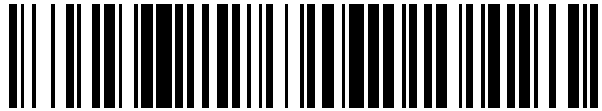


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 129**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2016 PCT/EP2016/001338**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2017 WO17025177**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2016 E 16747731 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3332438**

54 Título: **Pila de flujo redox para el almacenaje de energía eléctrica y su empleo**

30 Prioridad:

07.08.2015 DE 102015010083

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

26.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 736 129 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pila de flujo redox para el almacenaje de energía eléctrica y su empleo

5 La invención se refiere a una pila de flujo redox, también llamada batería de flujo redox o batería de inducción redox en el uso del lenguaje general, para el almacenaje de energía eléctrica. La pila de flujo redox contiene dos cámaras de polaridad específica, en las que se presentan respectivamente un compuesto químico con actividad redox, o bien un compuesto con actividad redox en ambas cámaras en forma disuelta o dispersada en una disolución electrolítica, y está en comunicación con un acumulador de líquido. De este modo se forman dos circuitos independientes para los compuestos con actividad redox disueltos o dispersados en agua o disolvente orgánico, presentes en un disolvente electrolítico, que están separados por una membrana entre las cámaras de polaridad específica. A través de esta membrana se efectúa un intercambio iónico entre ambas cámaras.

10 Las pilas son apropiadas especialmente para aplicaciones de acumuladores estacionarias, por ejemplo como batería tampón para instalaciones eólicas o solares, o bien como reservas de potencia y regulación para la compensación de carga en redes de corriente, pero también como acumuladores de energía móviles, por ejemplo para el funcionamiento de automóviles eléctricos y aparatos electrónicos.

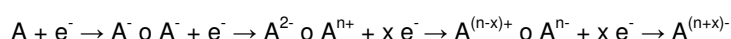
15 Las baterías de flujo redox existentes (RFB) son acumuladores de energía electroquímicos. Los compuestos necesarios para el ajuste de potencial en los electrodos son especies disueltas, con actividad redox, que se transforman respectivamente en su otra etapa redox en el proceso de carga, o bien descarga en un reactor electroquímico. A tal efecto, las disoluciones electrolíticas (católito, anólito) se extraen de un tanque y se bombean activamente a los electrodos. Los espacios anódico y catódico están separados en el reactor mediante una membrana selectiva para iones, que muestra una selectividad elevada para cationes, en especial protones (por ejemplo Nafion™). Además, también existen membranas que dejan pasar selectivamente iones de carga negativa, y bloquean iones de carga positiva. Además se utilizan membranas selectivas por tamaños (por ejemplo membranas de diálisis o ultrafiltración), que dejan pasar tanto aniones como también cationes.

20 El espacio anódico y catódico en el sentido de esta invención se definen como sigue: el espacio catódico contiene los católitos como electrolito y está limitado por el cátodo y aquella superficie de membrana que está orientada hacia el cátodo. El espacio anódico contiene los anólitos como electrolito y está limitada por el ánodo y aquella superficie de membrana que está orientada hacia el ánodo.

En el cátodo tiene lugar la reducción en la descarga y la oxidación del componente con actividad redox en la carga. En el ánodo tiene lugar la oxidación en la descarga, y la reducción del componente con actividad redox en la carga.

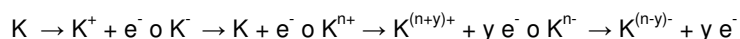
30 Descripciones ejemplares de las reacciones en una pila de flujo redox durante el proceso de carga:

Ánodo



En este caso, A es el componente con actividad redox, y n y x pueden adoptar un número natural \geq uno. Los electrones se simbolizan a través de e^- .

35 Cátodo



En este caso, K es el componente con actividad redox, y n e y pueden adoptar un número natural \geq uno. Los electrones se simbolizan a través de e^- .

En la descarga de las pilas, las reacciones anteriores se invierten.

40 Mientras se bombea disolución electrolítica se puede extraer (descarga) o alimentar (carga) corriente al sistema. De este modo, la cantidad de energía que se puede almacenar en un RFB es directamente proporcional al tamaño del tanque de reserva. Por el contrario, la potencia extraíble es una función del tamaño del reactor electroquímico.

45 Las RFB tienen una técnica de sistema compleja (BoP – Balance of Plant), que corresponde aproximadamente a la de una pila de combustible. Los tamaños constructivos habituales de los reactores aislados se mueven en el intervalo de aproximadamente 2 a 50 kW. Los reactores se pueden combinar modularmente de manera muy

sencilla, asimismo el tamaño de tanque se puede adaptar casi a voluntad. En este caso corresponde un significado especial a RFBs que funcionan con compuestos de vanadio como par redox en ambos lados (VRFB). Este sistema se describió por primera vez en 1986 (AU 575247 B), y representa actualmente el estándar técnico.

Se analizaron otros pares redox inorgánicos de bajo peso molecular (compuestos con actividad redox), entre otros a base de

- 5
- cerio (B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, M. Kumagai: "A study of the Ce(III)/Ce(IV) redox couple for redox flow battery application", *Electrochimica Acta* 47, 2002, 3971-3976),
- rutenio (M. H. Chakrabarti, E. Pelham, L. Roberts, C. Bae, M. Saleem: "Ruthenium based redox flow battery for solar energy storage", *Energy Conv. Manag.* 52, 2011, 2501-2508],
- 10
- 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),
- 15
- hierro (L. W. Hruska, R. F. Savinell: "Investigation of Factors Affecting Performance of the Iron-Redox Battery", *J. Electrochem. Soc.*, 128:1, 1981, 18-25).

Asimismo atraen atención sistemas orgánicos y parcialmente orgánicos en disoluciones acuosas. De este modo, en enero de 2014 se publicó el sistema antraquinona-ácido disulfónico/bromo, que permite densidades de corriente muy elevadas, pero plantea requisitos elevados en los materiales de todos los componentes de la batería y la seguridad del sistema debido al empleo de bromo elemental. (B. Huskinson, M. P. Marshak, C. Suh, S. Er, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz: "A metal free organic-inorganic aqueous flow battery", *Nature* 505, 2014, 195-198). Como sistemas completamente orgánicos en disolución acuosa se analizaron igualmente quinonas (B. Yang, L. Hooper-Burkhard, F. Wang, G. K. Surya Prakash, S. R. Narayanan: "An inexpensive aqueous flow battery for large-scale electrical energy storage based on water-soluble organic redox couples": *J. Electrochem. Soc.*, 161 (9), 2014, A1361 - A1380). Sin embargo, las densidades de corriente aplicables convenientemente en el sistema redox están limitadas a menos de 5 mA/cm², y la capacidad alcanzable como máximo se sitúa en menos de 10 Ah/l. La molécula radical estable 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxilo (TEMPO) se empleó igualmente en baterías de flujo redox junto con N-metilftalimidias. (Z. Li, S. Li, S. Liu, K. Huang, D. Fang, F. Wang, S. Peng: "Electrochemical properties of an allorganic redox flow battery using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-Piperidonyloxy and N-Methylphtalimid": *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14 (12), 2011, A171-A173). Debido a los potenciales y las solubilidades de materiales de partida resultantes, este sistema de materiales no se puede emplear en medio acuoso sin más, sino que éste requiere materiales peligrosos como disolvente, como por ejemplo acetónitrilo. Además, en este sistema, las densidades de corriente alcanzables, con 0,35 mA/cm², son menores que en los sistemas de materiales propuestos en la invención en al menos el factor 100. Otros sistemas electrolíticos, como LiPF₆ y TEMPO (X. Wie, W. Xu, M. Vijayakumar, L. Cosimbescu, T. Liu, V. Sprenkle, W. Wang: " TEMPO-based catholyte for high-energy density redox flow batteries" *Adv. Mater.* 2014 Vol. 26, 45, páginas 7649-7653) presuponen igualmente disolventes orgánicos y sales conductoras, que pueden liberar gases tóxicos, como por ejemplo fluoruro de hidrógeno, en caso de fallo, y plantean, por consiguiente, requisitos elevados en la seguridad del sistema.

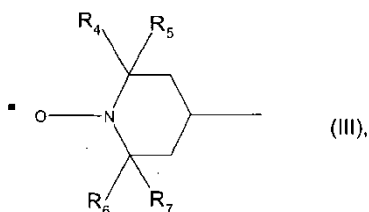
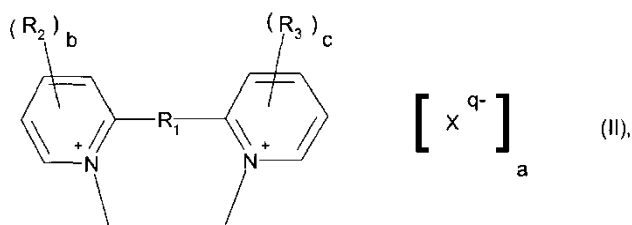
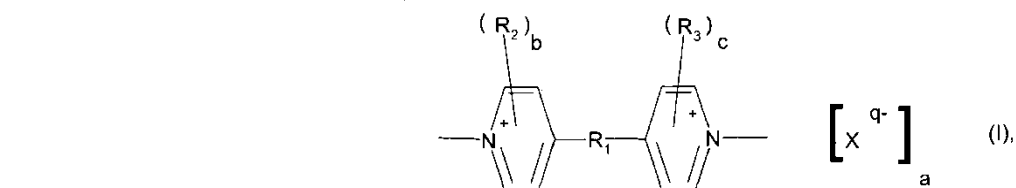
Por el documento WO 2014/026728 A1 son conocidas pilas de flujo redox con membranas semipermeables, en las que se emplean compuestos de peso molecular elevado como par redox. En el ejemplo se emplea como catolito un poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloximetacrilato-co-poli(etilenglicolmetileter)metacrilato, y como anolito un poli(4,4'-bipiridin-co-poli(etilenglicol).

Esta invención toma como base la tarea de poner a disposición una pila de flujo redox con sistemas de materiales con actividad redox seleccionados, que se puede accionar de manera segura, económica y eficiente, que contiene una disolución electrolítica con bombeabilidad mejorada, que también puede trabajar con contaminación cruzada a través de defectos de membrana, y en la que se puede alcanzar un nivel de potencial ampliado frente a disoluciones conocidas. En comparación con los compuestos poliméricos con actividad redox conocidos por el documento WO 2014/026728 A1, los componentes con actividad redox empleados según la invención se distinguen por una viscosidad claramente reducida. En comparación con los sistemas redox poliméricos conocidos, la viscosidad de disoluciones concentradas con capacidad comparable (1 mol/l de unidades con actividad redox) es claramente menor, de modo que se producen menores pérdidas de presión en el bombeo de las disoluciones, lo que se refleja en una mejor eficiencia energética. De este modo, las disoluciones concentradas de cloruro de N-dimetilviológeno presentan una viscosidad de 5 mPas a temperatura ambiente, mientras que las disoluciones concentradas de polímero de N-metilviológeno con la misma capacidad a temperatura ambiente presentan una viscosidad de 20

mPas. Además, los sistemas de materiales empleados según la invención se distinguen también por una corrosividad más reducida frente a electrolitos basados en ácido.n

5 La tarea se soluciona mediante la puesta a disposición de pilas de flujo redox con sistemas de materiales con actividad redox seleccionados, que se pueden accionar sin catalizadores, son muy convenientemente solubles en agua, económicos y compatibles entre sí. Los sistemas de materiales con actividad redox se pueden emplear también como dispersiones.

10 La presente invención se refiere a una pila de flujo redox para el almacenaje de energía eléctrica, que contiene una pila de reacción con dos cámaras de electrodos para catolito y anolito, que están en comunicación con al menos un acumulador de líquido, que están separadas por una membrana conductora de iones, y están dotadas de electrodos, estando cargadas las cámaras de electrodos respectivamente con disoluciones electrolíticas que contienen componentes con actividad redox disueltos o dispersados en un disolvente electrolítico, así como, en caso dado, sales conductoras disueltas en el mismo, y eventualmente otros aditivos. La pila de flujo redox según la invención está caracterizada por que el anolito contiene un componente con actividad redox, que contiene uno a seis, preferentemente uno a cuatro, en especial uno a tres, y de modo muy especialmente preferente uno a dos restos de la Fórmula I en la molécula, o que contiene uno a seis, preferentemente uno a cuatro, en especial uno a tres, y de modo muy especialmente preferente uno a dos restos de la Fórmula II en la molécula, y por que el catolito contiene un componente con actividad redox que contiene uno a seis, preferentemente uno a cuatro, en especial uno a tres, y de modo muy especialmente preferente uno a dos restos de la Fórmula III en la molécula, o contiene sales de hierro, o por que anolito y catolito contienen un componente con actividad redox, que contiene uno a seis, preferentemente uno a cuatro, en especial uno a tres, y de modo muy especialmente preferente uno a dos restos de la Fórmula I o de la Fórmula II en combinación con uno a seis, preferentemente uno a cuatro, en especial uno a tres, y de modo muy especialmente preferente uno a dos restos de la Fórmula III en la molécula



30 donde

las líneas que parten de los átomos de nitrógeno en las estructuras de las Fórmulas I y II y las líneas que parten de la posición 4 en la estructura de la Fórmula III representan enlaces covalentes, que unen las estructuras de las Fórmulas I, II y III con el resto de la molécula,

35 R1 significa un enlace C-C covalente o un grupo puente divalente, en especial un enlace C-C covalente, un grupo arileno o un grupo heteroarileno, y de modo muy especialmente preferente un enlace C-C covalente, un grupo fenileno, un grupo bifenileno o un grupo tiofendiilo,

R₂ y R₃, independientemente entre sí, significan alquilo, alcoxi, alquilo halogenado, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterociclilo, halógeno, hidroxilo, amino, nitro o ciano,

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

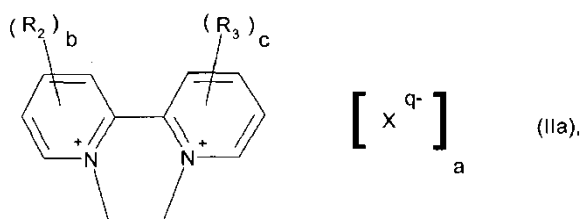
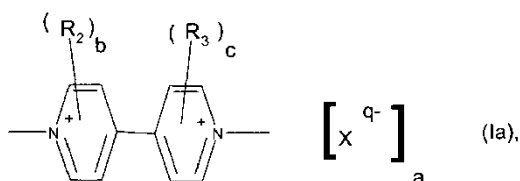
b y c, independientemente entre sí, son números enteros de 0 a 4, preferentemente 0, 1 o 2,

5 q es un número entero de 1 a 3,

a es un número con el valor 2/q, y

R₄, R₅, R₆ y R₇, independientemente entre sí, significan alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en especial C₁-C₆-alquilo, y de modo muy especialmente preferente etilo o metilo.

10 Los componentes con actividad redox empleados en el anolito preferentemente contienen uno a cuatro restos de la Fórmula Ia y/o de la Fórmula IIa en la molécula

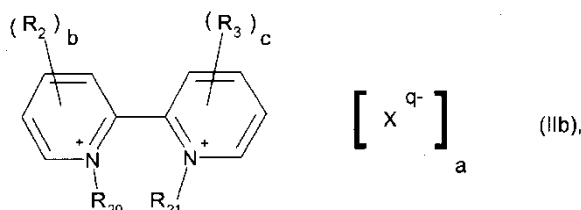
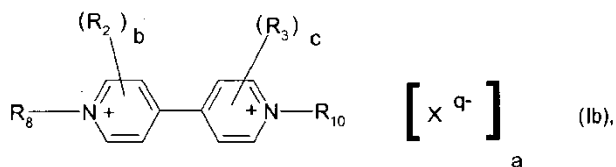


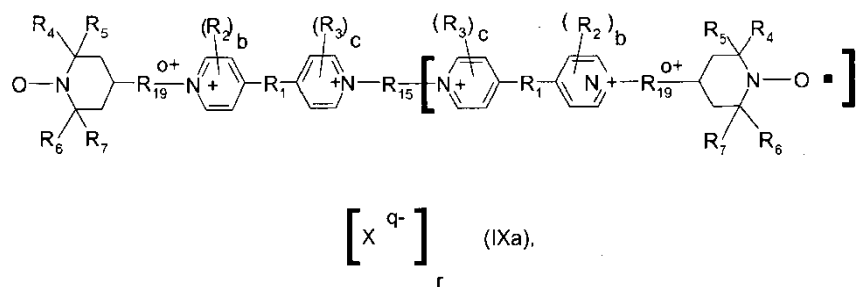
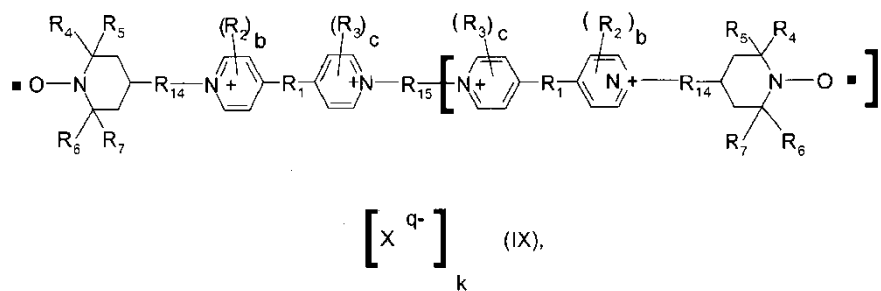
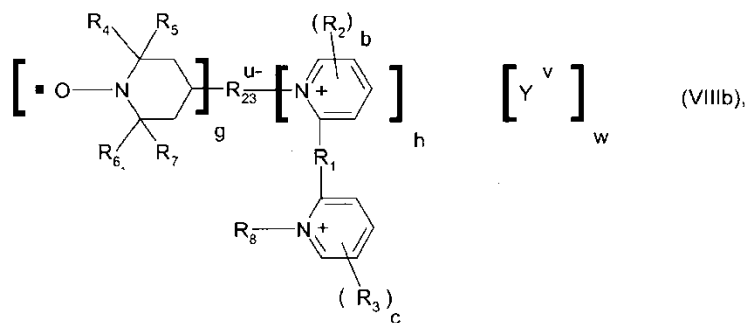
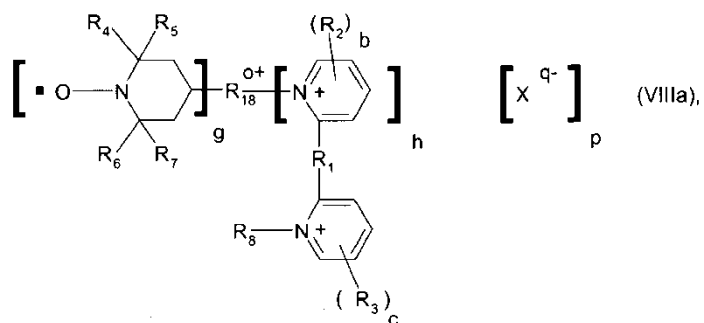
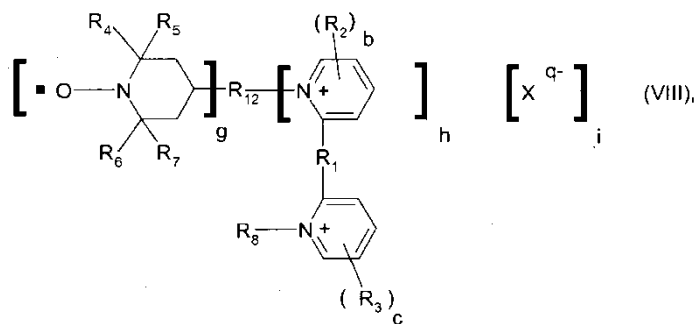
15 donde

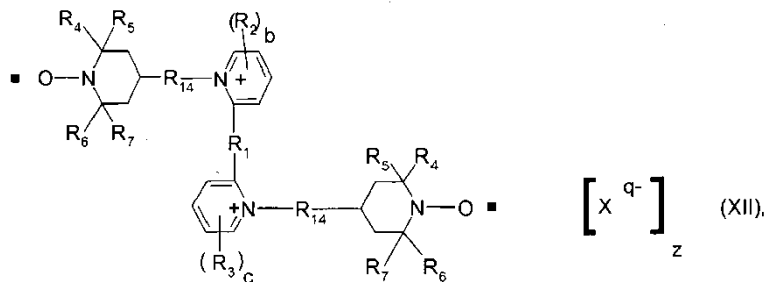
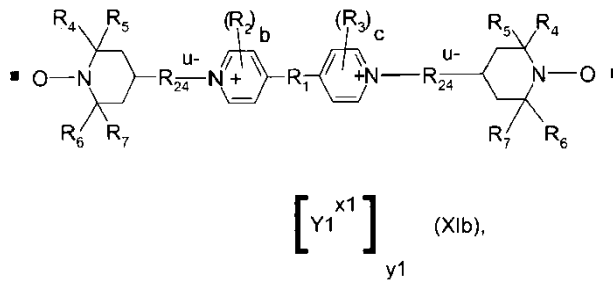
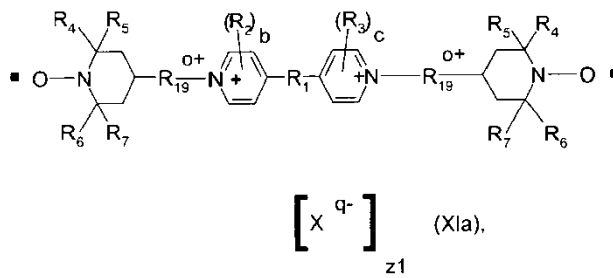
las líneas que parten de los átomos de nitrógeno en las estructuras de las Fórmulas Ia y IIa representan enlaces covalentes, que unen las estructuras de las Fórmulas Ia y IIa con el resto de la molécula, y

R₂, R₃, X, a, b, c y q poseen el significado definido anteriormente.

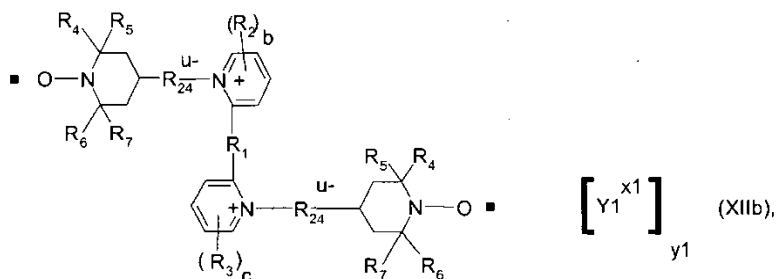
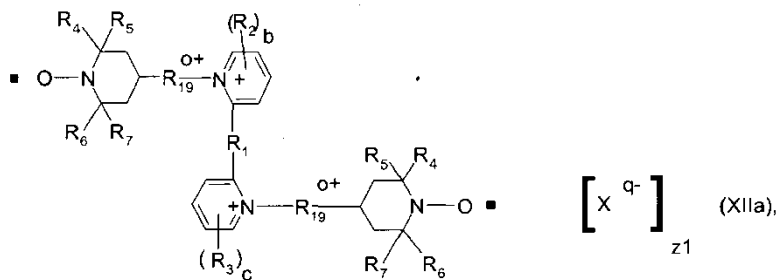
20 Los componentes con actividad redox empleados en el anolito preferentemente son compuestos de las Fórmulas Ib, IIb, IV, V, VII, VIIa, VIIb, VIII, VIIIa, VIIIb, IX, IXa, IXb, X, Xa, Xb, XI, XIa, XII, XIIa y XIIb







5



10

donde

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y X poseen el significado definido anteriormente,

- 5 R_8 y R_{10} , independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, cicloalquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, arilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, o aralquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, en especial C_1 - C_6 -alquilo, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo carboxilato, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo amida de ácido carboxílico, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo ácido carboxílico, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo ácido sulfónico, o C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo amino, y de modo muy especialmente preferente propionato, isobutionato, etilo o metilo,
- 10 R_9 es un grupo puente orgánico di- a hexavalente, en especial di- a tetravalente,
- R_{12} es un enlace orgánico o un grupo puente orgánico di- a hexavalente, en especial di- a tetravalente,
- R_{14} es un enlace covalente o un grupo puente orgánico divalente, R_{15} es un grupo puente orgánico di- a hexavalente, en especial di- a tetravalente,
- 15 R_{18} es un resto orgánico de carga positiva o di- a hexavalente, en especial di- a tetravalente, que está unido mediante enlace covalente con el átomo de nitrógeno del resto biperidilo a través de un átomo de carbono, en especial un resto amonio cuaternario di- a tetravalente, un resto fosfonio cuaternario di- a tetravalente, un resto sulfonio ternario di- a trivalente, o un resto heterocíclico de carga positiva o di- a hexavalente, en especial di- a tetravalente,
- 20 R_{19} es un resto orgánico divalente de carga positiva o, preferentemente simple, que está unido mediante enlace covalente con el átomo de nitrógeno del resto biperidilo a través de un átomo de carbono, en especial un resto amonio cuaternario, un resto fosfonio cuaternario, un resto sulfonio ternario o un resto heterocíclico divalente de carga positiva o, preferentemente simple,
- 25 R_{20} y R_{21} , independientemente entre sí, significan hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, cicloalquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, arilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, o aralquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, o dos restos R_{20} y R_{21} forman conjuntamente un grupo C_1 - C_3 -alquileno, en especial C_1 - C_6 -alquilo, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo carboxilato, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo amida de ácido carboxílico, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo ácido carboxílico, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo ácido sulfónico, o C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo amino, o significan conjuntamente etileno, y de modo muy especialmente preferente propionato, isobutionato, etilo o metilo, o significan conjuntamente etileno,
- 30 R_{22} es un grupo puente orgánico divalente,
- 35 R_{23} es un resto orgánico de carga negativa u, di a hexavalente, en especial di- a tetravalente, que está unido mediante enlace covalente con el átomo de nitrógeno del resto biperidilo a través de un átomo de carbono, en especial un resto alquileno sustituido con uno o dos grupos carboxilo o ácido sulfónico, un resto fenileno 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,
- 40 R_{24} es un resto orgánico divalente de carga negativa u, preferentemente simple, que está unido mediante enlace covalente con el átomo de nitrógeno del resto biperidilo a través de un átomo de carbono, en especial un resto alquileno sustituido con un grupo carboxilo o ácido sulfónico, un resto fenileno sustituido con un grupo carboxilo o ácido sulfónico, o un resto heterocíclico divalente sustituido con un grupo carboxilo o ácido sulfónico,
- a, b, c y q poseen el significado definido anteriormente,
- d es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3,
- 45 e es un número con el valor $(2 + 2d + 2t) / q$,
- g es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3,

h es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3,

siendo la suma de g y h un número entero de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4,

i es un número con el valor $2h / q$,

j es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3,

5 k es un número con el valor $(2 + 2j) / q$,

o es un número entero de 1 a 4,

p es un número con el valor $(o + 2h) / q$,

r es un número con el valor $(3 + 3j) / q$,

t es 0 o, si R_9 es un grupo puente orgánico divalente, significa 0 o 1,

10 u es un número entero de 1 a 4,

z es un número con el valor $2 / q$,

z1 es un número con el valor $(o+2) / q$,

15 Y, para el caso de que $2h - u$ o $2(2 - u) - u$ sea mayor que 0, significa un anión inorgánico u orgánico v- o x-valente, o una mezcla de tales aniones, o para el caso de que $2h - u$ o $2(2 - u) - u$ menor que 0, significa un catión inorgánico u orgánico v- o x-valente, o una mezcla de tales cationes,

v es un número entero de -1 a -3 o de +1 a +3,

x es un número entero de -1 a -3 o de +1 a +3,

w es 0 o un número positivo con el valor $(-u + 2h) / v$,

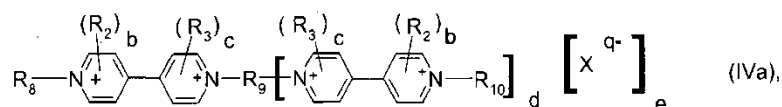
y es 0 o un número positivo con el valor $(2 - u)(j + 1) / x$,

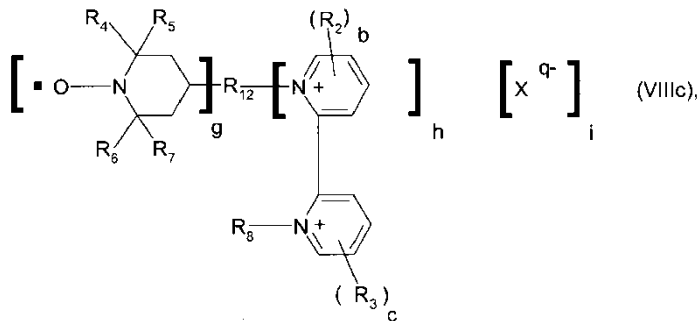
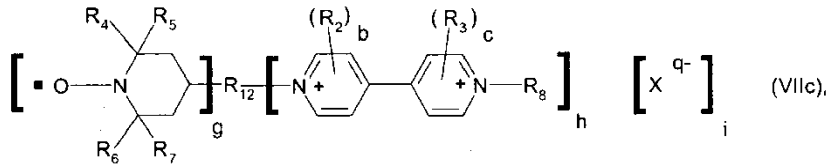
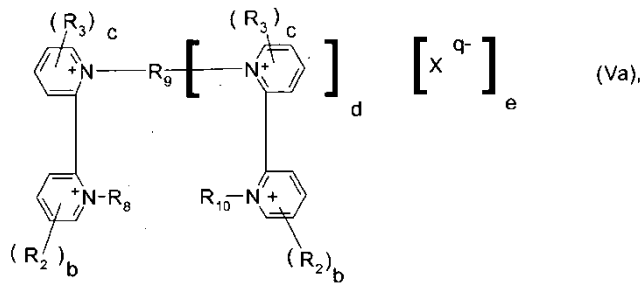
20 Y1, para el caso de que $2 - 2u$ sea menor que 0, significa un catión inorgánico u orgánico x1-valente, o una mezcla de tales cationes,

x1 es un número entero de -1 a -3 o de +1 a +3, y

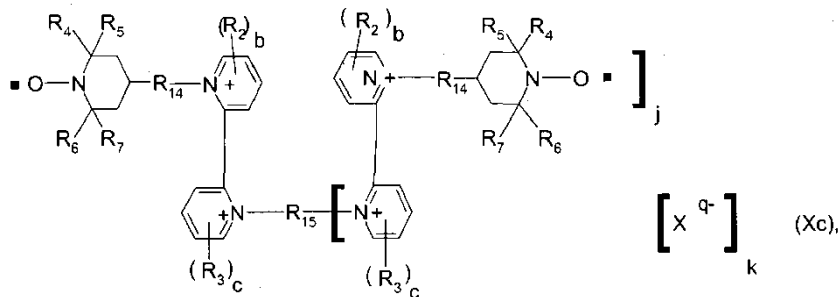
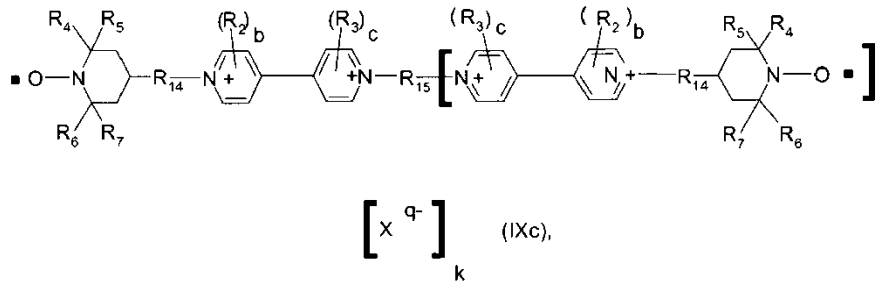
y1 es 0 o un número positivo con el valor $(2 - 2u) / x1$.

25 Los componentes con actividad redox empleados en el anolito de modo especialmente preferente son compuestos de las Fórmulas IVa, Va, VIc, VIIIc, IXc y Xc





5



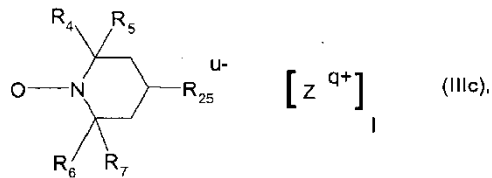
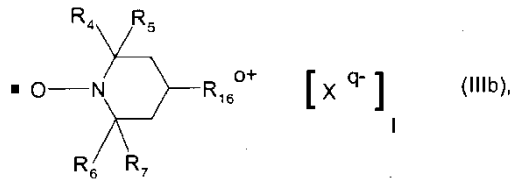
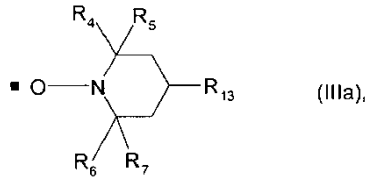
10 donde

R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₂, R₁₄, R₁₅ y X poseen el significado definido anteriormente, y

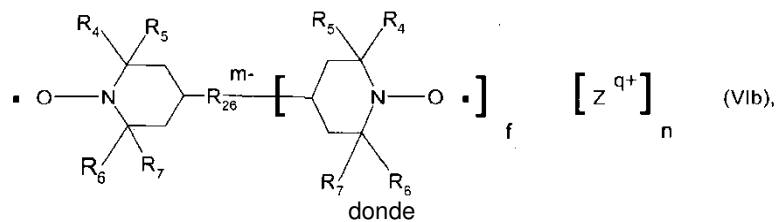
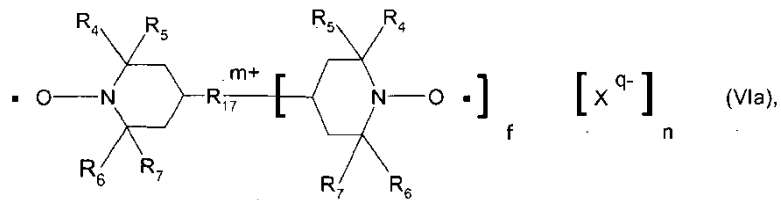
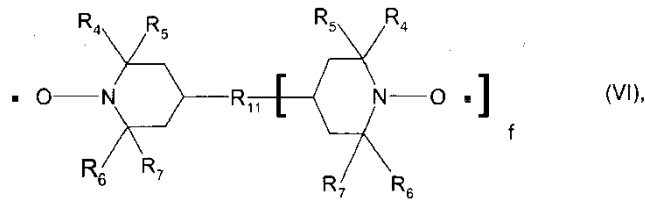
b, c, d, e, g, h, i, j, k y q poseen el significado definido anteriormente.

Componentes con actividad redox empleados preferentemente en el catolito son compuestos de las Fórmulas IIIa, IIIb, IIIc, VI, VIa y/o VIb, así como de las Fórmulas definidas anteriormente VII, VIIa, VIIb, VIII, VIIIb, VIIIa, IX, IXa, IXb, X, Xa y/o Xb

5



10



15

R₄, R₅, R₆, R₇, X, o, u y q poseen el significado definido anteriormente,

R₁₁ es un grupo puente orgánico di- a tetravalente,

20

R₁₃ es hidrógeno, alquilo, alcoxi, alquilo halogenado, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterociclilo, halógeno, hidroxilo, amino, nitro o ciano, y

R₁₆ es un resto orgánico con carga positiva o, preferentemente simple, monovalente, en especial un resto amonio cuaternario, un resto fosfonio cuaternario, un resto sulfonio ternario o un resto heterocíclico de carga o, preferentemente simple, monovalente, y

5 R₁₇ es un resto orgánico de carga positiva m, di- a tetravalente, en especial un resto amonio di- a tetravalente cuaternario, un resto fosfonio di- a tetravalente cuaternario, un resto sulfonio di- a tetravalente ternario o un resto heterocíclico de carga positiva m di- a tetravalente,

R₂₅ es un resto de carga negativa u, preferentemente simple, monovalente, en especial un resto carboxilo o ácido sulfónico, o un resto heterocíclico de carga negativa u, preferentemente simple, monovalente,

10 R₂₆ es un resto orgánico de carga negativa m di- a tetravalente, en especial un resto alquileo sustituido con uno o dos grupos carboxilo o ácido sulfónico, o un resto fenileno 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 es un catión inorgánico u orgánico q-valente, o una mezcla de tales cationes,

f es un número entero de 1 a 3,

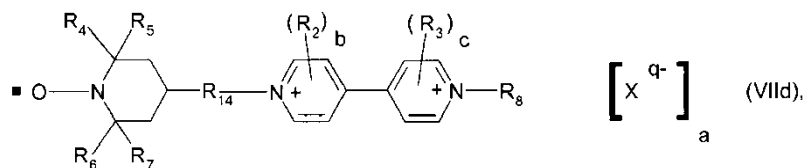
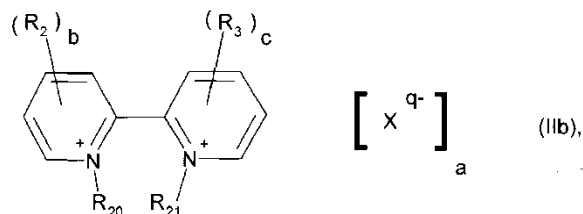
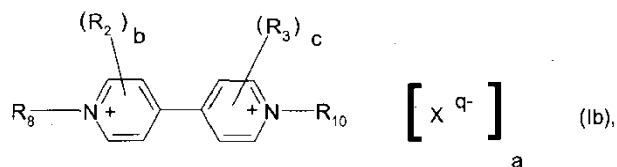
l es un número con el valor o / q o u / q,

15 m es un número entero de 1 a 4, y

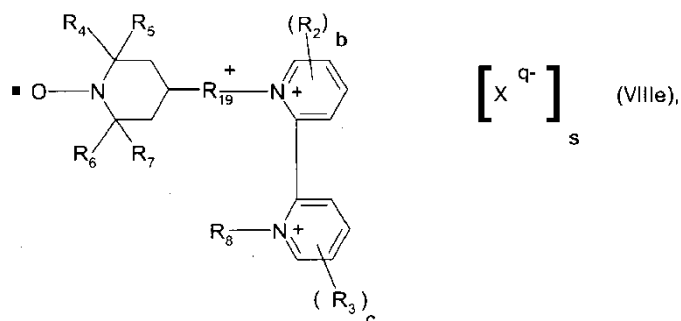
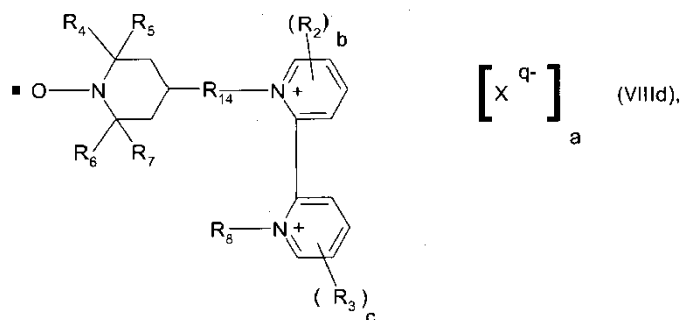
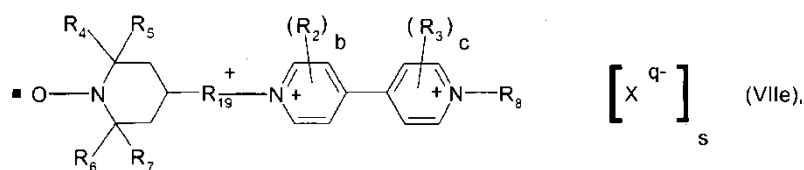
n significa es un número con el valor m / q.

Componentes con actividad redox empleables en el catolito de modo especialmente preferente son compuestos de las Fórmulas VI, VIa, VIId, VIIf, IXc y/o Xc definidas anteriormente.

20 Compuestos con actividad redox, empleados según la invención de modo muy especialmente preferente, son aquellos de las Fórmulas Ib, IIb, VIId, VIIe, VIIfd y/o VIIIe



25



5 donde

R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₄, R₁₉ y X poseen el significado definido anteriormente,

10 R₂₀ y R₂₁, independientemente entre sí, significan hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, cicloalquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, arilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, o aralquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, o dos restos R₂₀ y R₂₁ forman conjuntamente un grupos C₁-C₃-alquileno, en especial C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo carboxilato, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo amida de ácido carboxílico, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo ácido carboxílico, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo ácido sulfónico, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo amino, o conjuntamente etileno, y de modo muy especialmente preferente propionato, isobutionato, etilo o metilo, o conjuntamente etileno,

a, b, c y q poseen el significado definido anteriormente, y

s es un número con el valor 3 / q.

20 De estos compuestos empleados de modo especialmente preferente se emplean aquellos de las Fórmulas Ib, IIb, VIIId, VIIe, VIIId y/o VIIIf en el anolito y aquellos de las Fórmulas VIIId, VIIe, VIIId y/o VIIIf en el catolito.

De modo muy especialmente preferente, el catolito contiene compuestos de las Fórmulas IIIa, IIIb o IIIc y el anolito contiene los compuestos de las Fórmulas Ib o IIb definidas anteriormente.

25 El catolito contiene en especial compuestos de la Fórmula IIIb definida anteriormente, y el anolito contiene los compuestos de la Fórmula Ib definida anteriormente.

Son ejemplos de compuestos de la Fórmula IIIb preferentes sales de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-(N,N,N-trialquilamonio), en especial sales de 2,2,6,6,-tetrametilpiperidin-4-(N,N,N-trimetilamonio) y de modo muy

especialmente preferente, y de modo muy especialmente preferente cloruro de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-(N, N, N-trimetilamonio).

Son ejemplos de compuestos de la Fórmula Ib preferentes sales de N,N'-dialquilviológeno, en especial sales de N,N'-dimetilviológeno y de modo muy especialmente cloruro de N,N'-dialquilviológeno.

- 5 Compuestos con actividad redox especialmente preferentes son aquellos de las Fórmulas VII, VIIa, VIIb, VIIc, VIId, VIIe, VIII, VIIIa, VIIIb, VIIIc, VIId, VIIIe, IX, IXa, IXb, IXc, X, Xa, Xa y Xc definidas anteriormente. Éstos contienen tanto restos biperidilo electroactivos como también restos nitróxido electroactivos, y se pueden emplear tanto en el catolito como también en el anolito, preferentemente en ambas cámaras los mismos compuestos.

- 10 Los compuestos con actividad redox de las Fórmulas VII, VIIa, VIIb, VIIc, VIId, VIIe, VIII, VIIIa, VIIIb, VIIIc, VIId, VIIIe, IX, IXa, IXb, IXc, X, Xa, Xb y Xc definidas anteriormente son moléculas en combinación de unidad con actividad redox positiva y negativa (TEMPO y viológeno). Hasta el momento, estas unidades redox se emplearon siempre en la forma de dos diferentes sustancias. Las moléculas en combinación especialmente preferentes según la invención se pueden tanto oxidar como también reducir. Una de las ventajas que se producen de este modo consiste en que las disoluciones en el mezclado se deterioran de manera ya irreversible, a modo de ejemplo debido a defectos de membrana. También los potenciales se pueden ajustar mediante selección de ambas unidades con actividad redox, y optimizar de este modo a diversos escenarios de aplicación.

- 20 Si uno de los restos R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} , R_{13} , R_{20} y/o R_{21} significa alquilo, el grupo alquilo puede ser tanto ramificado como también no ramificado. Un grupo alquilo contiene típicamente uno a veinte átomos de carbono, preferentemente uno a diez átomos de carbono. Son ejemplos de grupos alquilo: 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. Son especialmente preferentes grupos alquilo con uno a seis átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden estar sustituidos en caso dado, a modo de ejemplo con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos carboxilato o sulfonato, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino, o con átomos de halógeno.

- 30 Si uno de los restos R_2 , R_3 y/o R_{13} significa alcoxi, el grupo alcoxi puede estar constituido por una unidad alquilo, que puede ser tanto ramificada como también no ramificada. Un grupo alcoxi contiene típicamente uno a veinte átomos de carbono, preferentemente uno a diez átomos de carbono. Son ejemplos de grupos alcoxi: 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. Son especialmente preferentes grupos alcoxi con uno a seis átomos de carbono.

- 35 Si uno de los restos R_2 , R_3 y/o R_{13} significa alquilo halogenado, el grupo alquilo halogenado puede ser tanto ramificado como también no ramificado. Un grupo alquilo contiene típicamente uno a veinte átomos de carbono, que están sustituidos a su vez, independientemente entre sí, con uno o varios átomos de halógeno, preferentemente uno a diez átomos de carbono. Son ejemplos de átomos de halógeno flúor, cloro, bromo o yodo. Son preferentes flúor y cloro. Son ejemplos de grupos alquilo halogenado: trifluormetilo, difluormetilo, fluormetilo, bromodifluormetilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 1,1-difluoretilo, 2,2,2-trifluoretilo, 1,1,2,2-tetrafluoretilo, 2-cloro-1,1,2-trifluoretilo, pentafluoretilo, 3-bromopropilo, 2,2,3,3-tetrafluorpropilo, 1,1,2,3,3,3-hexafluorpropilo, 1,1,1,3,3,3-hexafluorpropilo, 3-bromo-2-metilpropilo, 4-bromobutilo, perfluorpentilo.

- 40 Si uno de los restos R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} , R_{13} , R_{20} y/o R_{21} significa cicloalquilo, el grupo cicloalquilo es típicamente un grupo cíclico, que contiene tres a ocho, preferentemente cinco, seis o siete átomos de carbono de anillo, que pueden estar sustituidos respectivamente de modo independiente entre sí. Son ejemplos de sustituyentes grupos alquilo o dos grupo alquilo, que pueden formar otro anillo junto con los carbonos de anillo a los que están unidos. Son ejemplos de grupos cicloalquilo ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo. Los grupos cicloalquilo pueden estar sustituidos en caso dado, a modo de ejemplo con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos carboxilato o sulfonato, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino, o con átomos de halógeno.

- 50 Si uno de los restos R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} , R_{13} , R_{20} y/o R_{21} significa arilo, el grupo arilo es típicamente un grupo cíclico aromático, que contiene cinco a catorce átomos de carbono, que pueden estar sustituidos respectivamente de modo independiente entre sí. Son ejemplos de sustituyentes grupos alquilo o dos grupos alquilo, que pueden formar otro anillo junto con los carbonos de anillo a los que están unidos. Son ejemplos de grupos arilo fenilo, bifenilo, antrilo o fenantolilo. Los grupos arilo pueden estar sustituidos en caso dado, a modo de ejemplo con

grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos carboxilato o sulfonato, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino, o con átomos de halógeno.

5 Si uno de los restos R_2 , R_3 y/o R_{13} significa heterociclilo, el grupo heterociclilo puede presentar típicamente un grupo cíclico con cuatro a diez átomos de carbono de anillo y al menos un heteroátomo de anillo, que pueden estar sustituidos respectivamente de modo independiente entre sí. Son ejemplos de sustituyentes grupos alquilo, o dos grupos alquilo que pueden formar otro anillo junto con los carbonos de anillo a los que están unidos. Son ejemplos de heteroátomos oxígeno, nitrógeno, fósforo, boro, selenio o azufre. Son ejemplos de grupos heterociclilo furilo, tienilo, pirrolilo o imidazolilo. Los grupos heterociclilo son preferentemente aromáticos. Los grupos heterociclilo pueden estar sustituidos en caso dado, a modo de ejemplo con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos carboxilato o éster de ácido sulfónico, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino, o con átomos de halógeno.

15 Si uno de los restos R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} , R_{13} , R_{20} y/o R_{21} significa aralquilo, el grupo aralquilo es típicamente un grupo arilo, definiéndose arilo ya previamente, al que está unido un grupo alquilo mediante enlace covalente. El grupo aralquilo puede estar sustituido en el anillo aromático, a modo de ejemplo con grupos alquilo o con átomos de halógeno. Un ejemplo de un grupo aralquilo es bencilo. Los grupos aralquilo pueden estar sustituidos en caso dado, a modo de ejemplo con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos carboxilato o sulfonato, 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_2 , R_3 y/o R_{13} significa amino, el grupo puede no estar sustituido o portar uno o dos o tres sustituyentes, preferentemente grupos alquilo y/o arilo. Los sustituyentes alquilo pueden ser tanto ramificados como también no ramificados. Un grupo mono- o dialquilamino contiene típicamente uno o dos grupos alquilo con uno a veinte átomos de carbono, preferentemente con uno a seis átomos de carbono. Son ejemplos de grupos monoalquilamino metilamino, etilamino, propilamino o butilamino. Son ejemplos de grupos dialquilamino: dietilamino, dipropilamino o dibutilamino. Son ejemplos de grupos trialquilamino: trietilamino, tripropilamino o tributilamino.

25 Si uno de los restos R_2 , R_3 y/o R_{13} significa halógeno, se debe entender por éste un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo unido mediante enlace covalente. Son preferentes flúor o cloro.

Si R_1 significa un grupo puente divalente, se debe entender por éste un resto divalente inorgánico u orgánico. Son ejemplos de restos divalentes inorgánicos -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -OP(O)O- o -NH-. Son ejemplos de restos divalentes orgánicos alquilenos, cicloalquilenos, arilenos, aralquilenos o heterociclilenos.

30 Si R_{14} y R_{22} significan un grupo puente divalente orgánico, se debe entender por éste un resto orgánico que está unido al resto de la molécula a través de dos enlaces covalentes. Son ejemplos de restos divalentes orgánicos R_{14} o R_{22} alquilenos, alquenilo, poli(alquilenoxi), alquilenamino, poli(alquilenamino), cicloalquilenos, arilenos, aralquilenos o heterociclilenos.

35 Los grupos alquilenos pueden ser ramificados como también no ramificados. Un grupo alquilenos contiene típicamente uno a veinte átomos de carbono, preferentemente dos a cuatro átomos de carbono. Son ejemplos de grupos alquilenos: metileno, etileno, propileno y butileno. Los grupos alquilenos pueden estar sustituidos en caso dado, a modo de ejemplo con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos carboxilato o sulfonato, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino, o con átomos de halógeno.

40 Los grupos alquilenoxi y poli(alquilenoxi) pueden contener grupos alquilenos tanto ramificados como también no ramificados. Un grupo alquilenos que se presenta en un grupo alquilenoxi o poli(alquilenoxi) contiene típicamente dos a cuatro átomos de carbono, preferentemente dos o tres átomos de carbono. El número de unidades recurrentes de los grupos poli(alquilenoxi) puede oscilar en amplios intervalos. Los números de unidades recurrentes típicos se mueven en el intervalo de 2 a 50. Son ejemplos de grupos alquilenoxi: etilenoxi, propilenoxi y butilenoxi. Son ejemplos de grupos poli(alquilenoxi): poli(etilenoxi), poli(propilenoxi) y poli(butilenoxi).

45 Los grupos alquilenamino y poli(alquilenamino) pueden contener grupos alquilenos tanto ramificados como también no ramificados. Un grupo alquilenos que se presenta en un grupo alquilenamino o poli(alquilenamino) contiene típicamente dos a cuatro átomos de carbono, preferentemente dos o tres átomos de carbono. El número de unidades recurrentes en los grupos poli(alquilenamino) puede oscilar en amplios intervalos. Los números típicos de unidades recurrentes se mueven en el intervalo de 2 a 50. Son ejemplos de grupos alquilenamino: etilenamino, propilenamino y butilenamino. Son ejemplos de grupos poli(alquilenamino): poli(etilenamino), poli(propilenamino) y poli(butilenamino).

50 Los grupos cicloalquilenos contienen típicamente cinco, seis o siete átomos de carbono de anillo, que pueden estar sustituidos respectivamente de modo independiente entre sí. Son ejemplos de sustituyentes grupos alquilo o dos

grupos alquilo, que pueden formar otro anillo junto con los carbonos de anillo a los que están unidos. Es un ejemplo de un grupo cicloalquileo ciclohexileno. Los grupos cicloalquileo pueden estar sustituidos en caso dado, a modo de ejemplo con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos carboxilato o sulfonato, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino, o con átomos de halógeno.

5 Los grupos arileno son típicamente grupos cíclicos aromáticos, que contienen cinco a catorce átomos de carbono, que pueden estar sustituidos respectivamente de modo independiente entre sí. Son ejemplos de grupos arileno 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 sustituidos en caso dado, a
10 modo de ejemplo con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos carboxilato o sulfonato, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino, o con átomos de halógeno. Son otros ejemplos de sustituyentes grupos alquilo o dos grupos alquilo, que pueden formar otro anillo junto con los átomos de carbono de anillo a los que están unidos.

15 Los grupos heterociclilo son típicamente grupos cíclicos con cuatro a diez átomos de carbono de anillo y al menos un heteroátomo de anillo, que pueden estar sustituidos respectivamente de modo independiente entre sí. Son ejemplos de heteroátomos oxígeno, nitrógeno, fósforo, boro, selenio o azufre. Son ejemplos de grupos heterociclileno furanodiilo, tiofenodiilo, pirroldiilo o imidazoldiilo. Los grupos heterociclileno son preferentemente aromáticos. Los grupos heterociclilo pueden estar sustituidos en caso dado, a modo de ejemplo con grupos carboxilo o ácido sulfónico, con grupos carboxilato o sulfonato, con grupos carboxilamida o amida de ácido sulfónico, con grupos hidroxilo o amino, o con átomos de halógeno. Son otros ejemplos de sustituyentes grupos alquilo o dos
20 grupos alquilo, que pueden formar otro anillo junto con los átomos de carbono de anillo a los que están unidos.

Los grupos aralquileo son típicamente grupos arilo, a los que pueden estar unidos uno o dos grupos alquilo mediante enlace covalente. Los grupos aralquilo pueden estar unidos al resto de la molécula mediante enlace covalente a través de su resto arilo y su resto alquilo, o a través de dos restos alquilo. El grupo aralquileo puede estar sustituido en el anillo aromático, a modo de ejemplo con grupos alquilo o con átomos de halógeno. Son
25 ejemplos de grupos aralquileo bencileno o dimetilfenileno (xilileno).

Si uno de los restos R_9 , R_{11} , R_{12} o R_{15} significa un grupo puente di- a hexavalente orgánico, se debe entender por éste un resto orgánico, que está unido al resto de la molécula a través de dos, tres, cuatro, cinco o seis enlaces covalentes.

30 Son ejemplos de restos divalentes orgánicos alquileo, alquilenoxi, poli(alquilenoxi), alquilenamino, poli(alquilenamino), cicloalquileo, arileno, aralquileo o heterociclileno. Estos restos ya se han descrito detalladamente más arriba.

35 Son ejemplos de restos trivalentes orgánicos alquiltriilo, alcoxitriilo, tris-poli(alquilenoxi), tris-poli(alquilenamino), cicloalquiltriilo, ariltriilo, aralquiltriilo o heterocicliltriilo. Estos restos corresponden a los restos divalentes ya descritos detalladamente más arriba, con la diferencia de que éstos están unidos al resto de la molécula con tres enlaces covalentes, en lugar de dos enlaces covalentes.

Son ejemplos de restos tetravalentes orgánicos alquilcuaternilo, alcoxicuaternilo, cuater-poli(alquilenoxi), cuater-poli(alquilenamino), cicloalquilcuaternilo, arilcuaternilo, aralquilcuaternilo o heterociclilcuaternilo. Estos restos corresponden a los restos divalentes ya descritos detalladamente más arriba, con la diferencia de que éstos están unidos al resto de la molécula con cuatro enlaces covalentes en lugar de dos enlaces covalentes.

40 Son ejemplos de restos orgánicos pentavalentes alquilquinqünilo, alcoxiqüinqünilo, quinqü-poli(alquilenoxi), quinqü-poli(alquilenamino), cicloalquilquinqünilo, arilquinqünilo, aralquilquinqünilo o heterociclilquinqünilo. Estos restos corresponden a los restos divalentes ya descritos detalladamente más arriba, con la diferencia de que éstos están unidos al resto de la molécula con cinco enlaces covalentes en lugar de dos enlaces covalentes.

45 Son ejemplos de restos hexavalentes orgánicos alquilhexilo, alcoxihexilo, hexil-poli(alquilenoxi), hexil-poli(alquilenamino), cicloalquilhexilo, arilhexilo, aralquilhexilo o heterociclilhexilo. Estos restos corresponden a los restos divalentes ya descritos detalladamente más arriba, con la diferencia de que éstos están unidos al resto de la molécula con seis enlaces covalentes en lugar de dos enlaces covalentes.

50 R_{16} es un resto orgánico de carga positiva o, preferentemente de carga positiva simple, monovalente. En este caso se trata generalmente de alquilo, alcoxi, alquilo halogenado, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterociclilo, que contiene uno a cuatro restos de carga positiva, en especial restos amonio cuaternarios, restos fosfonio cuaternarios, restos sulfonio ternarios, o un resto heterocíclico de carga simple a cuádruple, monovalente. La compensación de carga se efectúa a través del anión o los aniones X^q . El enlace del resto de carga positiva o al resto piperidin-1-oxilo se

efectúa preferentemente a través del heteroátomo del resto de carga positiva o. Son ejemplos especialmente preferentes de restos R_{16} los restos $-N^+R_{26}R_{27}R_{28}$, $-P^+R_{26}R_{27}R_{28}$, $-S^+R_{26}R_{27}$ o $-Het^+$, donde R_{26} , R_{27} y R_{28} , independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterociclilo, en especial C_1 - C_6 -alquilo, ciclohexilo, fenilo o bencilo, y Het representa un resto heterocíclico monovalente y de carga positiva simple, que presenta uno a tres átomos de nitrógeno de anillo o un átomo de nitrógeno de anillo y uno a dos átomos de oxígeno de anillo o átomos de azufre de anillo, de modo especialmente preferente un resto imidazolio, piridinio, guanidinio, uronio, tiouronio, piperidinio o morfolinio monovalente.

R_{19} es un resto orgánico de carga positiva o, preferentemente de carga positiva simple, divalente. En este caso se trata generalmente de alquileo, alquileo halogenado, cicloalquileo, arileno, aralquileo o heterociclileno, que contiene uno a cuatro restos de carga positiva, en especial uno a cuatro restos amonio cuaternarios, uno a cuatro restos fosfonio cuaternarios, uno a cuatro restos sulfonio ternarios, o un resto heterocíclico divalente de carga positiva simple a cuádruple. La compensación de carga se efectúa a través del anión o los aniones X^{q-} . El enlace del resto de carga positiva o al resto piperidin-1-oxilo se efectúa preferentemente a través del heteroátomo del resto de carga positiva simple. El enlace de R_{19} al átomo de hidrógeno del resto bipiridilo se efectúa a través de un átomo de carbono del resto R_{19} . Son ejemplos especialmente preferentes de restos R_{16} los restos $-N^+R_{26}R_{27}R_{29}$, $-P^+R_{26}R_{27}R_{29}$, $-S^+R_{26}R_{29}$ o $-Het^+$, donde R_{26} , R_{27} y R_{28} , independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterociclilo, en especial C_1 - C_6 -alquilo, ciclohexilo, fenilo o bencilo, R_{29} representa un resto orgánico divalente, y Het representa un resto heterocíclico divalente y de carga positiva simple, que presenta uno a tres átomos de nitrógeno de anillo o un átomo de nitrógeno de anillo y uno a dos átomos de oxígeno de anillo o átomos de azufre de anillo, de modo especialmente preferente un resto imidazolio, piridinio, guanidinio, uronio, tiouronio, piperidinio o morfolinio monovalente.

R_{17} es un resto orgánico de carga positiva m, di- a tetravalente. En este caso se trata de un resto orgánico que presenta m grupos cargados positivamente, y que está unido al resto de la molécula a través de dos, tres o cuatro enlaces covalentes. Son ejemplos de restos de carga positiva amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, sulfonio cuaternario o un resto heterocíclico de carga m di- a tetravalente. El enlace del resto de carga positiva m al resto piperidin-1-oxilo se efectúa preferentemente a través de los heteroátomos del resto de carga positiva m. Son ejemplos especialmente preferentes de restos R_{17} los restos $-N^+R_{30}R_{31}-[R_{32}-N^+R_{30}R_{31}]_f^-$, $-P^+R_{30}R_{31}-[R_{32}-PR_{30}R_{31}]_f^-$, $-S^+R_{30}-[R_{24}-S^+R_{30}]_f^-$ o $[Het^{m+}]_f^-$ donde R_{30} y R_{31} , independientemente entre sí, son alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterociclilo, en especial C_1 - C_6 -alquilo, ciclohexilo o bencilo, f posee el significado definido anteriormente, R_{32} representa un resto orgánico f+1-valente, y Het representa un resto heterocíclico di- a tetravalente y de carga positiva m, que presenta uno a tres átomos de nitrógeno de anillo o un átomo de nitrógeno de anillo y uno a dos átomos de oxígeno de anillo o átomos de azufre de anillo, de modo especialmente preferente un resto imidazolio, piridinio, guanidinio, uronio, tiouronio, piperidinio o morfolinio di- a tetravalente.

R_{18} es un resto orgánico de carga positiva o di- a tetravalente. En este caso se trata de un resto orgánico, que presenta o grupos cargados positivamente, y que está unido al resto de la molécula a través de dos, tres o cuatro enlaces covalentes. R_{18} está unido al átomo de nitrógeno del resto o de los restos bipiridilo a través de un átomo de carbono mediante enlace covalente. Son ejemplos de restos de carga positiva amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, sulfonio cuaternario o un resto heterocíclico de carga o di- a tetravalente. El enlace del resto de carga positiva o al resto piperidin-1-oxilo se efectúa preferentemente a través de los heteroátomos del resto de carga positiva o. Son ejemplos especialmente preferentes de restos R_{18} los restos $-[N^+R_{30}R_{31}]_g-[R_{33}-N^+R_{30}R_{31}]_h^-$, $-[P^+R_{30}R_{31}]_g-[R_{33}-PR_{30}R_{31}]_h^-$, $-[S^+R_{30}]_g-[R_{33}-S^+R_{30}]_h^-$ o $[Het^{m+}]_{g+h}^-$, donde R_{30} y R_{31} , independientemente entre sí, son alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterociclilo, en especial C_1 - C_6 -alquilo, ciclohexilo, fenilo o bencilo, g y h poseen los significados definidos anteriormente, R_{33} representa un resto orgánico g+h-valente, y Het representa un resto heterocíclico di- a tetravalente de carga positiva o, que presenta uno a tres átomos de nitrógeno de anillo o un átomo de nitrógeno de anillo y uno a dos átomos de oxígeno de anillo o átomos de azufre de anillo, de modo especialmente preferente un resto imidazolio, piridinio, guanidinio, uronio, tiouronio, piperidinio o morfolinio di- a tetravalente.

Son ejemplos de restos divalentes orgánicos R_{29} , R_{32} y R_{33} alquileo, cicloalquileo, arileno, aralquileo o heterociclileno. Estos restos se han descrito ya detalladamente más arriba.

Son ejemplos de restos trivalentes orgánicos R_{32} y R_{33} alquiltriilo, cicloalquiltriilo, ariltriilo, aralquiltriilo o heterocicliltriilo. Estos restos corresponden a los restos divalentes ya descritos anteriormente más arriba, con la diferencia de que éstos están unidos al resto de la molécula con tres enlaces covalentes, en lugar de dos enlaces covalentes.

Son ejemplos de restos trivalentes orgánicos R_{32} y R_{33} alquilcuaternilo, cicloalquilcuaternilo, arilcuaternilo, aralquilcuaternilo o heterociclilcuaternilo. Estos restos corresponden a los restos divalentes ya descritos anteriormente más arriba, con la diferencia de que éstos están unidos al resto de la molécula con cuatro enlaces covalentes, en lugar de dos enlaces covalentes.

R₂₃ es un resto orgánico de carga positiva u di- a tetravalente. En este caso se trata de un resto orgánico, que presenta u grupos cargados positivamente, y que está unido al resto de la molécula a través de dos, tres o cuatro enlaces covalentes. R₂₃ está unido al átomo de nitrógeno del resto o de los restos biperidilo a través de un átomo de carbono mediante enlace covalente. Son ejemplos de restos de carga positiva restos alquileo o restos arileno sustituidos con restos ácido carboxílico o ácido sulfónico, pudiendo estar interrumpidas las unidades de hidrocarburo de los restos alquileo o varios restos alquileo por uno o varios grupos -O-, -CO-O-, -CO-NH- o -NH-, o un resto heterocíclico sustituido con hasta dos restos ácido carboxílico o ácido sulfónico, di- a tetravalente. El enlace del resto de carga negativa u al resto piperidin-1-oxilo se efectúa preferentemente a través de átomos de carbono del resto de carga negativa u. Son ejemplos especialmente preferentes de restos R₂₃ restos alquileo o restos arileno, que están sustituidos con uno o dos restos ácido carboxílico o ácido sulfónico.

R₂₄ es un resto orgánico de carga negativa u, preferentemente de carga negativa simple, divalente. En este caso se trata generalmente de alquileo, alquileo halogenado, cicloalquileo, arileno, aralquileo o heterociclileno, que contiene uno a cuatro restos de carga negativa simple, en especial un resto alquileo o arileno con uno a cuatro sustituyentes ácido carboxílico o ácido sulfónico, pudiendo estar interrumpidas unidades de hidrocarburo de los restos alquileo o varios restos alquileo por uno o varios grupos -O-, -CO-O-, -CO-NH- o -NH-, o un resto heterocíclico de carga negativa simple a cuádruple, monovalente. La compensación de carga se efectúa a través del anión o los aniones X^{q-} o a través del catión o los cationes Y^{x+}. El enlace del resto de carga negativa u al resto piperidin-1-oxilo se efectúa preferentemente a través de un átomo de carbono del resto de carga negativa u. El enlace de R₂₄ al átomo de nitrógeno del resto biperidilo se efectúa a través de un átomo de carbono del resto R₂₄.

R₂₅ es un resto orgánico de carga negativa u, preferentemente de carga negativa simple, monovalente. En este caso se trata generalmente de alquilo, alcoxi, alcoxi halogenado, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterociclilo, que contiene uno a cuatro restos de carga negativa simple, en especial uno a cuatro restos ácido carboxílico o uno a cuatro restos ácido sulfónico, o un resto heterocíclico sustituido con uno a cuatro restos ácido carboxílico o con uno a cuatro restos ácido sulfónico, monovalente. La compensación de carga se efectúa a través del catión o los cationes Z^{q+}. El enlace del resto de carga negativa u al resto piperidin-1-oxilo se efectúa preferentemente a través de un átomo de carbono del resto de carga negativa simple.

Los componentes con actividad redox empleados según la invención con uno a seis restos de la Fórmula I o con uno a seis restos de la Fórmula II en la molécula presentan contraiones X^{q-}. A través de éstos se compensan las cargas iónicas producidas en la carga o descarga. En el caso de los contraiones X^{q-} se puede tratar de aniones inorgánicos u orgánicos q-valentes.

Son ejemplos de aniones X^{q-} inorgánicos iones halogenuro, como fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro, o iones hidróxido o aniones de ácidos inorgánicos, como fosfato, sulfato, nitrato, hexafluorofosfato, tetrafluorofosfato, perclorato, clorato, hexafluorantimoniato, hexafluorarseniato, cianuro.

Son ejemplos de aniones X^{q-} orgánicos aniones de ácidos carboxílicos mono- o polivalentes o ácidos sulfónicos mono- o polivalentes, pudiendo estos ácidos ser saturados o insaturados. Son ejemplos de aniones de ácidos orgánicos acetato, formiato, trifluoracetato, trifluormetanosulfonato, pentafluoretanosulfonato, nonofluorbutanosulfonato, butirato, citrato, fumarato, glutarato, lactato, malato, malonato, oxalato, piruvato o tartrato.

Los componentes con actividad redox empleados según la invención pueden contener además cationes inorgánicos, como iones metálicos mono- o polivalentes, o cationes orgánicos, como amonio, imidazolio, piridinio, guanidinio, uronio, tiouronio, piperidinio, morfolinio o fosfonio. La compensación de carga se efectúa mediante los aniones X^{q-}.

En algunos casos, los componentes con actividad redox empleados según la invención portan una o varias cargas negativas. En este caso, la compensación de carga se efectúa mediante contraiones Y^{x-} o Z^{q+}. No obstante, también se pueden dar casos en los que los componentes con actividad redox tengan una estructura zwitteriónica y no requieran otros aniones o cationes para la compensación de carga.

En el caso de los aniones Y^{x-} se puede tratar de aniones inorgánicos u orgánicos x-valentes. Los ejemplos de aniones Y^{x-} corresponden a los de los ejemplos citados anteriormente para aniones X^{q-}.

En el caso de los cationes Y^{x+} se puede tratar de cationes inorgánicos u orgánicos x-valentes. Son ejemplos a tal efecto iones metálicos x-valentes o cationes orgánicos x-valentes, como amonio, imidazolio, piridinio, guanidinio, uronio, tiouronio, piperidinio, morfolinio o fosfonio. Preferentemente se emplean iones metálicos mono- o divalentes, en especial cationes alcalinos o alcalinotérreos.

En el caso de los cationes Z^{q+} se puede tratar de cationes inorgánicos u orgánicos q-valentes. Son ejemplos a tal efecto iones metálicos q-valentes o cationes orgánicos q-valentes, como amonio, imidazolio, piridinio, guanidinio,

uronio, tiouronio, piperidinio, morfolinio o fosfonio. Preferentemente se emplean iones metálicos mono- o divalentes, en especial cationes alcalinos o alcalinotérreos.

5 En las pilas de flujo redox según la invención se emplean preferentemente compuestos que contienen iones halogenuro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato o iones tetrafluorborato, así como preferentemente cationes seleccionados a partir del grupo de iones hidrógeno (H^+), cationes metálicos alcalinos o alcalinotérreos (por ejemplo litio, sodio, potasio, magnesio, calcio), así como los cationes amonio sustituidos o no sustituidos (por ejemplo tetrabutilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio), pudiendo ser los sustituyentes en general grupos alquilo.

10 Preferentemente se emplean compuestos con actividad redox que contienen una a cuatro, en especial una a dos unidades estructurales de la Fórmula I o II, en las que R_1 es un enlace covalente C-C o es -O-, -NH-, arileno o heteroarileno, y de modo muy especialmente preferente un enlace covalente C-C, fenileno, bifenileno o tiofendiilo.

15 Otros compuestos con actividad redox empleados preferentemente son aquellos que contienen una a cuatro unidades estructurales, en especial una a dos unidades estructurales de la Fórmula I y/o II, en especial aquellas de las Fórmulas Ia o IIa, y de modo muy especialmente preferente aquellas de las Fórmulas IVa, Va, VIIa, VIIb, VIIc, VIId, VIIla, VIIlb, VIIlc, VIIld, IXa, IXb, Xa o Xb, en las que b y c son iguales a cero, y en las que b y c significan 1 o 2, y R_2 y R_3 significan respectivamente metilo, etilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo, difluorometilo, flúor, cloro, hidroxilo, amino o nitro.

20 Otros compuestos con actividad redox empleados preferentemente son aquellos de las Fórmulas III, VII, VIIa, VIIb, VIII, VIIla, VIIlb, IX, IXa, IXb, X, Xa o Xb, en especial aquellos de las Fórmulas IIIa, IIIb, V, VIa, VIIc, VIId, VIIe, VIIlc, VIIld, VIIle, IXc o Xc, en las que R_4 , R_5 , R_6 y R_7 significan respectivamente C_1 - C_6 -alquilo, y de modo muy especialmente preferente etilo o metilo.

25 Otros compuestos con actividad redox empleados preferentemente son aquellos de las Fórmulas IV, V, VII, VIIa, VIIb, VIII, VIIla o VIIlb, en especial aquellos de las Fórmulas IVa, Va, VIIc o VIIlc, y de modo muy especialmente preferente aquellos de las Fórmulas Ib, VIId, VIIe, VIIld o VIIle, en los que R_8 o R_9 y R_{10} significan hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo carboxilato de alquilo, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo amida de ácido carboxílico, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo ácido carboxílico, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo ácido sulfónico, o C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo amino, y de modo muy especialmente preferente hidrógeno, etilo o metilo.

30 Otros compuestos con actividad redox empleados preferentemente son aquellos de la Fórmula IIb, en los que R_{20} y R_{21} significan hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo carboxilato de alquilo, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo amida de ácido carboxílico, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo ácido carboxílico, C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo ácido sulfónico, o C_1 - C_6 -alquilo sustituido con un grupo amino, y de modo muy especialmente preferente hidrógeno, etilo o metilo, o en los que los restos R_{20} y R_{21} forman conjuntamente un grupo C_1 - C_3 -alquileo, en especial etileno.

35 Otros compuestos con actividad redox empleados preferentemente son aquellos de la Fórmula IIIa, en los que R_{13} es hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo, C_1 - C_6 -alcoxi, C_1 - C_6 -alquilo parcialmente fluorado o perfluorado, C_1 - C_6 -alquilo parcialmente clorado o perclorado, C_1 - C_6 -fluorcloroalquilo, fenilo, bencilo, flúor, cloro, hidroxilo, amino o nitro.

40 Otros compuestos con actividad redox empleados preferentemente son aquellos de las Fórmulas IV o V, en especial aquellos de las Fórmulas IVa o Va, en los que R_9 es alquileo, poli(alquilenamino), arileno, ariltriilo, arilcuaternilo, heterociclieno, heterociciltriilo o heterocicilcuaternilo, de modo muy especialmente preferente C_2 - C_6 -alquileo, di- (C_2 - C_6 -alquilenamino), tri- (C_2 - C_6 -alquilenamino), cuater- (C_2 - C_6 -alquilenamino), fenileno, feniltriilo o fenilcuaternilo.

45 Otros compuestos con actividad redox empleados preferentemente son aquellos de las Fórmulas VII o VIII, en especial aquellos de las Fórmulas VIIc o VIIlc, en los que R_{12} es alquileo, alquiltriilo, alquilcuaternilo, alquiloxidiilo, alquiloxitriilo, alquiloxicuaternilo, arileno, ariltriilo, arilcuaternilo, heterociclieno, heterociciltriilo o heterocicilcuaternilo, de modo muy especialmente preferente C_2 - C_6 -alquileo, como etileno o propileno, o C_2 - C_6 -alcoxidiilo, como 1,2-dioxietileno o 1,3-dioxipropileno, o C_3 - C_6 -alcoxitriilo, como un resto 1,2,3-propanotriol o un resto trimetilopropano, o C_4 - C_6 -alcoxicuaternilo, como un resto pentaeritrol, o fenileno, feniltriilo o fenilcuaternilo.

50 Otros compuestos con actividad redox empleados preferentemente son aquellos de las Fórmulas IX o X, en especial aquellos de las Fórmulas VIId o VIIld, en los que R_{14} es alquileo, poli(alquilenamino), arileno o heterociclieno, de modo muy especialmente preferente C_2 - C_6 -alquileo, C_2 - C_6 -alquilenamino o fenileno.

Otros compuestos con actividad redox empleados preferentemente son aquellos de las Fórmulas IX o X, en especial aquellos de las Fórmulas IXc o Xc, en los que R₁₅ es alquileno, alquiltriilo, alquilcuaternilo, arileno, ariltriilo, arilcuaternilo, heterociclileno, heterocicliiltriilo o heterocicliilcuaternilo, de modo muy especialmente preferente C₂-C₆-alquileno, como etileno o propileno, o fenileno, feniltriilo o fenilcuaternilo.

- 5 Otros compuestos con actividad redox empleados preferentemente son aquellos de la Fórmula VI, en los que R₁₁ es alquileno, alquiltriilo, alquilcuaternilo, alquiloxiileno, alquiloxiiltriilo, alquiloxicuaternilo, arileno, ariltriilo, arilcuaternilo, heterocicliileno, heterocicliiltriilo o heterocicliilcuaternilo, de modo muy especialmente preferente C₂-C₆-alquileno, como etileno o propileno, o C₂-C₆-alcoxiileno, como 1,2-dioxietileno o 1,3-dioxipropileno, o C₃-C₆-alcoxiiltriilo, como un resto 1,2,3-propanotriol o un resto trimetilolpropano, o C₄-C₆-alcoxicuaternilo, como un resto pentaeritritol, o fenileno, feniltriilo o fenilcuaternilo.

De modo preferente, los índices b y c son 0 en cada caso, o independientemente entre sí 1 o 2.

El índice a es preferentemente 1 o 2 y en especial 2.

El índice q es preferentemente 1 o 2 y en especial 1.

El índice d es preferentemente 1 o 2 y en especial 1.

- 15 El índice g es preferentemente 1 o 2 y en especial 1.

El índice h es preferentemente 1 o 2 y en especial 1.

De modo especialmente preferente se emplean compuestos de las Fórmulas VII o VIII, en especial aquellos de las Fórmulas VIIa o VIIIa, y de modo muy especialmente preferente aquellos de las Fórmulas VIIc o VIIIc, en los que el índice g es 1 y el índice h significa 1 o 2, o en los que el índice g es 1 o 2 y el índice h significa 1.

- 20 El índice i es preferentemente 1 o 2 y en especial 1.

El índice j es preferentemente 1 o 2 y en especial 1.

El índice k es preferentemente 1, 2 o 4 y en especial 2 o 4.

El índice f es preferentemente 1 o 2 y en especial 1.

El índice m es preferentemente 1 o 2 y en especial 1.

- 25 El índice n es preferentemente 1/2, 1 o 2 y en especial 1/2 o 1.

El índice l es preferentemente 1/2 o 1 y en especial 1.

El índice o es preferentemente 1 o 2 y en especial 1.

El índice p es preferentemente 6, 5, 4, 3, 5/2, 2 o 3/2 y en especial 3 o 5.

El índice r es preferentemente 9, 6, 9/2 o 3 y en especial 9 o 6.

- 30 El índice s es preferentemente 3 o 3/2 y en especial 3.

El índice t es preferentemente 0.

El índice u es preferentemente 1 o 2, insbesondere 1.

El índice v es preferentemente -1 o -2 y en especial -1.

El índice x es preferentemente -1 o -2 y en especial -1.

- 35 El índice x₁ es preferentemente -1 o -2 y en especial -1.

El índice y es preferentemente 1 o 2 y en especial 2.

El índice z es preferentemente 1 o 2 y en especial 2.

El índice z1 es preferentemente 3 o 1,5 y en especial 1,5.

5 En el caso de las sales de hierro empleadas como catolito según la invención se trata de sales de hierro hidrosolubles en los grados de oxidación II y/o III. Las sales de hierro pueden presentar cualquier anión, en tanto no se cuestione la solubilidad en agua de estas sales.

En el ámbito de esta descripción, se entiende por solubilidad en agua de un compuesto una solubilidad de al menos 1 g de compuesto en 1 l de agua a 25°C.

10 Son ejemplos de sales de hierro combinaciones de cloruro de Fe-II con cloruro de Fe-III, o de sulfato de Fe-II con sulfato de Fe-III. Además de sales de hierro con aniones inorgánicos, también se pueden emplear sales de hierro con aniones orgánicos, a modo de ejemplo acetato de Fe-II con acetato de Fe-III.

15 El sistema redox empleado según la invención presenta muchas ventajas en comparación con otros sistemas de materiales para baterías de flujo redox. A modo de ejemplo no se requieren catalizadores de metales nobles, como en el tipo de pila de hierro/cromo, ya que la cinética de reacción de viológeno es claramente más rápida en comparación con cromo. Por lo demás, los materiales con actividad redox (derivados de TEMPO, cloruro de hierro (II/III) y cloruro de dimetilviológeno) son sumamente solubles también a valor de pH neutro (a temperatura ambiente más de 2 mol/l). De ello resultan capacidades de almacenamiento elevadas (por encima de 53 Ah/l en el caso de 2 mol/l de materiales activos). En las disoluciones se puede prescindir además de ácido agresivo como electrolito, como se emplean frecuentemente en los sistemas según el estado de la técnica (por ejemplo en sistemas de vanadio).

20 Los materiales con actividad redox empleados según la invención también son compatibles entre sí, es decir, se puede producir una disolución mixta de derivados de TEMPO y derivados de viológeno, y esta disolución se puede emplear tanto como anolito como también a modo de catolito. De este modo se reduce claramente la problemática de contaminación cruzada a través de defectos de membrana, que representa un problema esencial para la estabilidad a largo plazo en otros sistemas de flujo redox orgánicos/parcialmente orgánicos.

25 En especial las moléculas combinadas, que portan tanto una funcionalidad TEMPO como también una funcionalidad viológeno en una molécula, reducen considerablemente el problema de contaminación cruzada a través de defectos de membrana. Si se produjera una contaminación cruzada, de este modo la misma sustancia se presenta aún en el anolito, así como a modo de catolito. Por consiguiente, las moléculas combinadas simulan sustancias – generalmente metales/sales metálicas, que pueden adoptar al menos tres estados redox diferentes, como es el caso, por ejemplo, para el metal vanadio.

35 Otra ventaja consiste en que se puede suprimir la producción de hidrógeno, desfavorable para el funcionamiento del sistema y la seguridad del sistema, ya que el viológeno puede oxidar hidrógeno (C.L. Bird, A.T. Kuhn, Chem. Soc. Rev.: "Electrochemistry of the viologens" 40, 1981, p49-82). El hidrógeno producido en la carga ya no se encuentra disponible para el sistema de batería, y significa, por lo tanto, una pérdida de eficiencia de la batería. Por lo tanto, los derivados de viológeno también se pueden emplear como aditivos con actividad redox para otros sistemas de batería de flujo redox. Además, una ventaja de este sistema es la posibilidad de obtener un reequilibrio de la capacidad a través de luz, pudiéndose transformar la molécula de viológeno en la forma reducida de modo fotoinducido (T.W. Ebbesen, G. Levey, L. K. Patterson "Photoreduction of methyl viologen in aqueous neutral solution without additives" Nature, 1982 vol 298, p545 - 548). De este modo se pueden ahorrar ciclos de reequilibrado externos costosos. El reequilibrado es un paso necesario en sistemas de vanadio, para ajustar la misma cantidad de soportes de carga tanto en el lado del cátodo como también en el lado del ánodo.

Los componentes con actividad redox se emplean en forma disuelta, también se debe entender por ésta su empleo como dispersión.

45 Los pesos moleculares de los componentes con actividad redox empleados según la invención, que contienen restos de la Fórmula I o II o III o de las Fórmulas I y III o II y III pueden oscilar en amplios intervalos. De modo especialmente preferente se emplean componentes con actividad redox que contienen restos de la Fórmula I o II o III o de las fórmulas I y III o II y III, cuyos pesos moleculares son menores que 500 g/mol.

La viscosidad de los electrolitos empleados según la invención se sitúa típicamente en el intervalo de 1 mPas a 10^3 mPas, de modo especialmente preferente 10^{-2} a 10^2 mPas, y de modo muy especialmente preferente 1 a 20 mPas (medida a 25 °C con un viscosímetro de rotación placa/placa).

5 La producción de los componentes con actividad redox empleados según la invención se puede efectuar según procedimientos estándar de síntesis orgánica. Estos procedimientos son conocidos por el especialista.

Además de los componentes con actividad redox descritos anteriormente, la pila de flujo redox según la invención puede contener otros elementos o componentes habituales para tales pilas.

10 En la pila de flujo redox según la invención se emplean componentes con actividad redox seleccionados en ambas cámaras, que están separados entre sí a través de una membrana de conducción iónica, y que se presentan en forma disuelta o dispersada en las cámaras.

15 El electrolito contiene los componentes con actividad redox. Además se emplea un disolvente orgánico y/o agua. Además, el electrolito puede contener al menos una sal conductora. Adicionalmente, también se pueden emplear aditivos. Son ejemplos a tal efecto Son ejemplos agentes tensioactivos, modificadores de viscosidad, pesticidas, tampones, estabilizadores, catalizadores, aditivos conductores, agentes anticongelantes, estabilizadores de temperatura y/o trituradores de espuma.

20 Son ejemplos de disolventes electrolíticos agua, alcoholes (por ejemplo etanol), carbonatos (por ejemplo carbonato de propileno), nitrilos (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 tetrahidrofurano), hidrocarburos clorados (por ejemplo diclorometano), ácidos carboxílicos (por ejemplo ácido fórmico, ácido acético), ácidos minerales (por ejemplo ácido sulfúrico, halogenuros de hidrógeno, o bien hidrácidos halogenados), y sus mezclas de empleo. Son preferentes agua, carbonatos (por ejemplo carbonato de propileno), nitrilos (por ejemplo acetonitrilo), y sus mezclas. Es especialmente preferente el agua.

25 Son ejemplos de sales conductoras sales que contienen aniones seleccionados a partir del grupo de 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 tetrafluorborato, iones perclorato, iones clorato, iones hexafluorantimoniato, iones hexafluorarsoniato, iones cianuro), o aniones de ácidos orgánicos (por ejemplo iones acetato, iones formiato, iones ácido trifluoroacético, ion trifluorometanosulfonato, iones pentafluoretanosulfonato, iones nonafluorbutanosulfonato, iones butirato, iones citrato, iones fumarato, iones glutarato, iones lactato, iones malato, iones malonato, iones oxalato, iones piruvato, iones tartrato). Son especialmente preferentes iones cloruro y fluoruro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato e iones tetrafluorborato; así como cationes seleccionados a partir del grupo de iones hidrógeno (H^+), cationes metálicos alcalinos o alcalinotérreos (por ejemplo litio, sodio, potasio, magnesio, calcio), así como cationes amonio sustituidos o no sustituidos (por ejemplo tetrabutilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio), pudiendo ser los sustituyentes en general grupos alquilo. Son especialmente preferentes iones hidrógeno, iones litio, iones sodio, iones potasio, iones tetrabutilamonio, y sus mezclas. En especial 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.

40 Son ejemplos de aditivos electrolíticos agentes tensioactivos, que pueden ser no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros. Son especialmente preferentes agentes tensioactivos no iónicos (por ejemplo polialquilenglicoléter, propoxilatos de alcoholes grasos, alquilglucósidos, alquilpoliglucósidos, etoxilatos de octilfenol, etoxilatos de nonilfenol, saponinas, fosfolípidos).

45 Son otros ejemplos de aditivos electrolíticos tampones (por ejemplo tampón ácido carbónico-bicarbonato, tampón ácido carbónico-silicato, tampón ácido acético-acetato, tampón fosfato, tampón amoniaco, tampón ácido cítrico o citrato, tris(hidroximetil)aminometano, ácido 4-(2-hidroxi-etil)-1-piperazin-etanosulfónico, ácido 4-(2-hidroxi-etil)-piperazin-1-propanosulfónico, ácido 2-(N-morfolino)etanosulfónico, tampón barbital-acetato).

50 La selección de los componentes con actividad redox se efectúa de modo que el componente con actividad redox en el cátodo presenta un potencial redox diferente, preferentemente más elevado, más positivo que el componente con actividad redox en el ánodo. En este caso, se debe entender por componente con actividad redox todos los estados redox pertenecientes a este componente, o bien todos sus grados de reducción/oxidación. El componente con actividad redox puede adoptar ≥ 2 estados de oxidación y/o reducción. Si el componente con actividad redox

adopta > 2 estados de oxidación y/o reducción, el potencial redox de al menos dos estados de oxidación y/o reducción es diferente en el sentido de que se puede desarrollar una diferencia de potencial entre catolito y anolito.

5 Según la invención, la diferencia de potencial entre las reacciones redox de los componentes con actividad redox, que se desarrollan respectivamente en anolito y catolito, se sitúa entre más de 0 V y 4,0 V; preferentemente entre 0,5 y 2,5 V; de modo especialmente preferente entre 0,9 y 1,6 V.

El potencial redox del componente con actividad redox se puede determinar, por ejemplo, por medio de ciclovoltametría. Este procedimiento es conocido por el especialista (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).

10 La pila de flujo redox según la invención contiene una membrana de conducción iónica. Esta cumple las siguientes funciones

- separación de espacio anódico y catódico
- retención de ambos componentes con actividad redox
- 15 • 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 bien para los soportes de carga contenidos en el electrolito generalmente.

La membrana propuesta, a modo de ejemplo una membrana permeable para iones de sal conductora o una membrana de diálisis, separa los componentes con actividad redox con pesos moleculares relativamente reducidos en ambas cámaras.

20 Según caso de aplicación, los materiales de la membrana pueden estar constituidos por materiales sintéticos, cerámicas, vidrios, metales o tejidos textiles. Son ejemplos de materiales polímeros orgánicos, como celulosa o celulosa modificada, a modo de ejemplo éteres de celulosa o ésteres de celulosa, polietersulfona, polisulfona, fluoruro de polivinilideno, poliésteres, poliuretanos, poliamidas, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, poliestireno, alcohol polivinílico, óxido de polifenileno, poliimidias, politetrafluoretileno y sus derivados, o además 25 cerámicas, vidrios o fieltros. También son posibles membranas constituidas por diversos materiales (composites).

Las membranas y las pilas de flujo redox resultantes de las mismas se pueden emplear en diferentes formas de presentación. Son ejemplos a tal efecto membranas planas, construcciones de filtros de bolsa y módulos arrollados. Estas formas de realización son conocidas por el especialista. Preferentemente se emplean membranas planas.

30 Para una mayor estabilidad, la membrana empleada según la invención puede estar soportada, por ejemplo, por un material o tejido de material sintético en forma de tamiz o perforado.

El grosor de la membrana de exclusión por tamaños empleada según la invención puede oscilar en amplios intervalos. Los grosores típicos se sitúan en el intervalo entre 0,1 µm y 5 mm, de modo especialmente preferente entre 10 µm y 200 µm.

35 Además de los componentes con actividad redox, electrolitos y membranas descritos anteriormente, la pila de flujo redox según la invención contiene otros componentes. En este caso se trata de

- medios de transporte, como bombas, así como tanques y tubos para el transporte y el almacenaje de componentes con actividad redox,
- electrodos, preferentemente constituidos por, o que contienen grafito, tela no tejida de grafito, papel de grafito, alfombras de nanotubos de carbono, carbón activo, hollín o grafeno,
- 40 - conductores de corriente, como por ejemplo de grafito o de metales.

Según la invención, el electrodo positivo puede contener los siguientes materiales adicionales, o estar constituido por éstos:

45 titanio revestido de metal noble o revestido de diamante, niobio, wolframio, grafito, carburo de silicio o tántalo, en especial titanio revestido con óxido de platino y/o iridio y/o rutenio, diamante, o bien diamante dopado con componentes conductores de la electricidad, por ejemplo boro, carbono vidrioso (Lothar Dunsch: Elektrochemische Reaktionen an Glaskohlenstoff, Zeitschrift für Chemie, volumen 14, número 12, páginas 463-468, diciembre de 1974,

5 óxido de indio-estaño, plomo, aleación de plomo-plata, por ejemplo aleación de plomo-plata con un 1 % de plata, estaño, óxido de estaño, hollín, espinela (como se describen, por ejemplo, en el documento EP 0042984), perovskita (CaTiO₃), delafosita (que contiene óxido de cobre y/o hierro), antimonio, bismuto, cobalto, platino y/o negro de platino, paladio y/o negro de paladio, manganeso, polipirrol (como se describe por ejemplo en los documentos EP 0191726 A2, EP 0206133 A1), acero refinado, Hastelloy o aleaciones que contienen hierro-cromo-níquel.

Los electrodos positivos que contienen níquel se emplean preferentemente si el electrolito presenta un valor de pH alcalino de $\geq 7-8$.

10 En el caso de los materiales de electrodo descritos se pueden aplicar los siguientes procedimientos de revestimiento conocidos: deposición química de vapor (CVD), deposición física 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.

El electrodo negativo puede contener los siguientes materiales, o estar constituido por los mismos:

cinc, acero refinado, Hastelloy o aleaciones que contienen hierro-cromo-níquel, grafito, tela no tejida de grafito, papel de grafito, alfombras de nanotubos de carbono, carbón activo, hollín o grafeno.

15 Los electrodos negativos que contienen níquel se emplean preferentemente si el electrodo presenta un valor de pH alcalino de $\geq 7-8$.

Las pilas de flujo redox según la invención contienen un conductor de corriente como otro componente opcional, pero preferente. Éste tiene la tarea de producir un contacto eléctrico lo mejor posible entre material de electrodo y la fuente de corriente externa, o bien el reductor de corriente.

20 Como conductor de corriente, en las pilas de flujo redox según la invención se pueden emplear aluminio, aleaciones de aluminio, acero refinado, Hastelloy, aleaciones de hierro-cromo-níquel, titanio o tántalo revestido con metal noble, en especial titanio, niobio, tántalo, hafnio, circonio revestido con platino y/o iridio y/o rutenio.

25 Para la producción de conductores de corriente se pueden aplicar, entre otros, los siguientes procedimientos de revestimiento conocidos: deposición química de vapor (CVD), deposición física 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.

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

30 Son ejemplos de aplicaciones empleos como acumuladores estacionarios para el abastecimiento de corriente de emergencia, la compensación de picos de carga, así como para el almacenaje intermedio de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables, en especial en el sector de fotovoltaica y de energía eólica, a partir de centrales de gas, carbón, biomasa, de producción de energía mareomotriz y marina, y empleos en el campo de la electromovilidad, como acumulador en vehículos terrestres, aéreos y acuáticos.

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

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

Los siguientes ejemplos explican la invención sin limitarla.

Ejemplo 1: batería de flujo redox de hierro/viológeno

40 Potencial teórico de la célula (E^0 se define como el potencial redox en agua a 20 °C frente a un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata):

$E^0 \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	= 0,77 V
$E^0 \text{MV}^{2+}/\text{MV}^+$	= -0,43 V
→ tensión de la pila	= 1,2 V

5 Se produjo una disolución electrolítica que está constituida respectivamente por 1 mol/l de FeCl_2 y 1 mol/l de cloruro de dimetilviológeno, disuelto en una disolución electrolítica de 2 mol/l de NaCl. Las sustancias se encuentran disponibles en el comercio químico. La disolución electrolítica se analizó con una superficie activa de 5 cm^2 . Se realizaron procesos de carga y descarga, tanto estáticamente (no se bombeó líquido) como también con líquido bombeado. En este caso se pudieron obtener densidades de energía de hasta 120 mW/cm^2 . La capacidad de almacenamiento se situaba en 25 Ah/L. Bajo consideración de sobretensiones se observó una tensión de pila de aproximadamente 1,0 V.

10 En la Figura 1 se representa la curva OCV de esta pila en dependencia de su estado de carga. La curva OCV muestra la dependencia de la tensión de la pila del estado de carga. La tensión de la pila se mide en este caso en "circuito de corriente abierto", es decir, se trata de la tensión de la pila (voltaje en circuito abierto, abreviado: OCV), que se produce en estado de carga determinado sin carga externa. Cuanto más altos son estos valores de tensión, tanto más elevado es el contenido en energía y tanto más eficientemente puede funcionar el sistema.

La Figura 2 muestra la curva de carga de esta pila.

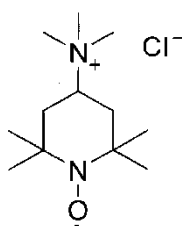
15 Ejemplo 2: batería de flujo redox de TEMPO-cloruroamónico/viológeno

Potencial teórico de la pila:

$E^0 \text{TEMPO-N}^+/\text{TEMPO-N}^{2+}$	= 0,78 V
$E^0 \text{MV}^{2+}/\text{MV}^+$	= -0,43 V
→ tensión de la pila	= 1,21 V

20 Se produjeron dos disoluciones electrolíticas: la disolución para el electrodo de trabajo (polo positivo de la batería) se elaboró a partir de 1,0 g de TEMPO-cloruro amónico con la siguiente estructura y 0,55 g de NaCl en 10 ml de agua. La disolución para el contraelectrodo (polo negativo de la batería) se produjo a partir de 1,5 g de cloruro de dimetilviológeno y 0,55 g de NaCl en 10 ml de agua. Las disoluciones se analizaron en una pila de flujo redox con una superficie activa de 5 cm^2 (análogamente al Ejemplo 1). La pila se cargó y se descargó cíclicamente.

Estructura de TEMPO-cloruro amónico:



25

En la Figura 3 se representa la curva OCV de esta pila en dependencia de su estado de carga.

30 En la Figura 4 se muestra que el nivel de potencial de la pila individual alcanzable es más elevado si se emplea un sistema redox constituido por moléculas pequeñas en lugar de un sistema redox polimérico. En la Figura 4 se representa la curva OCV de una pila que contiene el TEMPO-cloruro amónico descrito anteriormente, así como dimetilviológeno, con cloruro como contraión como componentes con actividad redox (curva superior). Además se representa la curva OCV de una pila que contiene un polímero basado en TEMPO y en viológeno como componente con actividad redox. Se identifica que la tensión de la pila del sistema aumenta con las moléculas pequeñas en aproximadamente 0,2 V; es decir, la densidad de energía del sistema de moléculas pequeñas aumenta en más de 35 15 % también con la misma concentración.

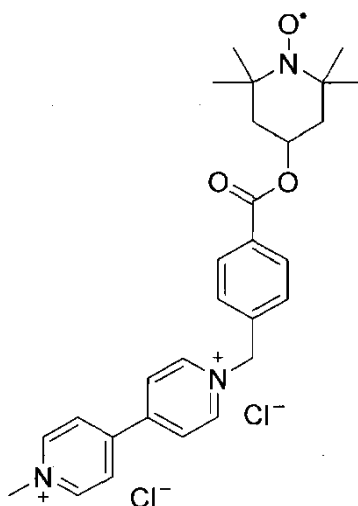
Ejemplo 3: batería de flujo redox de metilviológeno-TEMPO

Potencial teórico de la pila:

E^0 MV-TEMPO ²⁺ /MV-TEMPO ³⁺	= 0,68 V
E^0 MV-TEMPO ²⁺ /MV-TEMPO ⁺	= -0,46 V
→ Tensión de la pila	= 1,14 V

5 Se produjo una disolución electrolítica a partir de 213 mg de metilviológeno-TEMPO con la siguiente estructura y 235 mg de NaCl en 4 ml de agua. La disolución se utilizó tanto para el electrodo de trabajo (polo positivo de la batería) como también para el contraelectrodo (polo negativo de la batería), y se analizó en una pila de flujo redox con una superficie activa de 5 cm² (análogamente al Ejemplo 1, no se bombeó líquido). La pila se cargó y se descargó cíclicamente. Además se registró una curva OCV.

10 Estructura de metilviológeno-TEMPO:



En la Figura 5 se representa la curva OCV de esta pila en dependencia de su estado de carga (SOC).

15 La Figura 6 muestra la curva de carga de esta pila.

Ejemplo 4: batería de flujo redox de propanoatoviólógeno-TEMPO

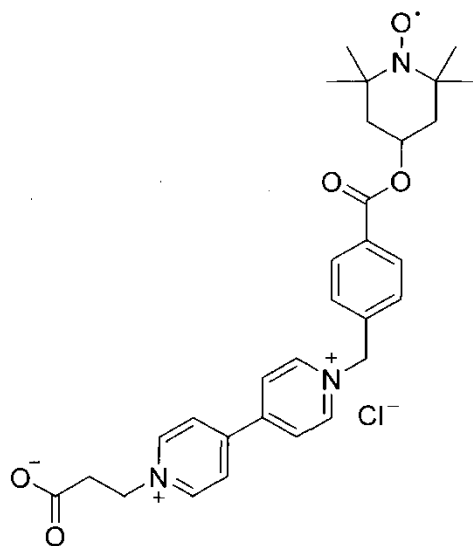
Potencial teórico de la pila:

E^0 MV-TEMPO ²⁺ /MV-TEMPO ³⁺	= 0,67 V
E^0 MV-TEMPO ²⁺ /MV-TEMPO ⁺	= -0,49 V
→ Tensión de la pila	= 1,16V

20 Se produjo una disolución electrolítica a partir de 110 mg de propanoatoviólógeno-TEMPO con la siguiente estructura y 117 mg de NaCl en 2 ml de agua. La disolución se utilizó tanto para el electrodo de trabajo (polo positivo de la batería) como también para el contraelectrodo (polo negativo de la batería), y se analizó en una pila de flujo redox con una superficie activa de 5 cm² (análogamente al Ejemplo 1, no se bombeó líquido). La pila se cargó y se descargó cíclicamente. Además se registró una curva OCV.

25

Estructura de propanoatoviólógeno-TEMPO:

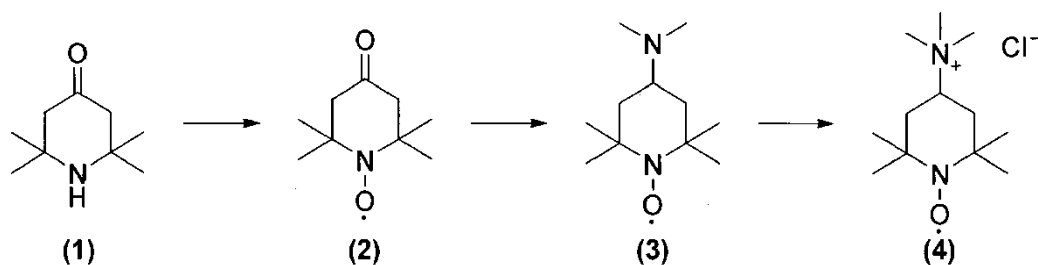


En la Figura 7 se representa la curva OCV de esta pila en dependencia de su estado de carga (SOC).

5 La Figura 8 muestra la curva de carga de esta pila.

Ejemplos de síntesis

Ejemplo 5: síntesis de TEMPO-cloruro amónico



10 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (2)

Se disolvieron 20 g de 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (1), 2 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y 2 g de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ en 133 ml de agua a temperatura ambiente. Se añadieron 26,6 ml de peróxido de hidrógeno (30%) bajo agitación. Se siguió el progreso de la reacción por medio de cromatografía de gases (GC) y se añadieron otras porciones de 5 ml de peróxido de hidrógeno hasta conversión completa de (1). La disolución de reacción roja se separó del precipitado verde y se lavó con 150 ml de agua. La fase acuosa se extrajo siete veces con 50 ml de diclorometano y se secó sobre sulfato de magnesio. Se eliminó el disolvente y se secó el producto en vacío (rendimiento 60 %).

15

4-(dimetilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (3)

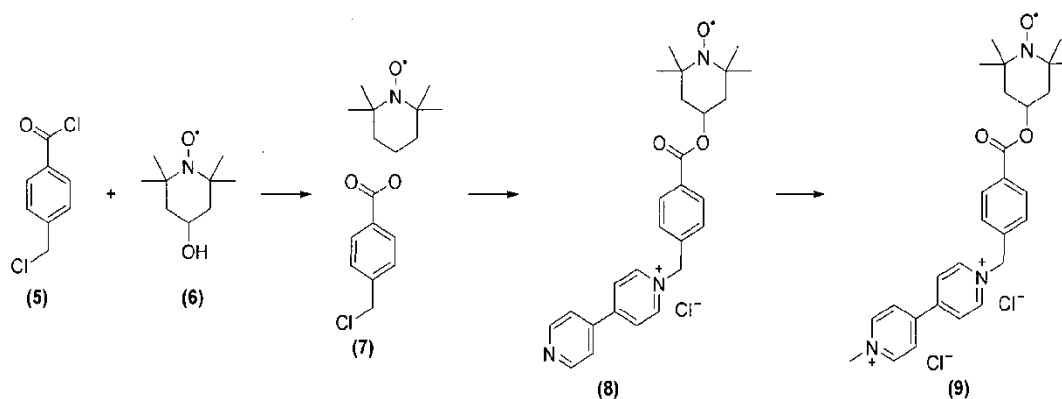
Se disolvieron 2 g de 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oxilo (2) en 20 ml de metanol anhidro, y se añadieron 7,3 g de hidrocloreto de dimetilamina bajo atmósfera de gas de protección argón. Bajo refrigeración y agitación se combinó la mezcla de reacción con 444 mg de NaBH_3CN . Después de 48 horas se alcalinizó con hidróxido sódico y se extrajo tres veces con 50 ml de diclorometano. Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio, se eliminó el disolvente y se secó el producto bruto en vacío. El producto bruto obtenido se empleó posteriormente en el siguiente paso sin otra purificación.

20

Cloruro 1-oxil-*N,N,N*,2,2,6,6-heptametilpiperidin-4-amónico (4, abreviado: TEMPO-cloruro amónico)

- 5 El producto bruto 4-(dimetilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (**3**) se disolvió completamente en 20 ml de dietiléter, se eliminaron sustancias sólidas por filtración y se añadió una disolución de 1,42 g de yoduro de metilo en 5 ml de dietiléter. Después de agitar la disolución 20 horas a temperatura ambiente se separó el precipitado producido y se lavó con 20 ml de dietiléter. Se disolvió el precipitado en 50 ml de agua y se efectuó un intercambio iónico del contraión de yoduro a cloruro en una resina de intercambio iónico (Dowex Marathon A2, forma de cloruro). Se liofilizó la disolución obtenida y se obtuvo el producto como polvo naranja (rendimiento 89 %).

Ejemplo 6: síntesis de metilviológeno-TEMPO



- 10 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-4-(clorometil)benzoato (7)

- 15 A una disolución de 5 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oxilo (**6**) en 80 ml de cloroformo anhidro y 8 ml de trietilamina anhidra se añadieron gota a gota 4,3 ml de cloruro de 4-(clorometil)benzoilo (5) bajo agitación a temperatura ambiente. Después de seis horas se añadió la mezcla de reacción a una mezcla de 300 ml de agua helada y 50 ml de disolución de bicarbonato al 5 %, se agitó y se extrajo tres veces con 200 ml de cloroformo. Se lavó la fase orgánica con 200 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se eliminó el disolvente en vacío. Tras secado en vacío se obtuvo el producto bruto como polvo naranja (rendimiento 95 %). El producto bruto obtenido se empleó posteriormente en el siguiente paso sin otra purificación.

Cloruro de 1-(4-(((1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)oxi)carbonil)bencil)-[4,4'-bipiridin]-1-io (8)

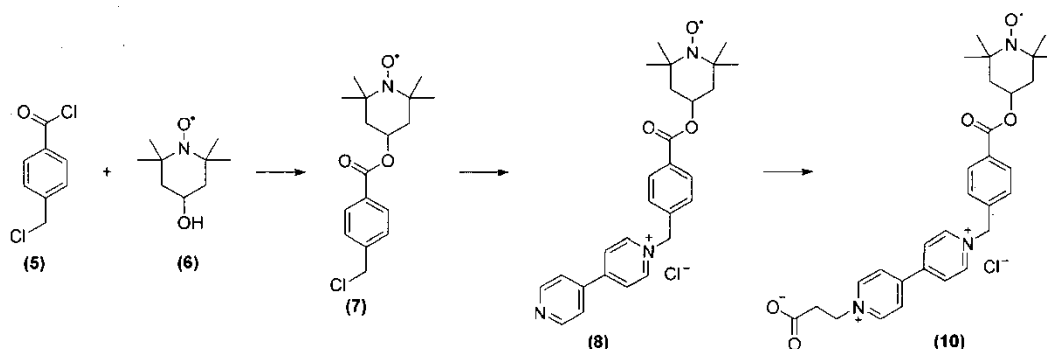
- 20 A 4,5 g de producto bruto de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-4-(clorometil)benzoato (7) y 2,2 g de 4,4'-bipiridina se añadieron 80 ml de acetonitrilo, y se agitó la disolución a 80°C durante 72 horas. La mezcla de reacción se precipitó en 450 ml de acetato de etilo frío, el precipitado producido se separó y se secó en vacío. El producto se obtuvo como sustancia sólida de color naranja (rendimiento 78 %).

Cloruro de 1-(4-(((1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)oxi)carbonil)bencil)-1'-metil-[4,4'-bipiridin]-1,1'-dio (9, abreviado: metilviológeno-TEMPO)

- 25 Variante A: a una disolución de 2 g de cloruro de 1-(4-(((1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)oxi)carbonil)bencil)-[4,4'-bipiridin]-1-io (8) en 8 ml de agua se añadió clorometano en un reactor de presión (presión 2 bar). Se agitó la disolución de reacción 35 horas a 95°C, y se obtuvo el producto como sustancia sólida (rendimiento 95 %) mediante liofilización.

- 30 Variante B: a una disolución de 0,5 g de cloruro de 1-(4-(((1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)oxi)carbonil)bencil)-[4,4'-bipiridin]-1-io (8) en 12 ml de DMSO se añadieron 0,14 ml de yoduro de metilo. Se agitó la mezcla de reacción 6 horas a 60°C y a continuación se precipitó en 150 ml de acetato de etilo. Se disolvió el precipitado en agua y se efectuó el intercambio iónico del contraión de yoduro a cloruro en una resina de intercambio iónico (Dowex Marathon A2, forma de cloruro). Se liofilizó la disolución obtenida y se obtuvo el producto como polvo naranja (rendimiento 82 %).

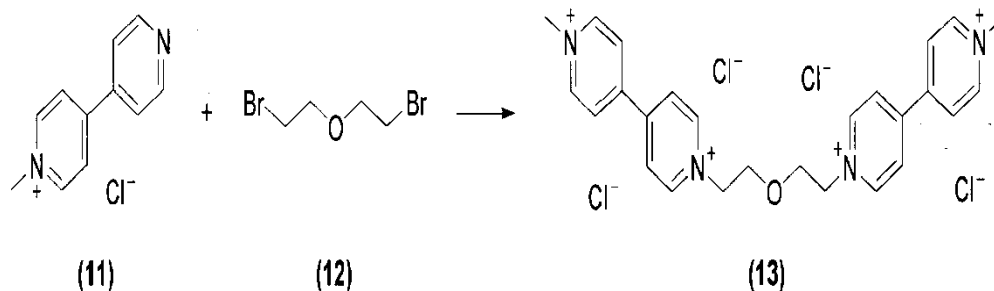
- 35 **Ejemplo 7: síntesis de propanoatoviologeno-TEMPO**



Cloruro de 3-(1'-(4-(((1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)oxi)carbonil)bencil)-[4,4'-bipiridin]-1,1'-diio-1-il)propanoato (10, abreviado: propanoatoviologeno-TEMPO)

- 5 A 2 g de cloruro de 1-(4-(((1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)oxi)carbonil)bencil)-[4,4'-bipiridin]-1-io (8) en 10 ml de acetonitrilo se añadieron bajo agitación 3 ml de ácido acrílico. La disolución se agitó a 60°C durante 30 minutos, se enfrió y se precipitó en acetato de etilo frío. Se separó el precipitado, se secó en vacío y se obtuvo el producto objetivo como polvo (rendimiento 56 %).

Ejemplo 8: síntesis de viológeno polifuncionalizado



- 10 Cloruro de 1-metil-[4,4'-bipiridin]-1-io (11)

En un reactor de presión se dispusieron 100 g de 4,4'-bipiridina en 200 ml de acetonitrilo y 200 ml de tolueno. Tras adición de 32,4 g de clorometano se agitó la disolución a 70°C 26 horas. Se eliminó el disolvente en vacío y se obtuvo el producto (rendimiento 98 %) como polvo gris.

Cloruro de 1,1''-(oxibis(etano-2,1-diil))bis(1-metil)-[4,4'-bipiridin]-1,1'-diio (13)

- 15 A 0,2 g de cloruro de 1-metil-[4,4'-bipiridin]-1-io (11) se añadieron 61 µl de 1-bromo-2-(2-bromoetoxi)etano (12), 18 mg de yoduro de tetrabutilamonio y 2 ml de DMSO. La mezcla de reacción se agitó a 110°C durante 3 días, se enfrió y se precipitó en acetato de etilo frío. Se disolvió el precipitado en agua y se efectuó un intercambio iónico del contraión de yoduro a cloruro en una resina de intercambio iónico (Dowex Marathon A2, forma de cloruro). Se liofilizó la disolución obtenida y se obtuvo el producto como polvo naranja (rendimiento 73 %).

- 20 Datos analíticos de los productos objetivo de los Ejemplos 5 a 8

Se registraron espectros de ¹H NMR en un Bruker Fourier 300 (300 MHz). Los radicales de TEMPO se redujeron con fenilhidrazina o hidrato de hidrazina, de modo que no se presentaban especies paramagnéticas, que pueden perjudicar las medidas.

- 25 Los ciclovoltagramas se midieron en un ajuste de 3 electrodos, sirviendo un electrodo de placa de carbono vidrioso como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de plata/cloruro de plata como referencia. Como electrolito se emplearon disoluciones acuosas de cloruro sódico (0,1 mol/l).

Cloruro de 1-oxil-*N,N,N*-2,2,6,6-heptametilpiperidin-4-amino (4, abreviado: TEMPO-cloruro amónico)

¹H NMR (DMSO, 300 MHz) δ: 3,73 (1H, m); 3,02 (9H, s); 1,99 (2H, m); 1,55 (2H, m); 1,09 (12H, d).

La Figura 9 muestra un ciclo voltamograma de la sustancia en disolución acuosa de cloruro sódico (0,1 mol/l), medido frente a un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata.

5 Cloruro de 1-(4-(((1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)oxi)carbonil)bencil)-1'-metil-[4,4'-bipiridin]-1,1'-diio (9, abreviado: metilviológeno-TEMPO)

¹H NMR (D₂O, 300 MHz) δ: 9,09 (2H, d); 8,94 (2H, d); 8,44 (4H, m); 8,01 (2H, d); 7,52 (2H, d); 5,93 (2H, s); 5,28 (1H, m); 4,40 (3H, s); 2,13 (2H, m); 1,82 (2H, m); 1,24 (12H, s).

10 La Figura 10 muestra un ciclo voltamograma de la sustancia en disolución acuosa de cloruro sódico (0,1 mol/l), medido frente a un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata.

Cloruro de 3-(1-(4-(((1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)oxi)carbonil)bencil)-[4,4'-bipiridin]-1,1'-diio-1-il)propanoato (10, abreviado: propanoatoviológeno-TEMPO)

¹H NMR (D₂O, 300 MHz) δ: 9,05 (4H, m); 8,43 (4H, m); 8,02 (2H, d); 7,51 (2H, d); 5,92 (2H, s); 5,31 (1H, m); 4,81 (2H, t); 2,87 (2H, t); 2,16 (2H, m); 1,84 (2H, m); 1,26 (12H, d).

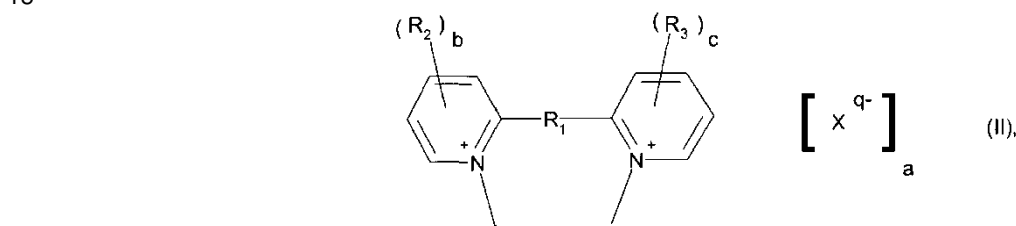
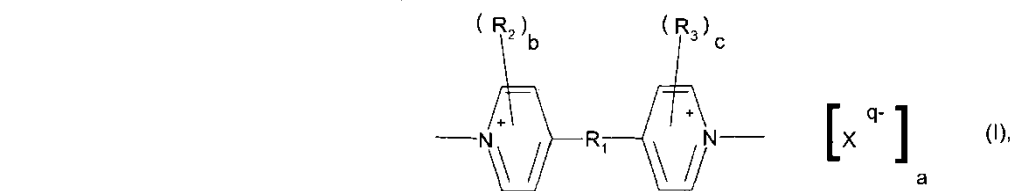
15 La Figura 11 muestra un ciclo voltamograma de la sustancia en disolución acuosa de cloruro sódico (0,1 mol/l), medido frente a un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata. Las líneas continuas representan en este caso la medición individual de la zona anódica, o bien catódica, mientras que la línea discontinua representa una medida sobre la zona total.

Cloruro de 1',1'-bis(oxibis(etano-2,1-diil))bis(1-metil-[4,4'-bipiridin]-1,1'-diio) (13)

20 ¹H NMR (DMSO, 300 MHz) δ: 9,09 (4H, m); 8,99 (4H, m); 8,50 (8H, m); 4,88 (4H, m); 4,45 (6H, s); 4,06 (4H, m).

REIVINDICACIONES

1.- Pila de flujo redox para el almacenaje de energía eléctrica, que contiene una pila de reacción con dos cámaras de electrodos para catolito y anolito, que están en comunicación respectivamente con al menos un acumulador de líquido, que están separadas por una membrana conductora de iones, y están dotadas de electrodos, estando cargadas las cámaras de electrodos respectivamente con disoluciones electrolíticas que contienen componentes con actividad redox disueltos o dispersados en un disolvente electrolítico, así como, en caso dado, sales conductoras disueltas en el mismo, y eventualmente otros aditivos, caracterizada por que el anolito contiene un componente con actividad redox, que contiene uno a seis restos de la Fórmula I en la molécula, o que contiene uno a seis restos de la Fórmula II en la molécula, y por que el catolito contiene un componente con actividad redox que contiene uno a seis restos de la Fórmula III en la molécula, o contiene sales de hierro, o por que anolito y catolito contienen un componente con actividad redox, que contiene uno a seis restos de la Fórmula I o de la Fórmula II en combinación con uno a seis restos de la Fórmula III en la molécula



donde las líneas que parten de los átomos de nitrógeno en las estructuras de las Fórmulas I y II y las líneas que parten de la posición 4 en la estructura de la Fórmula III representan enlaces covalentes, que unen las estructuras de las Fórmulas I, II y III con el resto de la molécula,

R₁ significa un enlace C-C covalente o un grupo puente divalente,

25 R₂ y R₃, independientemente entre sí, significan alquilo, alcoxi, alquilo halogenado, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterociclilo, halógeno, hidroxilo, amino, nitro o ciano,

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

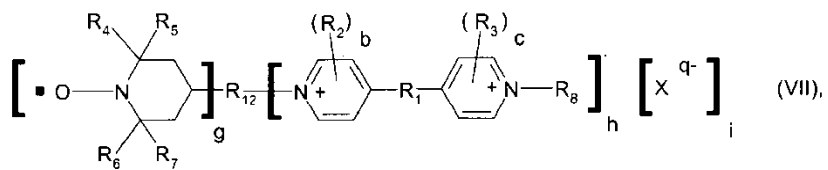
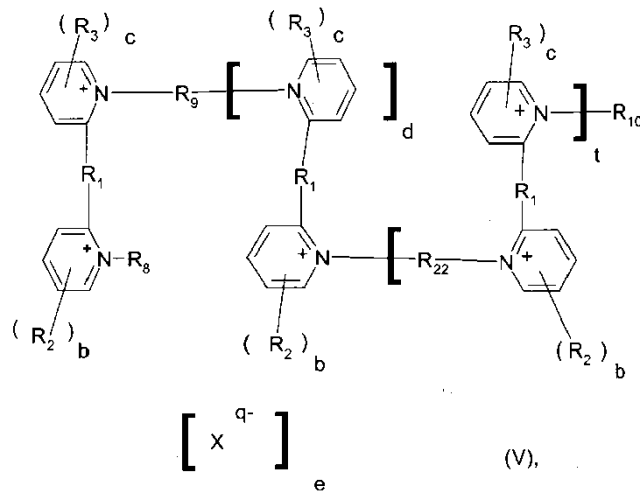
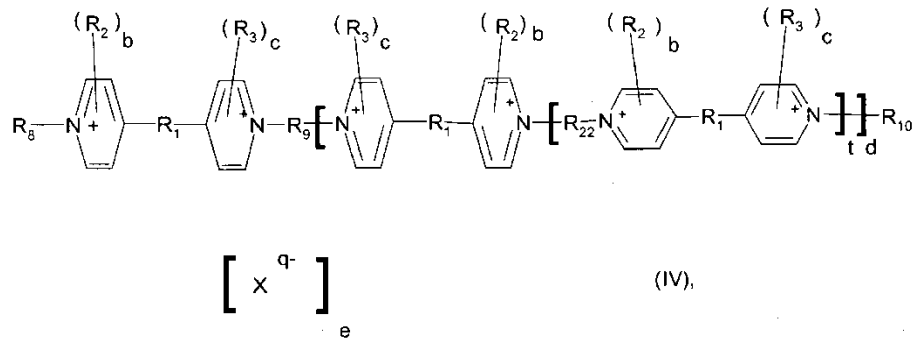
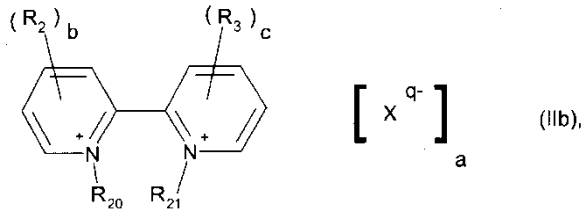
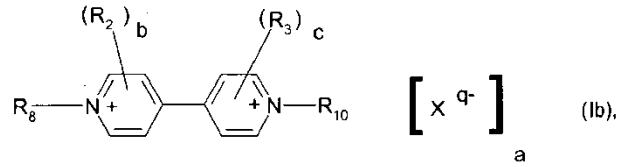
b y c, independientemente entre sí, son números enteros de 0 a 4,

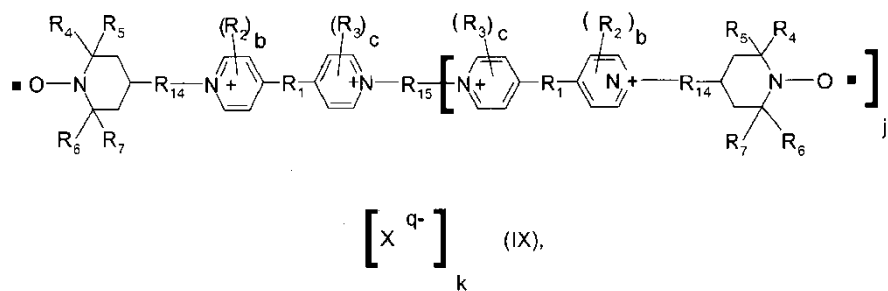
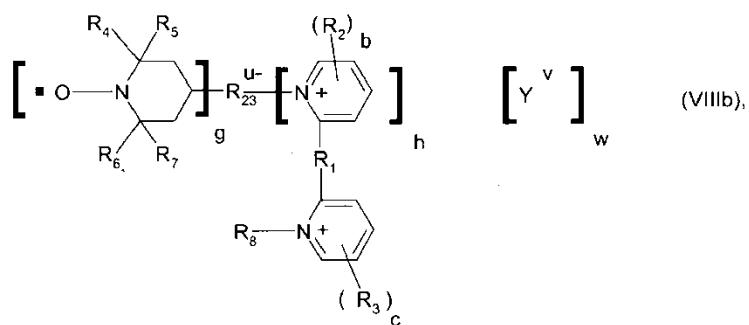
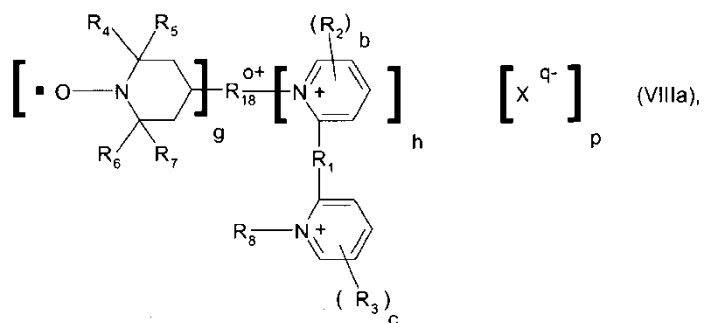
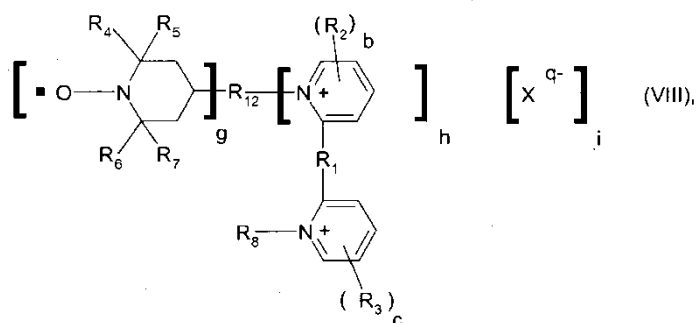
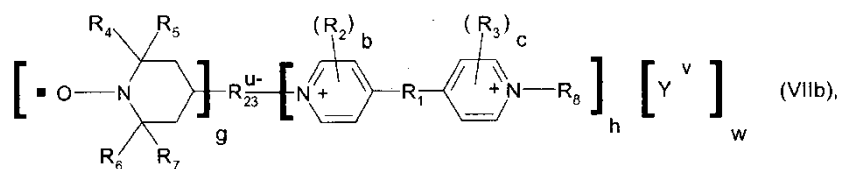
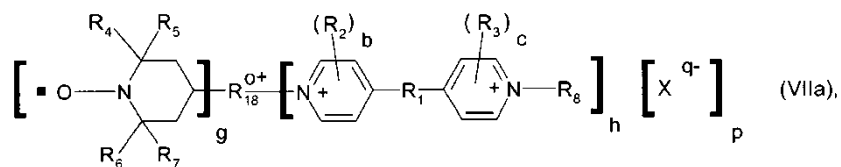
q es un número entero de 1 a 3,

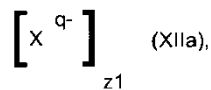
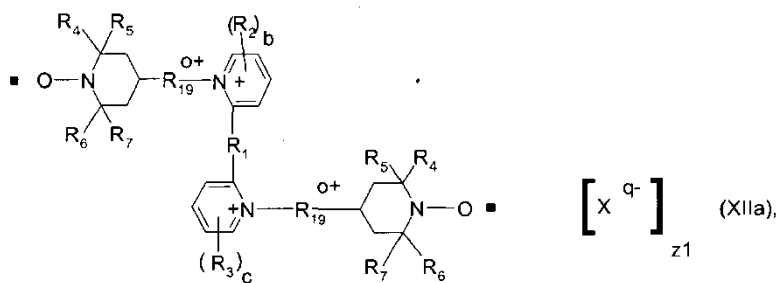
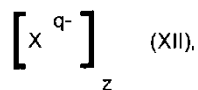
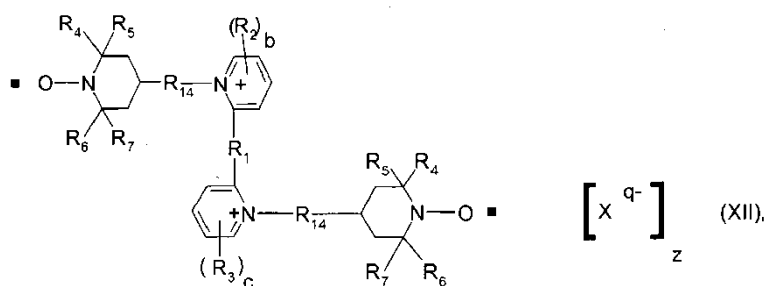
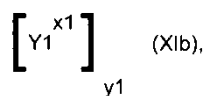
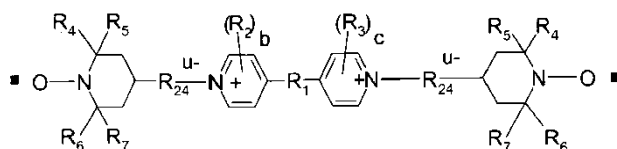
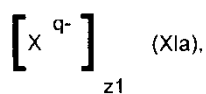
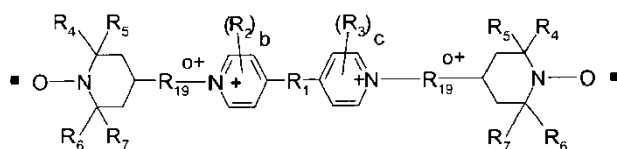
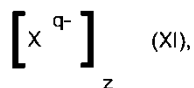
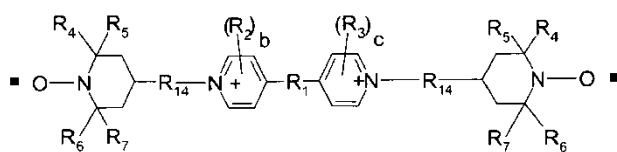
30 a es un número con el valor 2/q, y

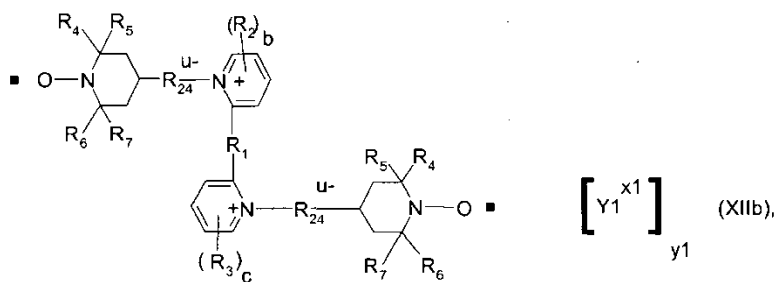
R₄, R₅, R₆ y R₇, independientemente entre sí, significan alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo.

2.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que en el anolito se emplea un compuesto de las Fórmulas Ib, IIb, IV, V, VII, VIIa, VIIb VIII, VIIIa, VIIIb, IX, IXa, IXb, X, Xa, Xb, XI, XIa, XIb, XII, XIIa y/o XIIIb como componente con actividad redox









donde

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y X poseen el significado definido en la reivindicación 1,

- 5 R₈ y R₁₀, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, cicloalquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, arilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, o aralquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, en especial C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo carboxilato, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo amida de ácido carboxílico, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo ácido carboxílico, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo ácido sulfónico, o C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo amino, y de modo muy especialmente preferente propionato, isobutionato, etilo o metilo,

R₉ es un grupo puente orgánico di- a hexavalente, en especial di- a tetravalente,

- 15 R₁₂ es un enlace orgánico o un grupo puente orgánico di- a hexavalente, en especial di- a tetravalente,

R₁₄ es un enlace covalente o un grupo puente orgánico divalente,

R₁₅ es un grupo puente orgánico di- a hexavalente, en especial di- a tetravalente,

- 20 R₁₈ es un resto orgánico de carga positiva o di- a hexavalente, en especial di- a tetravalente, que está unido mediante enlace covalente con el átomo de nitrógeno del resto biperidilo a través de un átomo de carbono, en especial un resto amonio cuaternario di- a tetravalente, un resto fosfonio cuaternario di- a tetravalente, un resto sulfonio ternario di- a trivalente, o un resto heterocíclico de carga positiva o di- a hexavalente, en especial di- a tetravalente,

- 25 R₁₉ es un resto orgánico divalente de carga positiva o, preferentemente simple, que está unido mediante enlace covalente con el átomo de nitrógeno del resto biperidilo a través de un átomo de carbono, en especial un resto amonio cuaternario, un resto fosfonio cuaternario, un resto sulfonio ternario o un resto heterocíclico divalente de carga positiva o, preferentemente simple,

- 30 R₂₀ y R₂₁, independientemente entre sí, significan hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, cicloalquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, arilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, o aralquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, o dos restos R₂₀ y R₂₁ forman conjuntamente un grupo C₁-C₃-alquileno, en especial C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo carboxilato, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo amida de ácido carboxílico, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo ácido carboxílico, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo ácido sulfónico, o C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo amino, o significan conjuntamente etileno, y de modo muy especialmente preferente hidrógeno, propionato, isobutionato, etilo o metilo, o significan conjuntamente etileno,

R₂₂ es un grupo puente orgánico divalente,

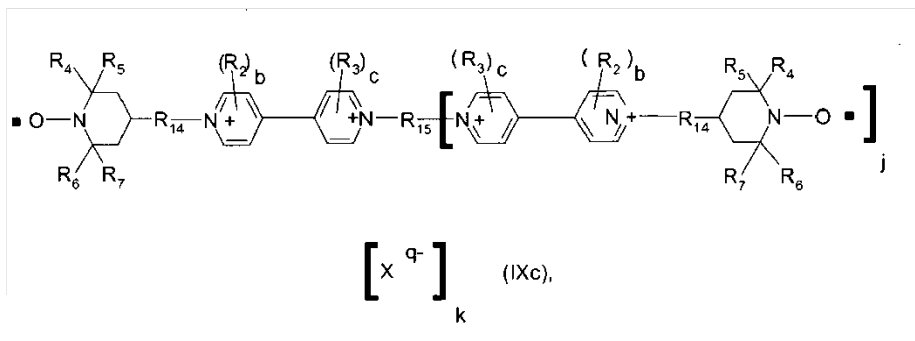
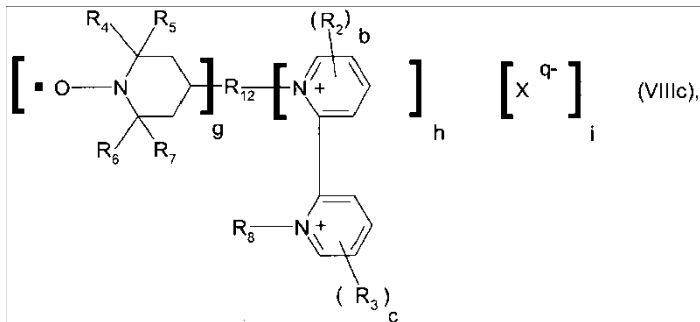
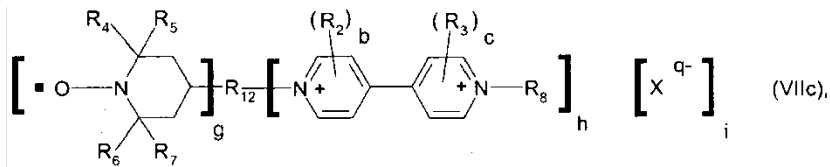
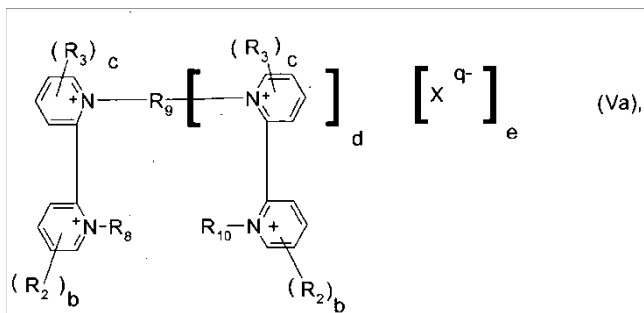
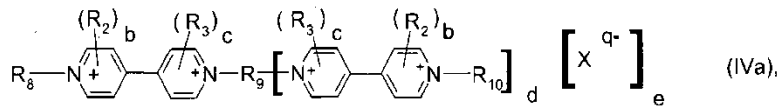
- 5 R_{23} es un resto orgánico de carga negativa u, di a hexavalente, en especial di- a tetravalente, que está unido mediante enlace covalente con el átomo de nitrógeno del resto biperidilo a través de un átomo de carbono, en especial un resto alquileo sustituido con uno o dos grupos carboxilo o ácido sulfónico, un resto fenileno 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,
- R_{24} es un resto orgánico divalente de carga negativa u, preferentemente simple, que está unido mediante enlace covalente con el átomo de nitrógeno del resto biperidilo a través de un átomo de carbono, en especial un resto alquileo sustituido con un grupo carboxilo o ácido sulfónico, un resto fenileno sustituido con un grupo carboxilo o ácido sulfónico, o un resto heterocíclico divalente sustituido con un grupo carboxilo o ácido sulfónico,
- 10 a, b, c y q poseen el significado definido anteriormente,
- d es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3,
- e es un número con el valor $(2 + 2d + 2t) / q$,
- g es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3,
- h es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3,
- 15 siendo la suma de g y h un número entero de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4,
- i es un número con el valor $2h / q$,
- j es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3,
- k es un número con el valor $(2 + 2j) / q$,
- o es un número entero de 1 a 4,
- 20 p es un número con el valor $(o + 2h) / q$,
- r es un número con el valor $(3 + 3j) / q$,
- t es 0 o, si R_9 es un grupo puente orgánico divalente, significa 0 o 1,
- u es un número entero de 1 a 4,
- z es un número con el valor $2 / q$,
- 25 z_1 es un número con el valor $(o+2) / q$,
- Y, para el caso de que $2h - u$ o $2(2 - u) - u$ sea mayor que 0, significa un anión inorgánico u orgánico v- o x-valente, o una mezcla de tales aniones, o para el caso de que $2h - u$ o $2(2 - u) - u$ menor que 0, significa un catión inorgánico u orgánico v- o x-valente, o una mezcla de tales cationes,
- v es un número entero de -1 a -3 o de +1 a +3,
- 30 x es un número entero de -1 a -3 o de +1 a +3,
- w es 0 o un número positivo con el valor $(-u + 2h) / v$,
- y es 0 o un número positivo con el valor $(2 - u)(j + 1) / x$,

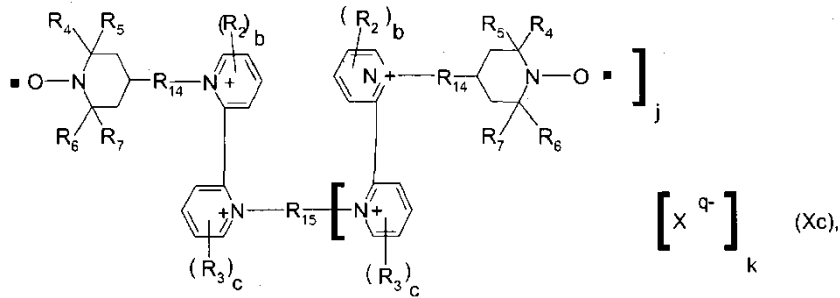
Y1, para el caso de que $2 - 2u$ sea menor que 0, significa un catión inorgánico u orgánico x1-valente, o una mezcla de tales cationes,

x1 es un número entero de -1 a -3 o de +1 a +3, y

y1 es 0 o un número positivo con el valor $(2 - 2u) / x1$.

- 5 3.- Pila de flujo redox según la reivindicación 2, caracterizada por que en el anolito se emplea un compuesto de las Fórmulas IVa, Va, VIc, VIId, IXc y/o Xc como componente con actividad redox





donde

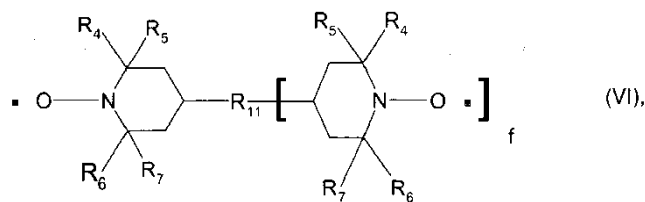
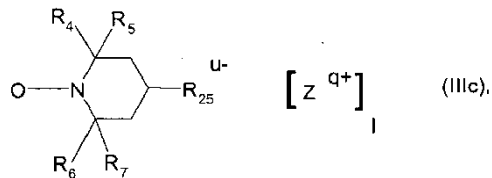
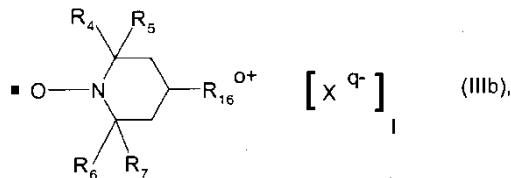
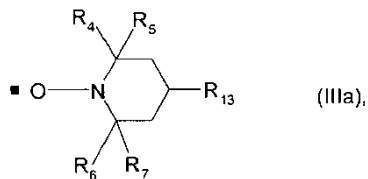
R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y X poseen el significado definido en la reivindicación 1,

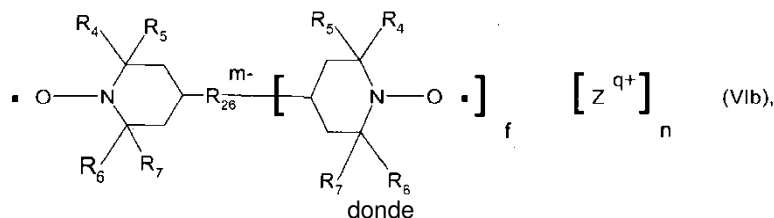
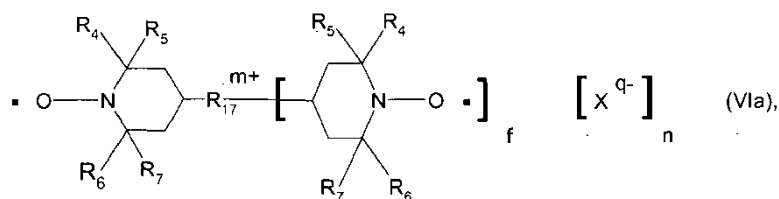
5 R₈, R₉, R₁₀, R₁₂, R₁₄ y R₁₅ poseen el significado definido en la reivindicación 2,

b, c y q poseen el significado definido en la reivindicación 1, y

d, e, g, h, i, j y k poseen el significado definido en la reivindicación 2.

4.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que en el catolito se emplea un compuesto de las Fórmulas IIIa, IIIb, IIIc, VI, VIa y/o VIb o de las Fórmulas VII, VIIa, VIIb, VIII, VIIIa, VIIIb, IX, IXa, IXb, X, Xa y/o Xb
10 definidas anteriormente en la reivindicación 2 como componente con actividad redox





5 $\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{X}$ y q poseen el significado definido en la reivindicación 1,

o y u poseen el significado definido en la reivindicación 2,

R_{11} es un grupo puente orgánico di- a tetravalente,

R_{13} es hidrógeno, alquilo, alcoxi, alquilo halogenado, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterociclilo, halógeno, hidroxilo, amino, nitro o ciano, y

10 R_{16} es un resto orgánico con carga positiva o , preferentemente simple, monovalente, en especial un resto amonio cuaternario, un resto fosfonio cuaternario, un resto sulfonio ternario o un resto heterocíclico de carga o , preferentemente simple, monovalente, y

R_{17} es un resto orgánico de carga positiva m , di- a tetravalente, en especial un resto amonio di- a tetravalente cuaternario, un resto fosfonio di- a tetravalente cuaternario, un resto sulfonio di- a tetravalente ternario o un resto heterocíclico de carga positiva m di- a tetravalente,

15 R_{25} es un resto de carga negativa u , preferentemente simple, monovalente, en especial un resto carboxilo o ácido sulfónico, o un resto heterocíclico de carga negativa u , preferentemente simple, monovalente,

20 R_{26} es un resto orgánico de carga negativa m di- a tetravalente, en especial un resto alquilenos sustituido con uno o dos grupos carboxilo o ácido sulfónico, o un resto fenileno 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 es un catión inorgánico u orgánico q -valente, o una mezcla de tales cationes,

f es un número entero de 1 a 3,

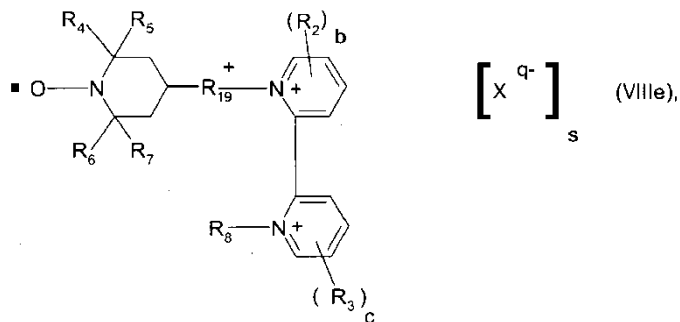
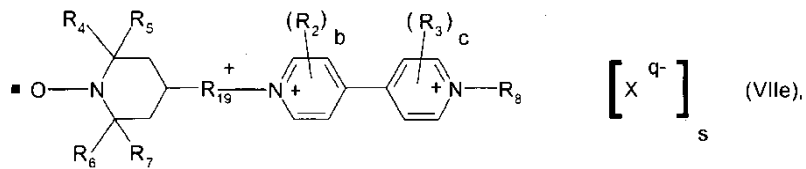
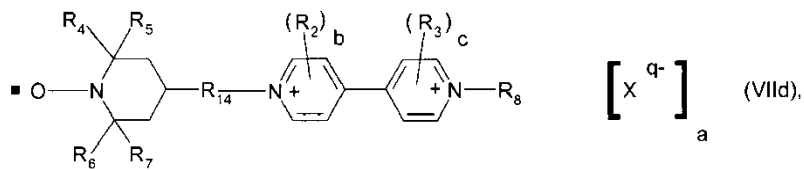
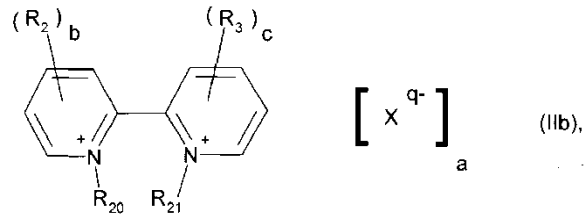
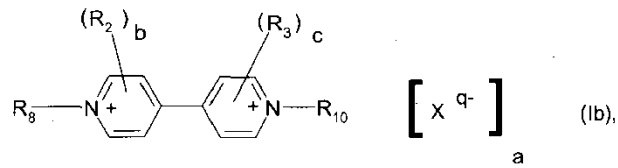
l es un número con el valor o / q o u / q ,

m es un número entero de 1 a 4, y

25 n significa es un número con el valor m / q .

5.- Pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 3 o 4, caracterizada por que en el catolito se emplea un compuesto de las Fórmulas VI, VIa, VIc, VIId, IXc y/o Xc definidas en la reivindicación 3 o 4 como compuesto con actividad redox.

30 6.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que se emplea un compuesto de las Fórmulas Ib, IIb, VIId, VIIe, VIId y/o VIIIe como compuesto con actividad redox



donde

R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y X poseen el significado definido en la reivindicación 1,

R₈, R₁₀, R₁₄ y R₁₉ poseen el significado definido en la reivindicación 2,

R₂₀ y R₂₁, independientemente entre sí, significan hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, cicloalquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, arilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, o aralquilo, en caso dado sustituido con un grupo carboxilato, amida de ácido carboxílico, ácido carboxílico, ácido sulfónico o amino, o dos restos R₂₀ y R₂₁ forman conjuntamente un grupos C₁-C₃-alquileno, en especial C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo carboxilato, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo amida de ácido carboxílico, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo ácido carboxílico, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo ácido sulfónico, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo amino, o conjuntamente etileno, y de modo muy especialmente preferente propionato, isobutionato, etilo o metilo, o conjuntamente etileno,

a, b, c y q poseen el significado definido en la reivindicación 1,

s es un número con el valor 3 / q, y

empleándose los compuestos de las Fórmulas Ib, IIb, VIId, VIle, VIId y/o VIIf en el anolito, y los compuestos de las Fórmulas VIIf, VIId, VIIf y/o VIIf en el catolito.

7.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que el catolito contiene compuestos de las Fórmulas IIIa, IIIb o IIIc según la reivindicación 4, y el anolito contiene compuestos de las Fórmulas Ib o IIb según la reivindicación 2.

8.- Pila de flujo redox según la reivindicación 7, caracterizada por que el catolito contiene un compuesto de la Fórmula IIIb y el anolito contiene un compuesto de la Fórmula Ib.

9.- Pila de flujo redox según la reivindicación 8, caracterizada por que el compuesto de la Fórmula IIIb es una sal de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-(N,N,N-trialquilamonio) y por que el compuesto de la Fórmula Ib es una sal de N, N'-dialquilviológeno.

10.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que en el catolito y/o el anolito se emplean compuestos de las Fórmulas VII, VIIa, VIIb, VIIc, VIId, VIle, VIII, VIIla, VIIlb, VIIlc, VIId, VIIf, IX, IXa, IXb, IXc, X, Xa, Xb o Xc definidas en las reivindicaciones 2, 3 o 6.

11.- Pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que se emplean compuestos que contienen iones halogenuro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato o iones tetrafluorborato, así como preferentemente cationes seleccionados a partir del grupo de iones hidrógeno, cationes metálicos alcalinos o alcalinotérreos, así como los cationes amonio sustituidos o no sustituidos.

12.- Pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que se emplean compuestos con actividad redox que contienen uno a cuatro elementos estructurales de la Fórmula III, VII, VIIa, VIIb, VIII, VIIla, VIIlb, IX, IXa, IXb, X, Xa o Xb, en especial aquellos de las Fórmulas IIIa, IIIb, V, VIa, VIc, VIId, VIle, VIIf, VIIc, VIId, VIIf, IXc o Xc, en los que R₄, R₅, R₆ y R₇ significan respectivamente C₁-C₆-alquilo, y de modo muy especialmente preferente etilo o metilo.

13.- Pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 2, 3 o 6, caracterizada por que se emplean compuestos con actividad redox de las Fórmulas IV, V, VII, VIIa, VIIb, VIII, VIIla o VIIlb, en especial aquellos de las Fórmulas IVa, Va, VIc o VIIf, y de modo muy especialmente preferente aquellos de las Fórmulas Ib, VIId, VIle, VIId o VIIf, en los que R₈ o R₉ y R₁₀ significan hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo carboxilato de alquilo, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo amida de ácido carboxílico, C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo ácido sulfónico, o C₁-C₆-alquilo sustituido con un grupo amino, y de modo muy especialmente preferente hidrógeno, propionato, isobutionato, etilo o metilo.

14.- Pila de flujo redox según la reivindicación 4, caracterizada por que se emplean compuestos con actividad redox de la Fórmula IIIa, en los que R₁₃ es hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-alquilo parcialmente fluorado o perfluorado, C₁-C₆-alquilo parcialmente clorado o perclorado, C₁-C₆-fluorcloroalquilo, fenilo, bencilo, flúor, cloro, hidroxilo, amino o nitro.

15.- Empleo de la pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 14 para el almacenamiento de energía eléctrica para aplicaciones estacionarias y móviles, en especial como acumulador estacionario para el abastecimiento de corriente de emergencia, la compensación de picos de carga, para el almacenaje intermedio de

energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables, en especial en el sector de fotovoltaica y de energía eólica, a partir de centrales de gas, carbón, biomasa, de producción de energía mareomotriz y marina, y empleos en el campo de la electromovilidad, como acumulador en vehículos terrestres, aéreos y acuáticos.

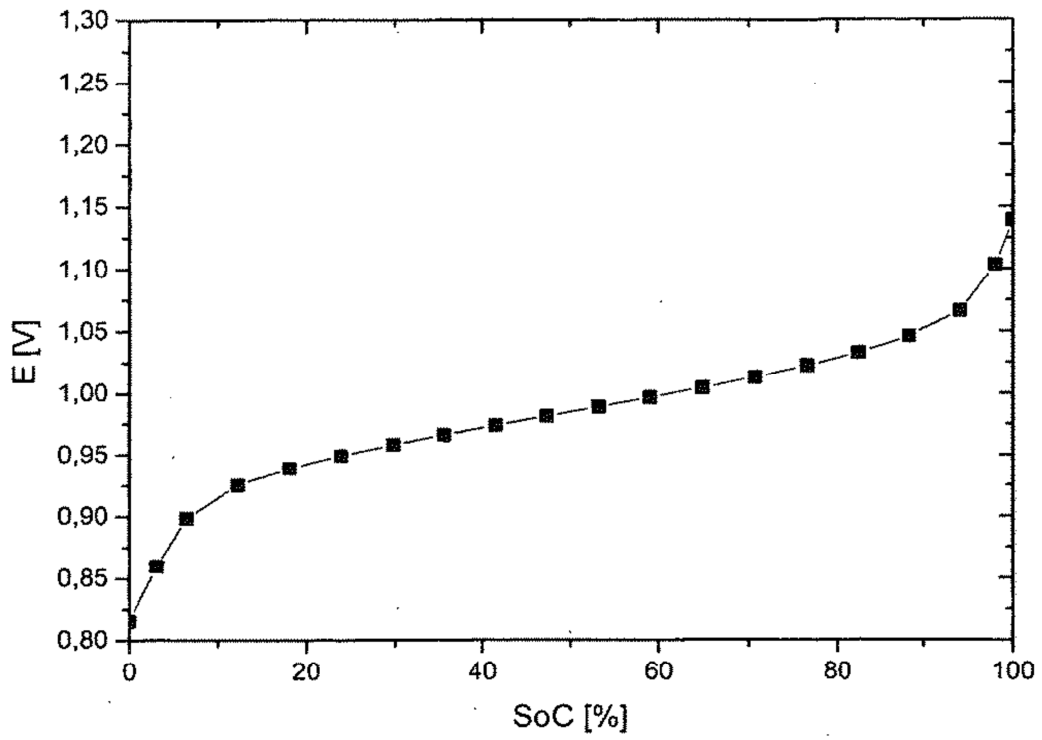


Figura 1

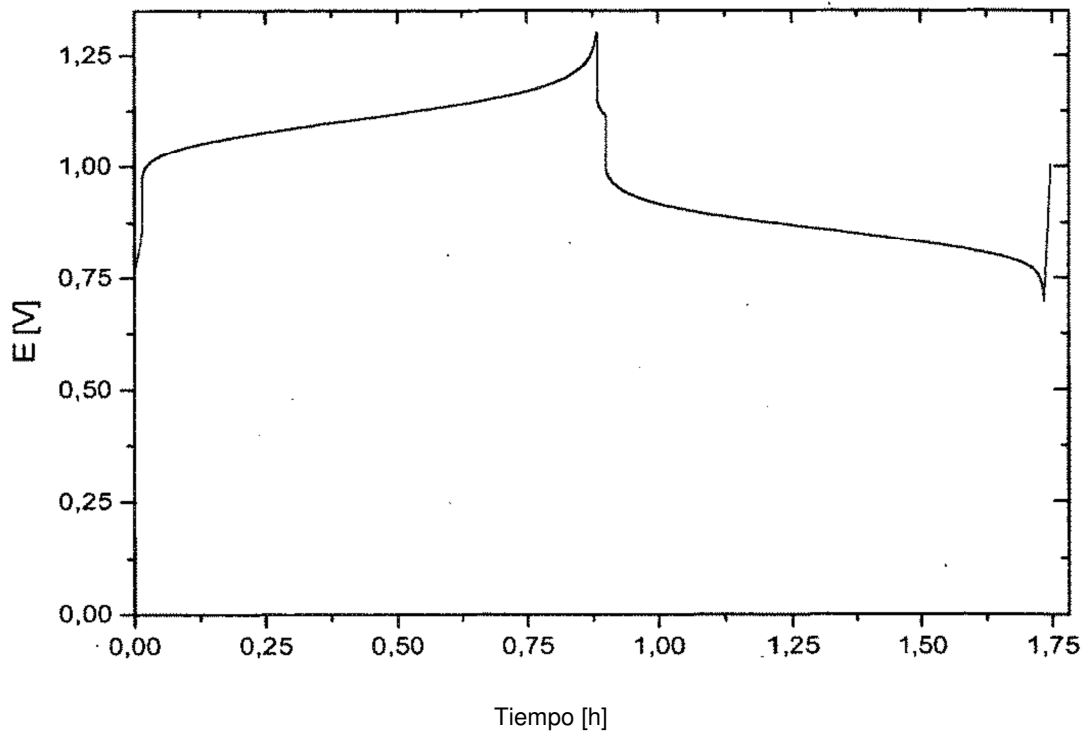


Figura 2

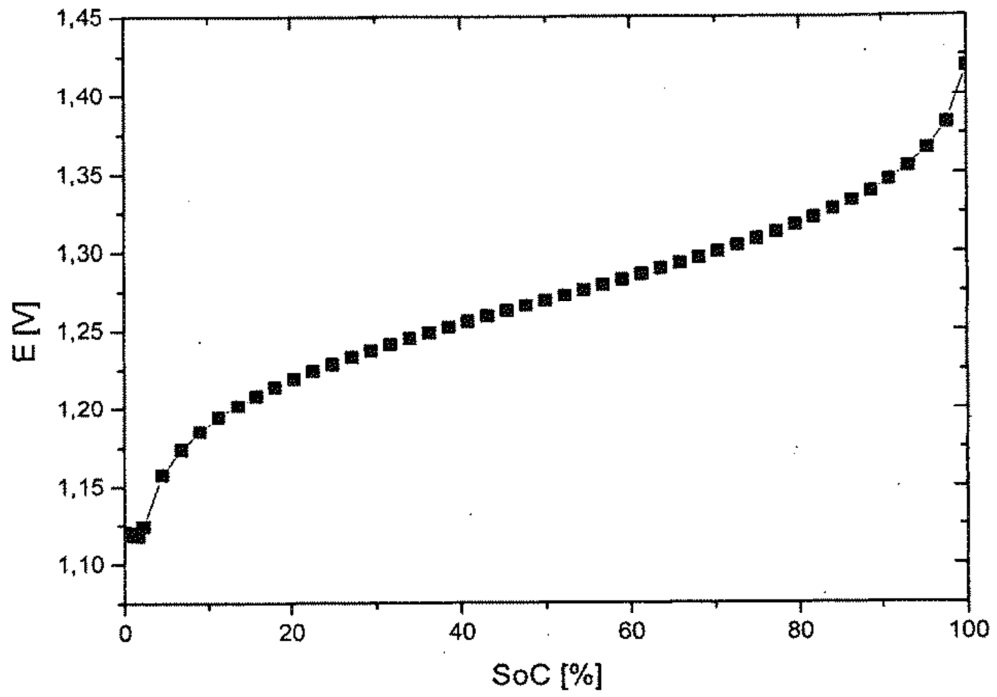


Figura 3

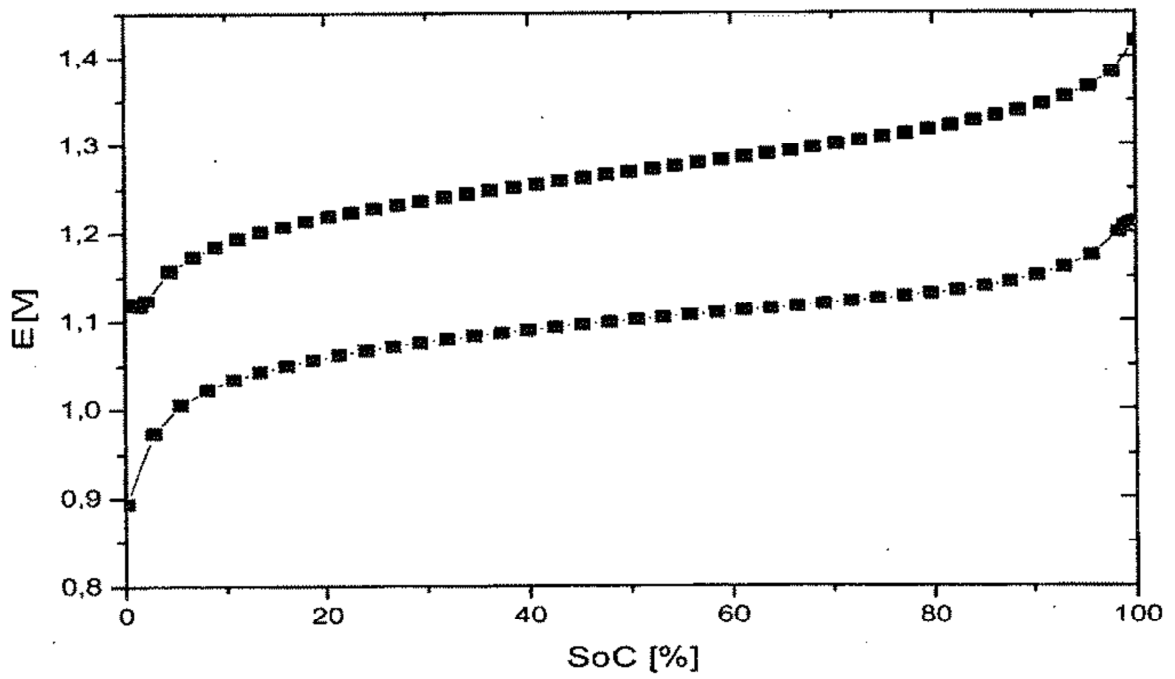


Figura 4

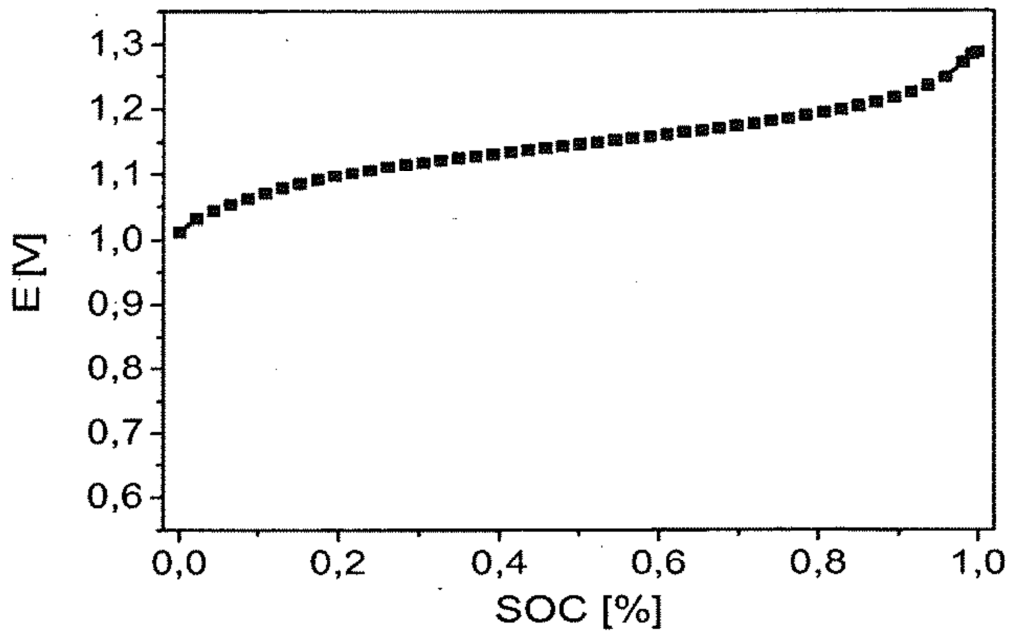


Figura 5

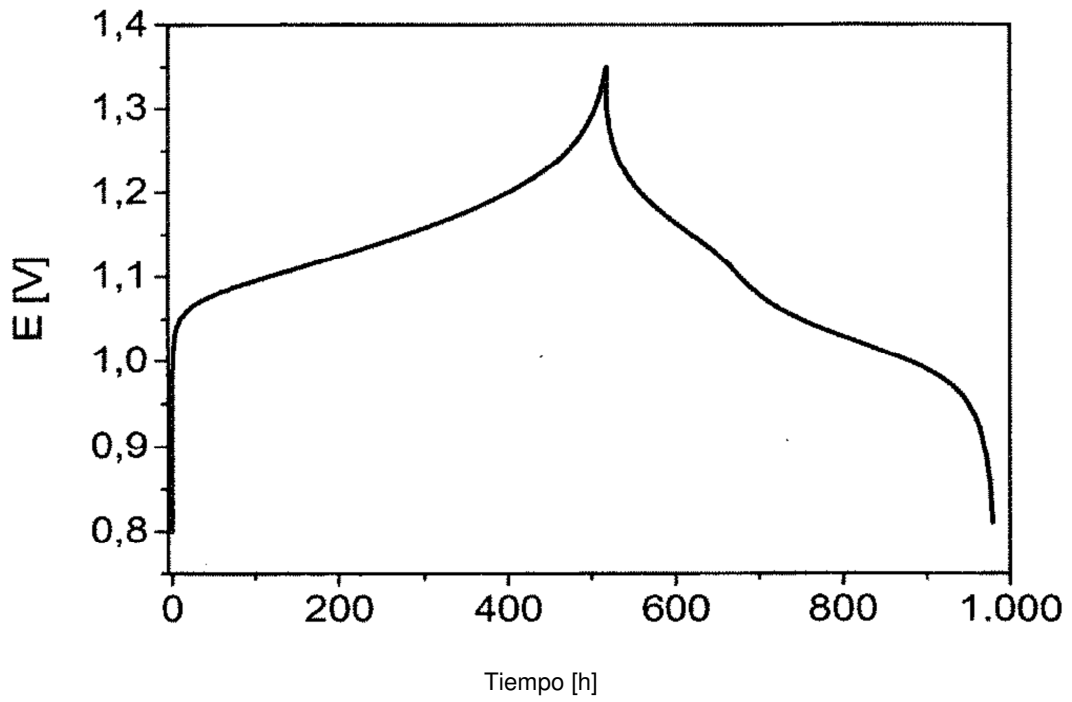


Figura 6

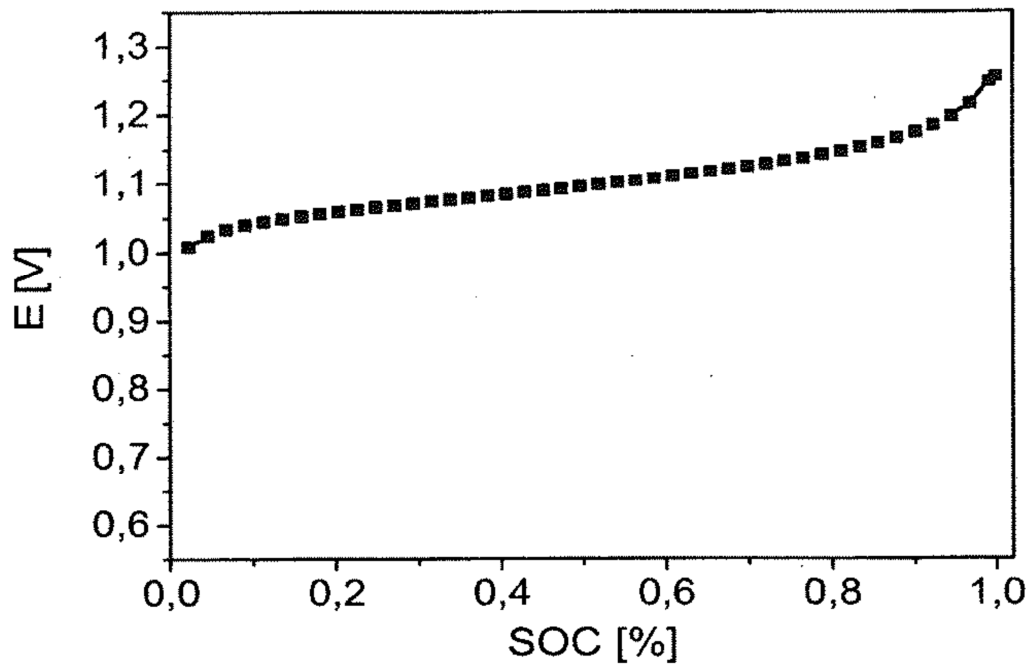
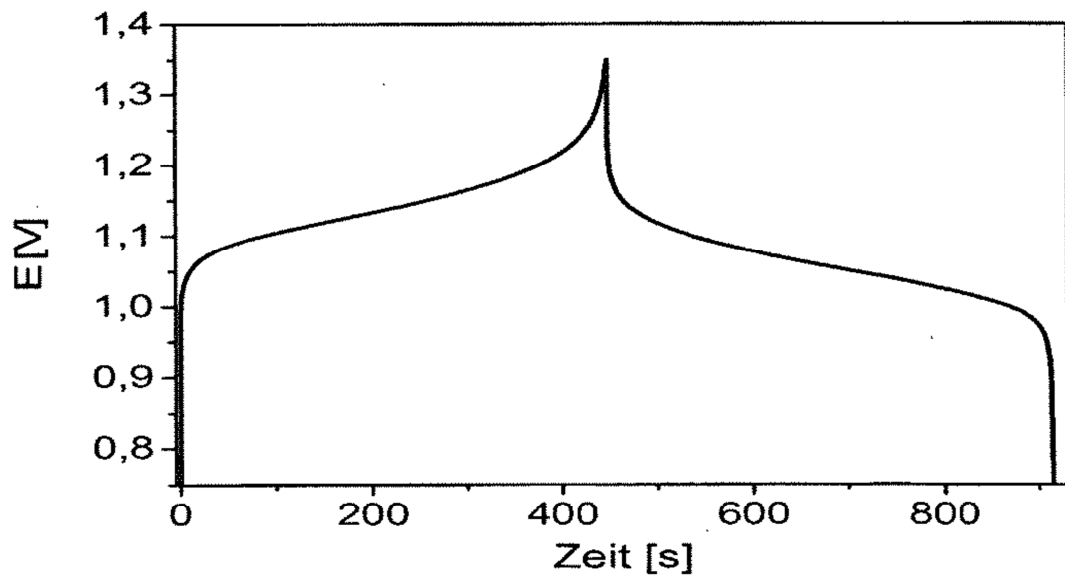


Figura 7



Tiempo [h]

Figura 8

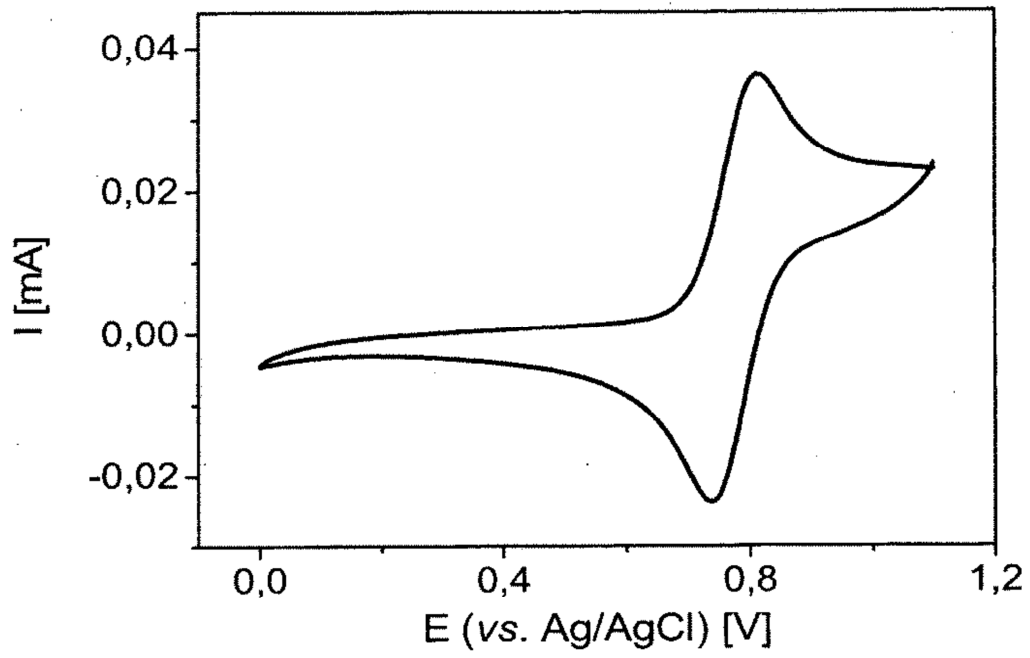


Figura 9

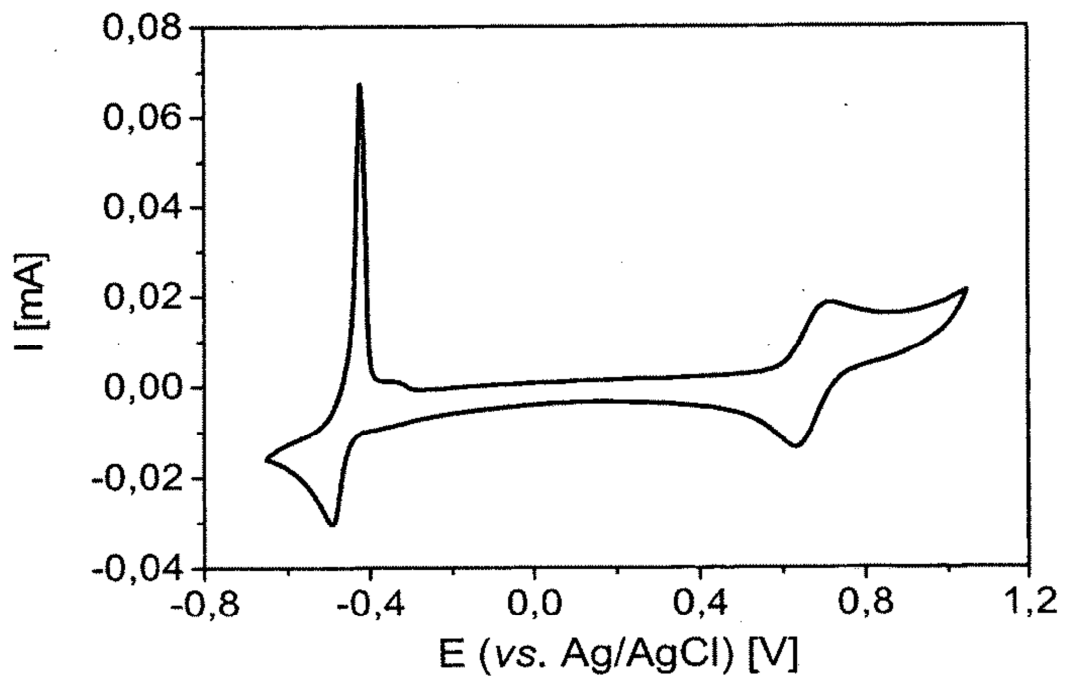


Figura 10

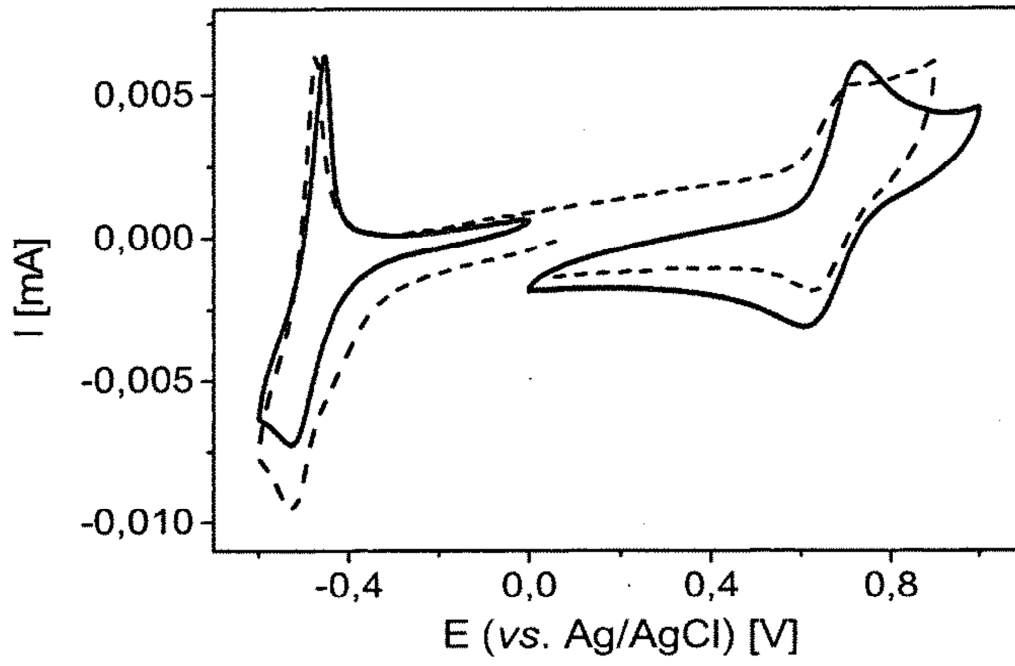


Figura 11