga de la batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa [electrolitos: benzotiadiazol (BTD) y trifluorometanosulfonato de cobre(II) [Cu(CF₃SO₃)₂] en acetonitrilo]

20 Los ensayos de carga-descarga se llevaron a cabo usando una celda electroquímica con membrana de Teflon® (DuPont), que tiene un área de superficie de aproximadamente 0,8 cm², colocada entre dos electrodos de platino (Metrohm) que tienen un área de superficie de aproximadamente 0,7 cm². La celda electroquímica se ensambló y se selló, a continuación, en un recipiente que contenía argón (Ar). Las soluciones usadas para este fin contenían:

- 25 - benzotiadiazol (Aldrich) (1 M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) (0,1 M) en acetonitrilo (Aldrich) (electrolito líquido no acuoso negativo del compartimento negativo) (BTD), desgasificado con argón (Ar) y sometido a electrólisis con el fin de obtener benzotiadiazol en forma reducida (BTD^{·-});
- trifluorometanosulfonato de cobre(II) [Cu(CF₃SO₃)₂] (1 M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) (0,1 M) en acetonitrilo (Aldrich) (electrolito líquido no acuoso positivo del compartimento positivo) (triflato de Cu), desgasificado con argón (Ar).

30 Se introdujeron 6 ml de las soluciones indicadas anteriormente en los compartimentos respectivos. El ensayo se llevó a cabo usando un potencióstato/galvanostato (Metrohm) Autolab PGSTAT 128 N a temperatura ambiente (25 °C).

Se llevaron a cabo curvas de carga y descarga para evaluar el rendimiento de los electrolitos en la celda. Los ensayos se llevaron a cabo en modo potencióstático mediante la aplicación de un potencial de carga de 1,1 V y un potencial de descarga de 0,5 V. Cada potencial se aplicó durante un período de 120 segundos.

35 La Figura 7 [el tiempo medido en segundos (t/s) se indica en el eje x; la densidad de corriente (J) medida en miliamperios/cm² (mA cm⁻²) se indica en el eje y] muestra la curva de carga/descarga obtenida. Durante la descarga, la corriente tiene un signo negativo debido al flujo de electrones del polo negativo (BTD) al polo positivo (Cu). En cambio, durante la carga, la corriente tiene un signo positivo. Los valores de densidad de corriente son estables y, en consecuencia, ambas especies se caracterizan por una buena estabilidad durante los ciclos de oxidación-reducción (o reducción-oxidación).

40

Ejemplo 4

Ensayos de carga/descarga de la batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa [electrolitos: benzotiadiazol (BTD) y triflato de cobre(I) de tetraquisacetoneitrilo [Cu(I)] en carbonato de propileno]

Los ensayos de carga-descarga se llevaron a cabo usando la misma celda electroquímica que en el Ejemplo 3.

45 Las soluciones usadas para este fin contenían:

- benzotiadiazol (Aldrich) (1 M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) (0,1 M) en carbonato de propileno (Aldrich) (electrolito líquido no acuoso negativo del compartimento negativo) (BTD), desgasificado con argón (Ar);

- triflato de cobre(I) de tetraquisacetronitrilo $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (1 M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) (0,1 M) en carbonato de propileno (electrolito líquido no acuoso positivo del compartimento positivo) $[\text{Cu}(\text{I})]$.

5 Se introdujeron 6 ml de las soluciones indicadas anteriormente en los compartimentos respectivos. El ensayo se llevó a cabo usando un potencióstato/galvanostato (Metrohm) Autolab PGSTAT 128 N a temperatura ambiente (25 °C).

Se llevaron a cabo curvas de carga y descarga para evaluar el rendimiento de los electrolitos en la celda. Los ensayos se llevaron a cabo en modo potencióstático mediante la aplicación de un potencial de carga de 1,1 V y un potencial de descarga de 0,5 V. Cada potencial se aplicó durante un período de 120 segundos.

10 La Figura 8 [el tiempo medido en segundos (t/s) se indica en el eje x; la densidad de corriente (J) medida en miliamperios/cm² (mA cm⁻²) se indica en el eje y] muestra la curva de carga/descarga resultante. Durante la descarga, se obtiene una corriente negativa debido al flujo de electrones del polo negativo (BTD) al polo positivo (Cu). En cambio, durante la carga, la corriente tiene un signo positivo. Los valores de densidad de corriente son estables y, en consecuencia, ambas especies se caracterizan por una buena estabilidad durante los ciclos de oxidación-reducción (o reducción-oxidación).

15 Ejemplo 5

Cálculo de densidad de energía

La densidad de energía (ρ_e) de una batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa se define como la energía química contenida en ambos compartimentos (es decir, el compartimento positivo y el compartimento negativo) de la batería cargada por unidad de volumen.

20 En cada compartimento individual (es decir, el compartimento positivo y el compartimento negativo) de la batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa, resulta posible definir la capacidad específica (ρ_c) [expresada en amperios hora/litro (Ah/l)] de la solución de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\rho_c = 26,8 \cdot \text{conc} \cdot n$$

en la que *conc* es la concentración de las especies activas y *n* es el número de electrones implicados en la reacción.

25 La densidad de energía (ρ_e) [expresada en vatios hora/litro (Wh/l)] de la batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa se define de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\rho_e = \frac{\min(\rho_{c+} \cdot V_+; \rho_{c-} \cdot V_-)}{V_+ + V_-} \cdot E_0$$

en la que:

- 30
- ρ_{c+} es la capacidad específica medida en el polo positivo [expresada en amperios hora/litro (Ah/l)];
 - V_+ es el volumen de la solución de electrolito líquido no acuoso positivo [expresado en litros (l)];
 - ρ_{c-} es la capacidad específica medida en el polo negativo [expresada en amperios hora/litro (Ah/l)];
 - V_- es el volumen de la solución de electrolito líquido no acuoso negativo [expresado en litros (l)];
 - E_0 es el potencial de reacción termodinámica en la descarga [expresado en voltios (V)]. La siguiente ecuación se debe cumplir con el fin de tener una batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa equilibrada con una carga igual tanto en el polo negativo como en el polo positivo:
- 35

$$\rho_{c+} \cdot V_+ = \rho_{c-} \cdot V_-$$

en la que ρ_{c+} , V_+ , ρ_{c-} y V_- tienen los mismos significados descritos anteriormente.

Con el fin de obtener altas densidades de energía, resulta importante, por tanto, maximizar los siguientes parámetros:

- 40
- la concentración en solución de las especies de reacción;
 - el número de electrones transferidos al compartimento positivo y al compartimento negativo;
 - el potencial de celda electroquímica.

En el caso de una batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa que contiene las siguientes soluciones:

ES 2 806 984 T3

- benzotiadiazol (Aldrich) (5×10^{-4} M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) (0,1 M) en acetonitrilo (Aldrich) (electrolito líquido no acuoso negativo del compartimento negativo) (BTD), desgasificado con argón (Ar);
- 5 - triflato de cobre(I) de tetraquisacetonitrilo [Cu(NCCH₃)₄·CF₃SO₃] (Aldrich) (5×10^{-4} M) y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (Aldrich) (0,1 M) en acetonitrilo (Aldrich) (electrolito líquido no acuoso positivo del compartimento positivo) [Cu(I)];

la densidad de energía teórica (ρ_e) es de 51 Wh/l, habiéndose calculado dicha densidad de energía teórica (ρ_e) suponiendo que:

- el proceso es monoelectrónico;
- 10 - la concentración máxima de las especies es de 1,5 M;
- el valor de diferencia de potencial de circuito abierto (E°) es de 2,52 V.

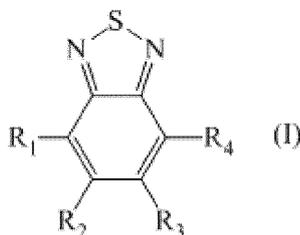
REIVINDICACIONES

1. Batería de flujo de reducción-oxidación (RFB en inglés) no acuosa, que comprende:

- un compartimento positivo, en el que se posiciona un electrodo positivo y en el que se hace fluir un electrolito líquido no acuoso positivo;
- un compartimento negativo, en el que se posiciona un electrodo negativo y en el que se hace fluir un electrolito líquido no acuoso negativo;
- una membrana de intercambio iónico posicionada entre el compartimento positivo y el compartimento negativo

en la que:

- dicho electrolito líquido no acuoso positivo comprende una solución de complejos de triflato o tetrafluoroborato de cobre [Cu(I) o Cu(II)] en al menos un disolvente orgánico;
- dicho electrolito líquido no acuoso negativo comprende una solución de al menos un benzotiadiazol o un derivado del mismo seleccionado de benzotiadiazoles que tienen la Fórmula (I) general:



en la que R₁, R₂, R₃ y R₄, idénticos o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, tal como cloro, flúor, bromo, yodo, preferentemente flúor; o representan uno de los siguientes grupos: -CN, -NO₂, -COOH, -SO₃H, -SH; o se seleccionan de: grupos alquilo C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₄, lineales o ramificados y saturados o insaturados, grupos alcoxi C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₄, lineales o ramificados y saturados o insaturados, ésteres carboxílicos que tienen la Fórmula general R'-COO-R'', en la que R' y R'', idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₄, lineales o ramificados y saturados o insaturados, ésteres sulfónicos que tienen la Fórmula general R'-OSO₂-R'', en la que R' y R'' tienen los mismos significados descritos anteriormente, tioésteres que tienen la Fórmula general R'-SO-R'', en la que R' y R'' tienen los mismos significados descritos anteriormente, grupos -(O-CH₂-CH₂)_n-OH, en los que n es un número entero que varía de 1 a 4, grupos -(O-CH(CH₃)-CH₂)_n-OH, en los que n es un número entero que varía de 1 a 4, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos en al menos un disolvente orgánico.

2. Batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dichos complejos de triflato o tetrafluoroborato de cobre [Cu(I) o Cu(II)] se seleccionan de: triflato de cobre(I) de tetraquisacetoniitrilo [Cu(NCCH₃)₄·CF₃SO₃], trifluorometanosulfonato de cobre(II) [Cu(CF₃SO₃)₂], tetrafluoroborato de cobre(I) de tetraquisacetoniitrilo [Cu(NCCH₃)₄·BF₄] o mezclas de los mismos.

3. Batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que en dicha Fórmula (I) general, R₁, R₂, R₃ y R₄, idénticos entre sí, representan un átomo de hidrógeno.

4. Batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dichos electrolitos comprenden al menos un electrolito de soporte seleccionado de tetrafluoroborato de litio (LiBF₄), hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), perclorato de litio (LiClO₄), metiltrifluorometanosulfonato de litio (LiCF₃SO₃), bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio [Li(CF₃SO₂)₂N], tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TBABF₄), tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) o mezclas de los mismos; preferentemente seleccionado de tetrafluoroborato de litio (LiBF₄), tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄).

5. Batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho disolvente orgánico se selecciona de acetonitrilo, dimetilacetamida, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, γ-butirolactona (GBL), carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de fluoroetileno, N,N-dimetilacetamida o mezclas de los mismos; preferentemente se selecciona de acetonitrilo, carbonato de propileno (PC).

6. Batería de flujo de reducción-oxidación (RFB) no acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicha membrana de intercambio iónico se selecciona de membranas poliméricas, tales como:

- 5 - membranas de intercambio aniónico, tales como membranas basadas en un copolímero de estireno-divinilbenceno o en un copolímero de clorometilostireno-divinilbenceno que contiene grupos amino, membranas basadas en poli(éter éter cetonas), membranas basadas en un copolímero de divinilbenceno-vinilpiridina que contiene un grupo piridina cuaternaria; membranas basadas en un copolímero polisulfónico aromático que contiene un grupo clorometilo y grupos amino, membranas basadas en politetrafluoroetileno (PTFE);
- 10 - membranas de intercambio catiónico, tales como membranas basadas en un copolímero de fluoropolímero basado en sulfonato de tetrafluoroetileno, membranas basadas en poli(éter éter cetonas), membranas basadas en polisulfonas, membranas basadas en polietileno, membranas basadas en polipropileno, membranas basadas en copolímeros de etileno-propileno, membranas basadas en poliimididas, membranas basadas en fluoruros de polivinilo.

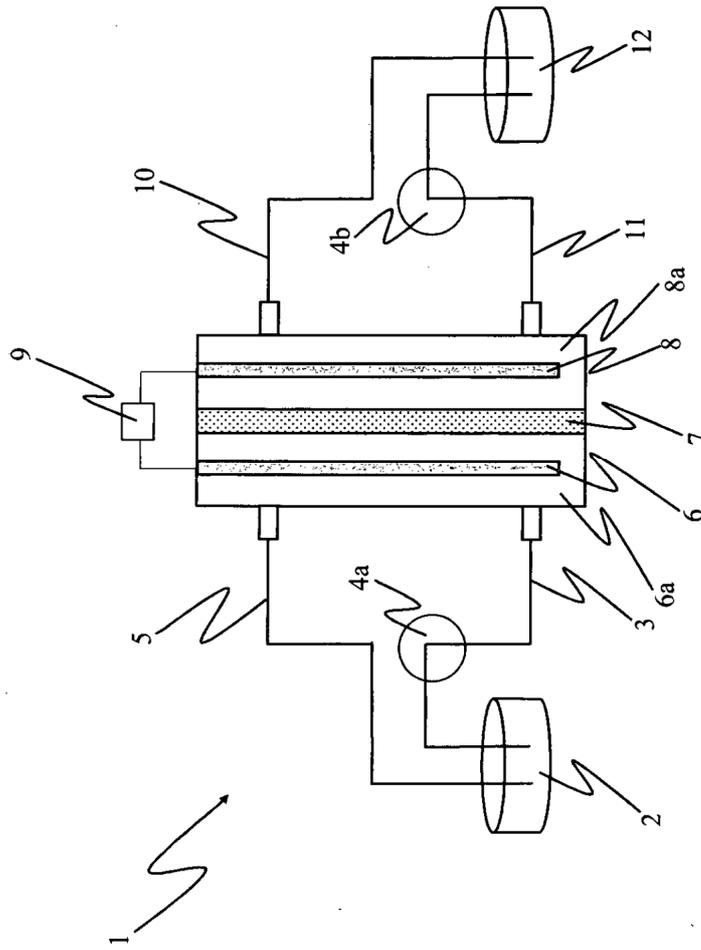


Figura 1

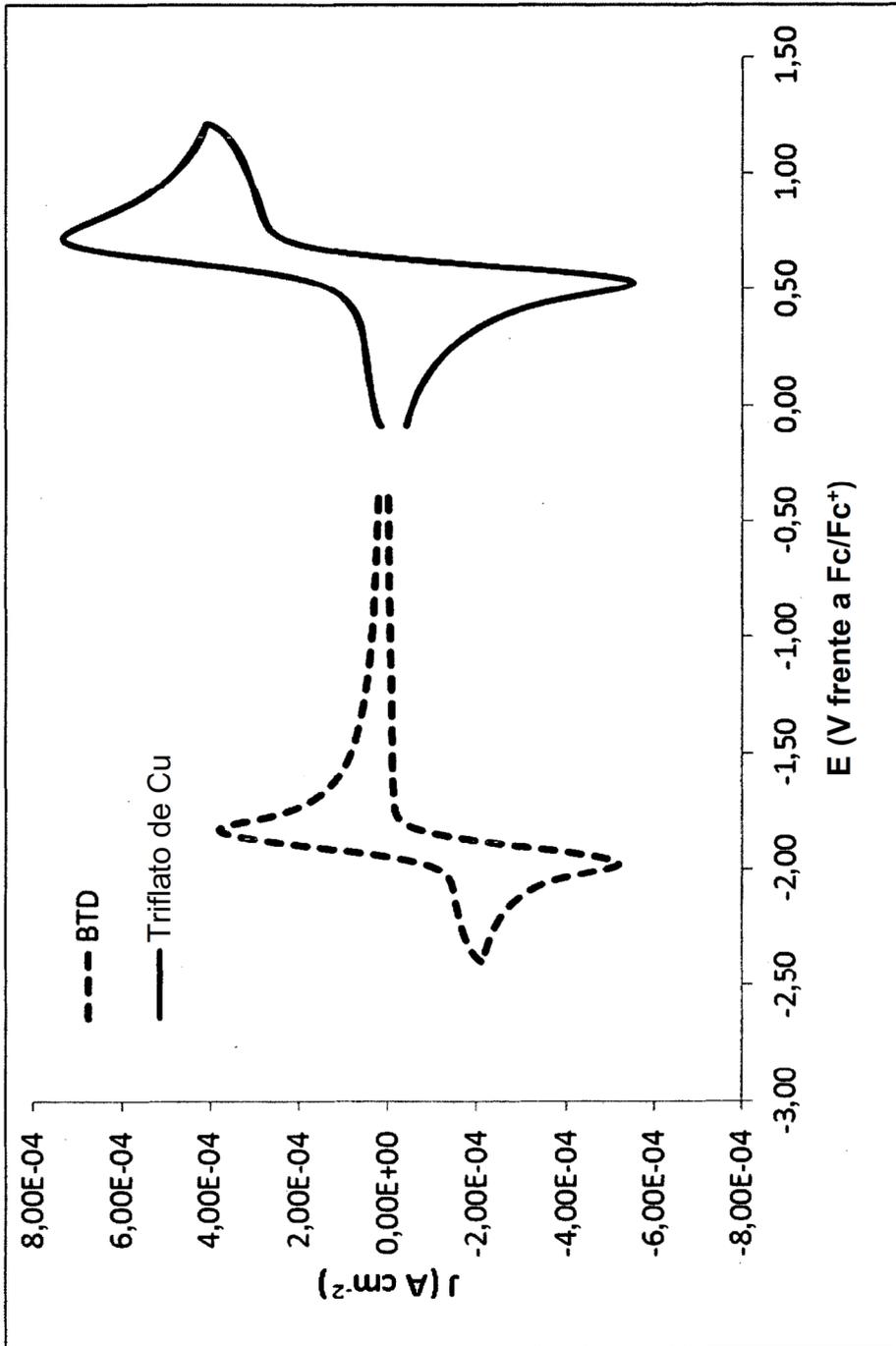


Figura 2

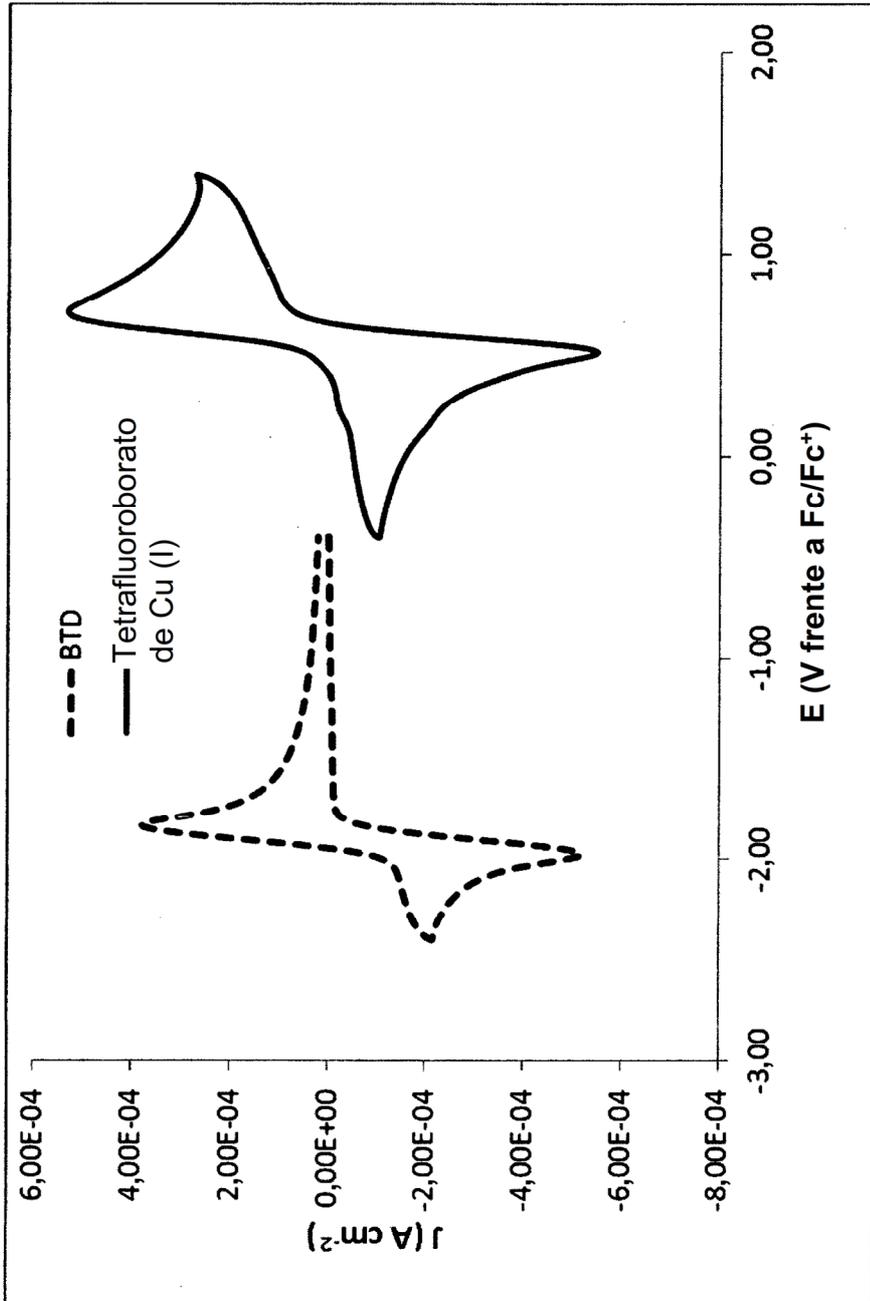


Figura 3

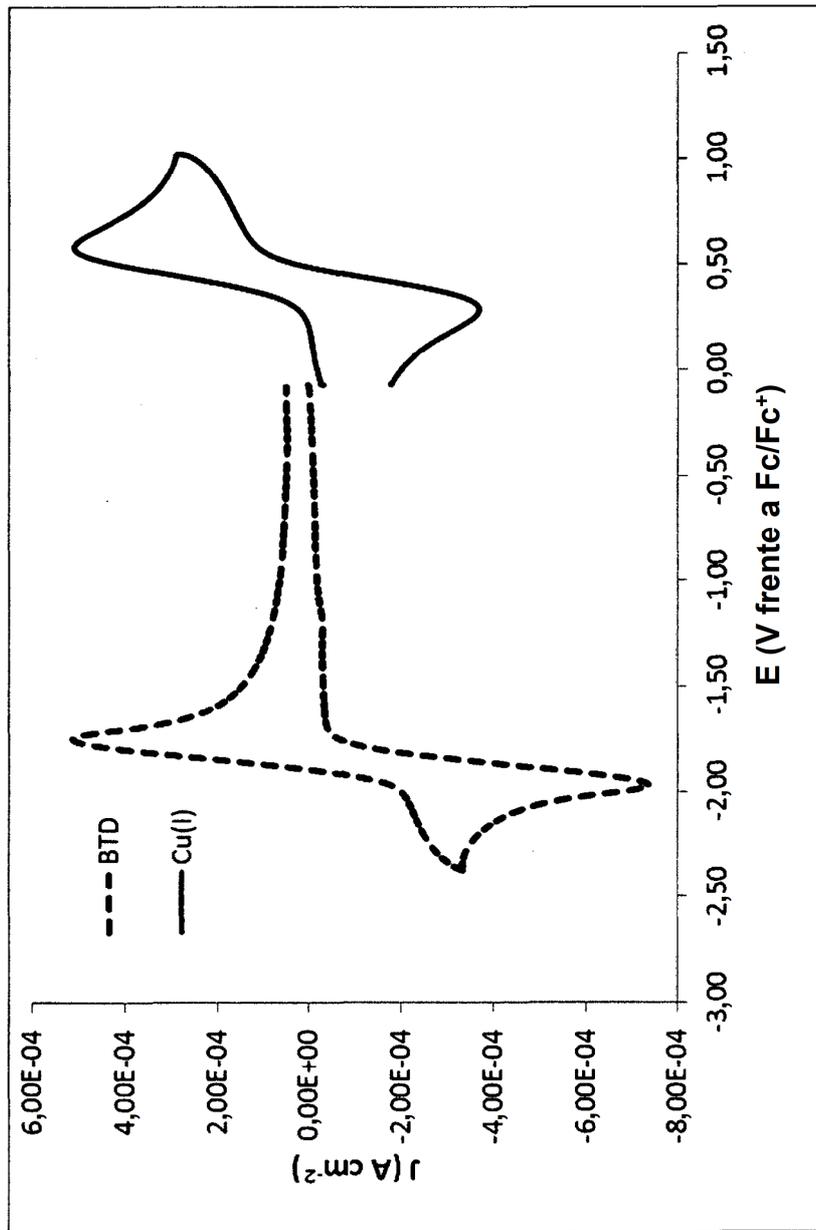


Figura 4

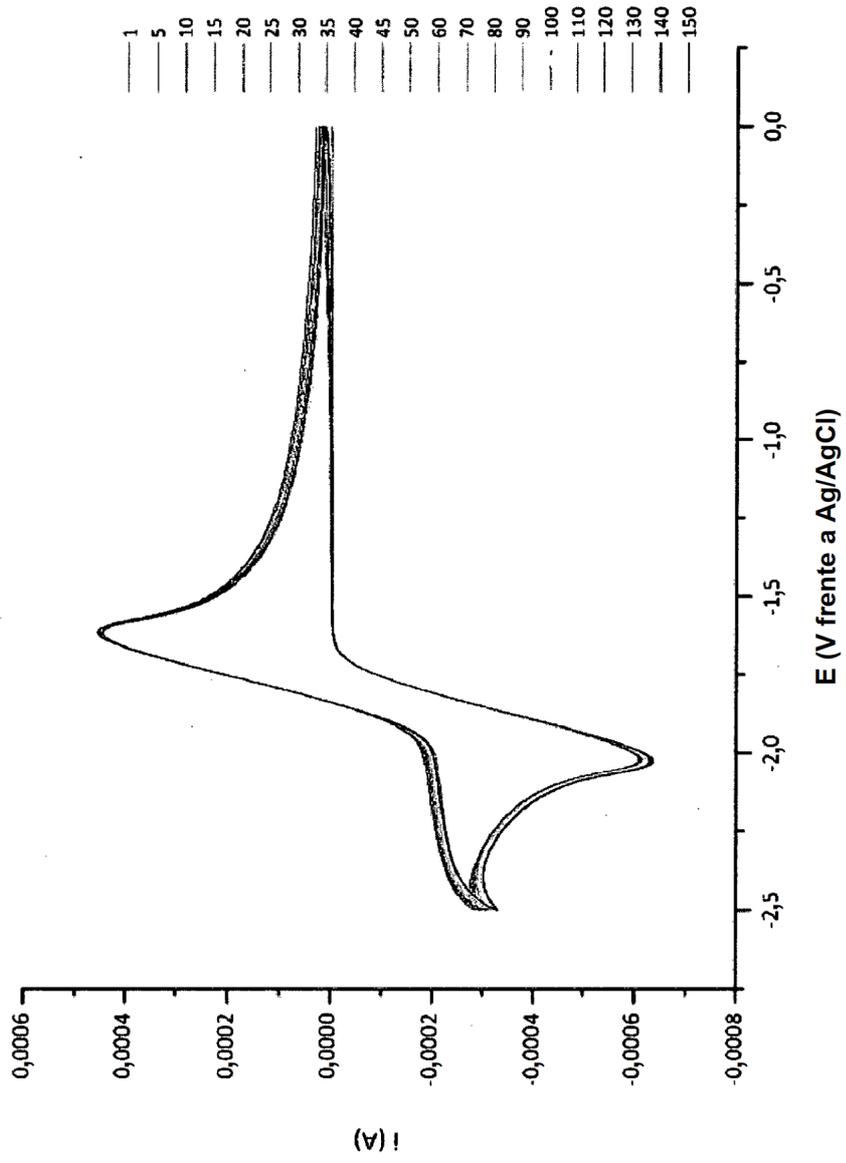


Figura 5

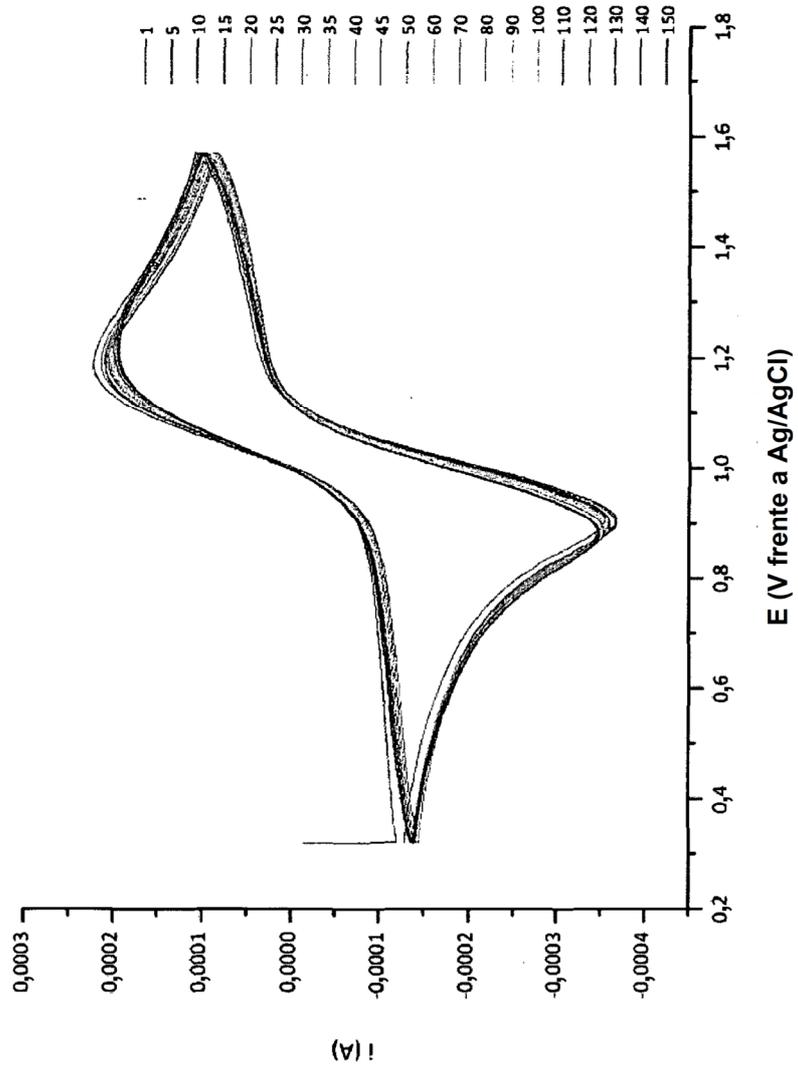


Figura 6

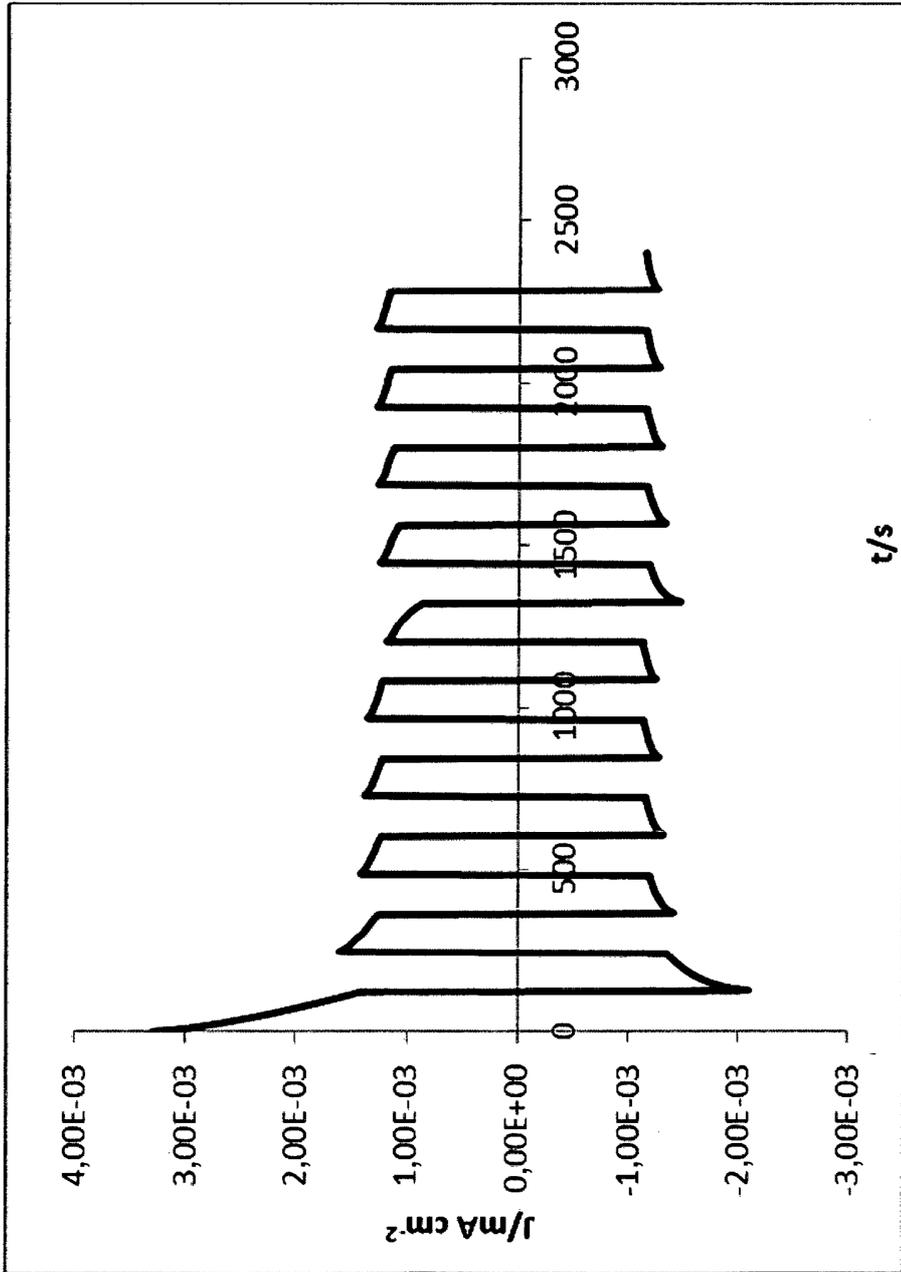


Figura 7

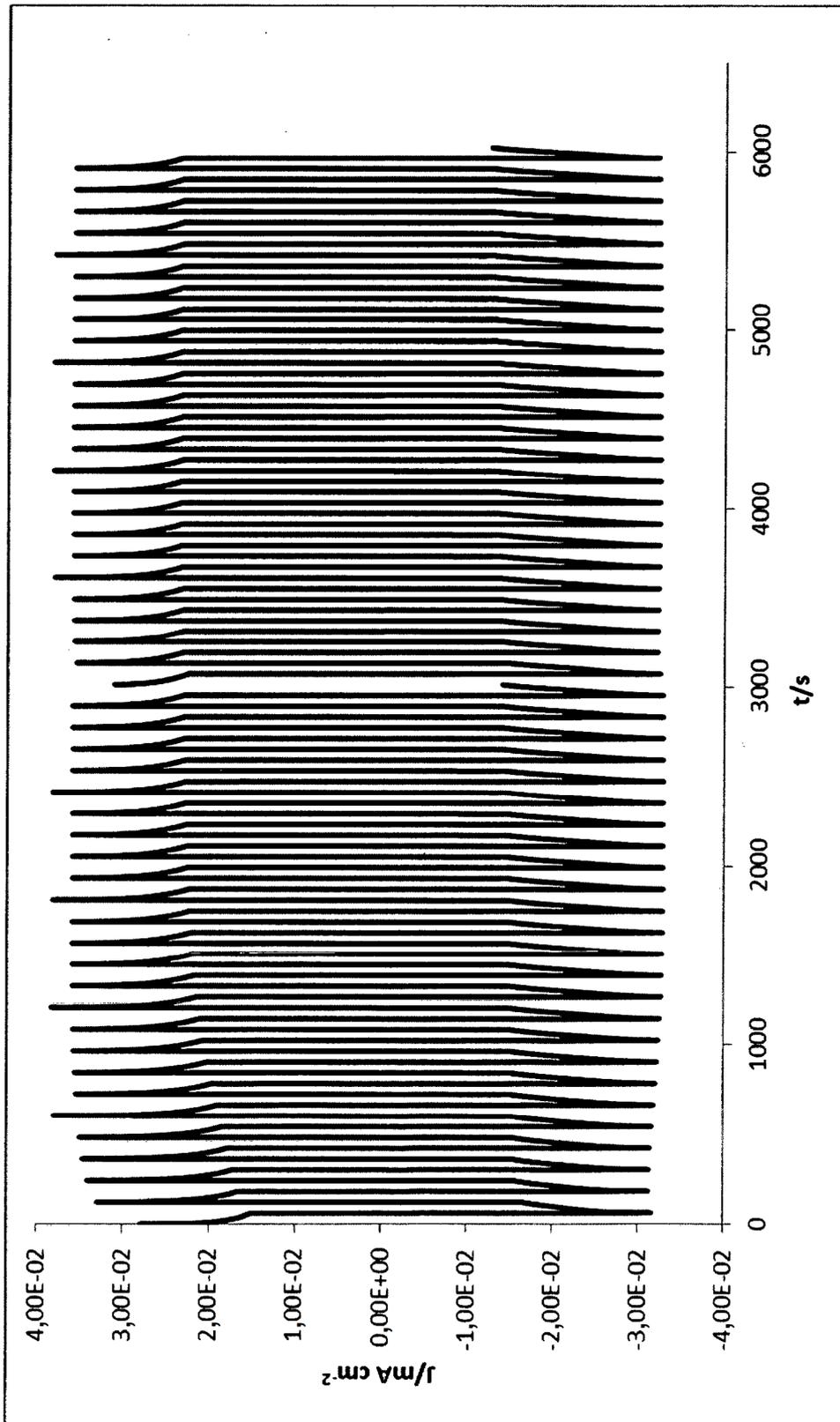


Figura 8