

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 45624 B1** (51) Cl. internationale : **H01M 8/18**
- (43) Date de publication : **29.07.2020**

-
- (21) N° Dépôt : **45624**
- (22) Date de Dépôt : **07.07.2017**
- (30) Données de Priorité : **08.07.2016 IT 20160071670**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/IB2017/054106 07.07.2017**
- (86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation:EP17752172.1
- (71) Demandeur(s) : **ENI S.p.A., Piazzale E. Mattei 1 00144 Rome (IT)**
- (72) Inventeur(s) : **TACCA, Alessandra ; PELLEGRINO, Andrea**
- (74) Mandataire : **SABA & CO.,TMP**

(54) Titre : **BATTERIES NON AQUEUSES À FLUX REDOX**

- (57) Abrégé : Batterie à flux rédox non aqueuse (RFB) comprenant: un compartiment positif dans lequel une électrode positive est positionnée et dans lequel un électrolyte liquide non aqueux positif est amené à s'écouler; un compartiment négatif dans lequel une électrode négative est positionnée et dans lequel un électrolyte liquide non aqueux négatif est amené à s'écouler; une membrane échangeuse d'ions placée entre le compartiment positif et le compartiment négatif dans laquelle: ledit électrolyte liquide non aqueux positif comprend une solution de complexes de triflate de cuivre ou de tétrafluoroborate [Cu (I) ou Cu (II)] dans au moins un solvant organique ; ledit électrolyte liquide non aqueux négatif comprend une solution d'au moins un benzothiadiazole ou d'un dérivé de celui-ci dans au moins un solvant organique. Cette batterie à flux redox non aqueux peut être utilisée avantageusement dans des dispositifs nécessitant une puissance de sortie modérée à grande (par exemple, environ 100 kW - 100 MW) pendant plusieurs heures (à savoir > 1 heure), tels que, par exemple, , des dispositifs de stockage d'énergie provenant d'installations industrielles ou de sources d'énergie alternatives (telles que l'énergie solaire ou éolienne) en vue d'une utilisation ultérieure (par exemple à usage domestique) ou à la vente.

REVENDEICATIONS

1. Batterie non aqueuse à flux redox (RFB) comprenant :

5 - un compartiment positif dans lequel une électrode positive est positionnée et dans lequel un électrolyte liquide non aqueux positif est amené à s'écouler ;

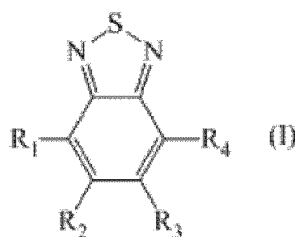
- un compartiment négatif dans lequel une électrode négative est positionnée et dans lequel un électrolyte liquide non aqueux négatif est amené à s'écouler ;

- une membrane échangeuse d'ions positionnée entre le compartiment positif et le compartiment négatif

10 dans laquelle :

- ledit électrolyte liquide non aqueux positif comprend une solution de complexes de triflate ou tétrafluoroborate de cuivre [Cu(I) ou Cu(II)] dans au moins un solvant organique ;

15 - ledit électrolyte liquide non aqueux négatif comprend une solution d'au moins un benzothiadiazole ou d'un dérivé de celui-ci choisi parmi les benzothiadiazoles ayant pour formule générale (I) :



20 dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , mutuellement identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le chlore, le fluor, le brome, l'iode, de préférence le fluor ; ou représentent l'un des groupes suivants : -CN, -NO₂, -COOH, -SO₃H, -SH ; ou sont choisis parmi : des groupes alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₄, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, des groupes alcoxy en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₄, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, des esters carboxyliques ayant pour formule générale R'-COO-R'' dans laquelle R' et R'',
25 mutuellement identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₄, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, des esters

5 sulfoniques ayant pour formule générale $R'-OSO_2-R''$ dans laquelle R' et R'' ont les mêmes significations que décrites ci-dessus, des thioesters ayant pour formule générale $R'-SO-R''$ dans laquelle R' et R'' ont les mêmes significations que celles décrites ci-dessus, des groupes $-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ dans lesquels n est un entier allant de 1 à 4, des groupes $-(O-CH(CH_3)-CH_2)_n-OH$ dans lesquels n est un entier allant de 1 à 4, des groupes aryle facultativement substitués, des groupes hétéroaryle facultativement substitués dans au moins un solvant organique.

10 2. Batterie non aqueuse à flux redox (RFB) selon la revendication 1, dans laquelle lesdits complexes de triflate ou tétrafluoroborate de cuivre [Cu(I) ou Cu(II)] sont choisis parmi :

le triflate de cuivre (I) tétrakisacétonitrile $[Cu(NCCH_3)_4 \cdot CF_3SO_3]$, le trifluorométhanesulfonate de cuivre (II) $[Cu(CF_3SO_3)_2]$, le tétrafluoroborate de cuivre (I) tétrakisacétonitrile $[Cu(NCCH_3)_4 \cdot BF_4]$, ou leurs mélanges.

15

3. Batterie non aqueuse à flux redox (RFB) selon les revendications 1 ou 2, dans laquelle, dans ladite formule générale (I), R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , mutuellement identiques, représentent un atome d'hydrogène.

20

4. Batterie non aqueuse à flux redox (RFB) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle lesdits électrolytes comprennent au moins un électrolyte de support choisi parmi le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), le méthyltrifluorométhanesulfonate de lithium ($LiCF_3SO_3$), le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium $[Li(CF_3SO_2)_2N]$, le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium ($TBABF_4$), le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium ($TBABF_4$) ou leurs mélanges ; de préférence choisi parmi le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium ($TBABF_4$).

25

5. Batterie non aqueuse à flux redox (RFB) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle ledit solvant organique est choisi parmi l'acétonitrile, le diméthylacétamide, le carbonate de diéthyle, le carbonate de diméthyle, la γ -butyrolactone (GBL), le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), la *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le carbonate de fluoroéthylène, le *N,N*-diméthylacétamide, ou leurs mélanges ; de préférence choisi parmi l'acétonitrile, le carbonate de propylène (PC).

6. Batterie non aqueuse à flux redox (RFB) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle ladite membrane échangeuse d'ions est choisie parmi des membranes polymériques, telles que :

- des membranes échangeuses d'anions telles que des membranes à base d'un copolymère de styrène-divinylbenzène ou d'un copolymère de chlorométhylstyrène-divinylbenzène contenant des groupes amino, des membranes à base de poly(étheréthercétones), des membranes à base d'un copolymère de divinylbenzène-vinylpyridine contenant un groupe pyridine quaternaire ; des membranes à base d'un copolymère polysulfonique aromatique contenant un groupe chlorométhyle et des groupes amino, des membranes à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE) ;

- des membranes échangeuses de cations telles que des membranes à base d'un copolymère de fluoropolymère à base de sulfonate de tétrafluoroéthylène, des membranes à base de poly(étheréthercétones), des membranes à base de polysulfones, des membranes à base de polyéthylène, des membranes à base de polypropylène, des membranes à base de copolymères d'éthylène-propylène, des membranes à base de polyimides, des membranes à base de polyfluorures de vinyle.