

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 949 211**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/18** (2006.01)

**H01M 4/96** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2020 PCT/EP2020/060680**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2020 WO20212473**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2020 E 20718672 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3956938**

54 Título: **Batería de flujo redox**

30 Prioridad:

**16.04.2019 EP 19169602**

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

**26.09.2023**

73 Titular/es:

**SCHRÖDER, PHILIPP (100.0%)**

**Geyrstrasse 1b**

**6020 Innsbruck, AT**

72 Inventor/es:

**SCHRÖDER, PHILIPP;**

**OBENDORF, DAGMAR;**

**BONN, GÜNTHER;**

**AGUILÓ-AGUAYO, NOEMI;**

**RHOMBERG, DORIAN;**

**DROZDIK, THOMAS y**

**BECHTOLD, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 949 211 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Batería de flujo redox

5 La presente invención se refiere a una batería de flujo redox, que comprende un primer depósito de electrolito, un segundo depósito de electrolito, una pila electroquímica conectada a dicho primer y segundo depósito de electrolito, en la que dicha pila electroquímica comprende una primera semipila y una segunda semipila, en la que dicha primera semipila comprende un cátodo, en la que dicha segunda semipila comprende un ánodo, en la que dichas primera y segunda semipilas están separadas entre sí por una membrana de intercambio iónico.

**Antecedentes de la invención**

10 El aumento del uso de fuentes de energía que se basan en sistemas renovables requiere el desarrollo de sistemas eficientes para almacenamiento de energía eléctrica y el desarrollo de conceptos de redes inteligentes para el almacenamiento y suministro de energía deslocalizados.

15 Las pilas o baterías de flujo redox se encuentran entre los sistemas más prometedores para el almacenamiento de energía eléctrica de alta capacidad en dispositivos estacionarios. De este modo, las pilas de flujo redox son de gran relevancia para las aplicaciones de redes inteligentes y el almacenamiento de energía de fuentes de energía no constantes, p. ej., energía eólica, energía solar. En comparación con otros conceptos de batería convencionales, p. ej., baterías de iones de litio o baterías que se basan en la deposición de un elemento, la capacidad de una pila de flujo está determinada por el tamaño de los recipientes de almacenamiento, de este modo pilas bastante pequeñas aún pueden presentar capacidades muy altas. Para instalaciones flexibles de alta capacidad para el almacenamiento de energía eléctrica, las pilas de flujo serán de gran interés. Para una aplicación más amplia, se requerirán enormes cantidades de electrolito, de este modo será esencial una cuidadosa consideración de la composición del electrolito.

20 Para aplicaciones a gran escala, los pares redox usados para la parte anódica (oxidante) y catódica (reductora) de la pila de flujo redox deben cumplir una serie de condiciones:

- 25 • Los pares redox usados deberían poder suministrar un alto voltaje de pila, que es el resultado de los valores de potencial redox de los dos pares individuales usados como relleno en la pila de flujo. La altura del potencial de pila es el resultado de la diferencia de potencial entre los dos pares redox usados. De este modo, el par redox usado en el electrolito negativo (cátodo) debe ser muy negativo y el potencial redox del electrolito positivo (ánodo) debe ser muy positivo para permitir una gran diferencia de potencial total.
- 30 • El disolvente usado como electrolito debe ser un sistema acuoso ya que los sistemas basados en disolventes causarían altos costes y riesgos ecológicos en caso de fugas, inflamabilidad y liberación accidental del electrolito de la pila al medio ambiente.
- Los electrolitos no deben funcionar en condiciones altamente alcalinas o ácidas, ya que tales electrolitos generan riesgos de corrosión y preocupaciones ambientales.
- 35 • Ambos electrolitos de la pila deben funcionar al mismo pH, ya que se producirá una neutralización continua de cualquier diferencia en el valor de pH entre el lado positivo y el negativo.
- 40 • Los electrolitos suelen contener iones de metales pesados, que no deben ser tóxicos. De este modo, los complejos no tóxicos son muy interesantes como electrolitos.
- La permeación de componentes electrolíticos a través de la membrana del separador, que en muchos casos es una membrana selectiva de iones, debe ser mínima, ya que la transferencia de electrolitos entre las dos cámaras separadas conduciría a un grave deterioro de la función. Para los compuestos de coordinación metálicos, son preferibles los ligandos de mayor tamaño y los ligandos que presentan la misma carga que la membrana de intercambio iónico.
- 45 • Los electrolitos deben permitir una alta densidad de corriente, bajas sobretensiones y una alta eficiencia de corriente para minimizar las pérdidas de energía durante los ciclos de carga/descarga.
- Se requiere una alta estabilidad de ambos estados de oxidación de los pares redox usados para evitar la precipitación o depósito de hidróxidos de hierro en la superficie del electrodo o en el electrolito.
- Las altas concentraciones de electrolitos son favorables para que se pueda lograr una alta capacidad volumétrica en términos de Wh/l de electrolito.

50 Solo un número restringido de electrolitos para pilas de flujo está disponible en la bibliografía, p. ej., electrolitos a base de vanadio, los complejos de trietanolamina-hierro en disolución alcalina, etc. Un problema significativo de estas sustancias surge de la toxicidad y los riesgos medioambientales de los electrolitos usados, que se vuelve crítico en caso de fugas.

El documento US 2014/0028260 describe el uso de compuestos de coordinación mixtos con iones metálicos, incluido el salicilato de hierro para su uso en pilas de flujo redox.

Arroyo-Curras, Netzahualcóyotl; Hall, Justin W.; Dick, Jeffrey E.; Jones, Richard A.; Bard, Allen J. Journal of the Electrochemical Society (2015), 162(3), A378-A383 describe complejos de hierro alcalino con trietanolamina como electrolito negativo en combinación con complejos de cobalto como electrolito positivo en pilas de flujo.

Se ha descrito un enfoque que usa aminoalcoholes como ligandos para complejos de hierro y cobalto para disoluciones altamente alcalinas en el documento WO 2015/054260 A2. Los complejos mencionados en WO 2015/054260 formados, por ej., entre el hierro (III) y trietanolamina solo son estables en condiciones altamente alcalinas, por lo que se requiere la adición de 3 - 5 mol/l de álcali como NaOH o KOH en el electrolito. En disolución altamente alcalina, los complejos entre hierro y cobalto se forman mediante el uso de aminoalcoholes como ligandos.

El documento EP 2 846 389 A1 describe una batería de almacenamiento de energía de tipo redox, en la que un electrolito de cátodo de la misma es una disolución acuosa que contiene un material redox basado en Mn como material activo de cátodo y que también contiene polietilenimina.

El documento WO 2008/009993 A2 describe una pila de combustible redox que comprende un ánodo y un cátodo separados por una membrana electrolítica de polímero selectivo de iones; medios para suministrar un combustible a la región del ánodo de la pila; medios para suministrar un oxidante a la región del cátodo de la pila; medios para proporcionar un circuito eléctrico entre el ánodo y el cátodo; una disolución de catolito que comprende al menos un componente de catolito no volátil que fluye en comunicación fluida con el cátodo, comprendiendo la disolución de catolito un mediador redox que se reduce al menos parcialmente en el cátodo en el funcionamiento de la pila, y al menos se regenera parcialmente por reacción con el oxidante después de tal reducción en el cátodo, comprendiendo la disolución de catolito un ligando donador de N multidentado complejo como dicho mediador redox o como un catalizador redox que cataliza la regeneración de dicho mediador.

Resumiendo el estado de la técnica de las pilas de flujo que contienen complejos de hierro, se ha descrito en la bibliografía una cantidad sustancial de complejos para el lado positivo (potencial redox positivo), p. ej., hexacianoferrato, complejos que contienen piridinio y aquo-complejos, sin embargo, todavía hay demanda de complejos basados en hierro adecuados que establezcan un potencial redox bajo comparable, p. ej., -800 mV en disolución acuosa en el intervalo de pH entre 5 y 10.

Los potenciales redox altamente negativos de los pares redox de hierro (II/III) generalmente se observan en disoluciones altamente alcalinas, p. ej., usando ligandos como trietanolamina y derivados relacionados (ácido N,N-bis(2-hidroxietil)-3-amino-2-hidroxipropanosulfónico o 2,2-bis(hidroxietil)-(iminotris)-hidroximetil-metano). Los complejos con estos ligandos no son estables a pH más bajos, p. ej., pH 11-12, de este modo comienza la precipitación de hidróxidos de hierro y falla la aplicabilidad del par redox para fines de almacenamiento de energía con el uso de un electrolito neutro.

### Breve descripción de la invención

De este modo, un objetivo de la presente invención es proporcionar una batería de flujo redox que sea capaz de funcionar en la región de pH 5-10, lo que permite una gran diferencia de potencial.

Este objetivo se resuelve mediante una batería de flujo redox, que comprende

- un primer depósito de electrolito,
- un segundo depósito de electrolito,
- una pila electroquímica conectada a dicho primer y segundo depósito de electrolito,

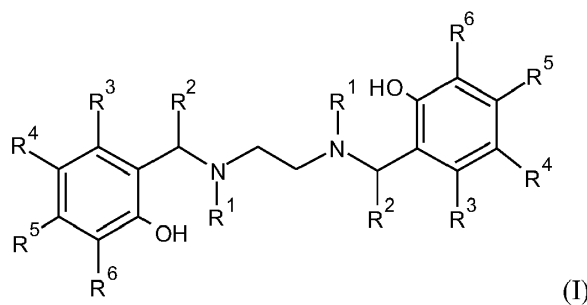
en la que dicha pila electroquímica comprende una primera semipila y una segunda semipila,

en la que dicha primera semipila comprende un cátodo,

en la que dicha segunda semipila comprende un ánodo,

en la que dichas primera y segunda semipila están separadas entre sí por una membrana de intercambio iónico, caracterizada por el hecho de que

dicho primer depósito de electrolito comprende una disolución acuosa que comprende un complejo de hierro del compuesto de fórmula I:



en la que

R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, CH<sub>2</sub>COOH

R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, COOH y

- 5 cada uno de R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, CH<sub>3</sub>, COOH, SO<sub>3</sub>H, y estereoisómeros del compuesto de fórmula I.

El segundo depósito de electrolito puede comprender cualquier disolución de electrolito adecuada. En una realización, el segundo depósito de electrolito comprende una disolución acuosa que comprende ferro/ferricianuro. En otra realización, el segundo depósito de electrolito comprende una disolución acuosa que comprende O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>.

- 10 La primera semipila comprende un primer electrodo de gran área superficial que funciona como cátodo. La segunda semipila comprende un segundo electrodo de gran área superficial que funciona como ánodo. Las semipilas primera y segunda están separadas entre sí por una membrana, normalmente una membrana de intercambio iónico.

Preferiblemente, hay una primera y una segunda bomba para hacer circular dichos electrolitos en dicho primer y segundo depósito de electrolito, respectivamente, en dicho ánodo y dicho cátodo, respectivamente.

- 15 Sorprendentemente, el uso de ligandos basados en etilendiamina que siguen la fórmula general I conduce a complejos que son estables a (próximo a) pH neutro con hierro (II) y hierro (III) como iones centrales y que presentan un potencial redox muy negativo.

- 20 El complejo de hierro es un complejo de Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>. Debe entenderse que se forma un complejo de hierro del compuesto de fórmula I cuando se disuelve el compuesto de fórmula I o una sal del mismo y se mezcla con Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>. Preferiblemente, la relación molar de iones Fe y compuesto de fórmula I es 1 o cercana a 1 tal como de 1,1 : 1 a 1 : 1,1.

- 25 En una realización, el primer compartimento de electrodos comprende un roving de fibra de carbono activado electroquímica, térmica o químicamente y un complejo 1:1 de hierro y ligando de aminocarboxilato fenólico según la fórmula I. El complejo se disuelve en un electrolito de soporte acuoso (por ejemplo, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M) y puede contener una sustancia tampón (por ejemplo, ácido bórico). Un segundo compartimento de electrodos separado con membrana comprende un roving de carbono activado y un electrolito que contiene un ferro/ferricianuro acompañado por un electrolito de soporte, por ejemplo. Otro electrodo para el electrodo positivo podría ser el par redox O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>.

- 30 En una realización, la primera semipila comprende un roving de fibra de carbono activado electroquímica, térmica o químicamente. La activación puede ser un tratamiento térmico, químico o electroquímico, usualmente en condiciones oxidantes. En este tratamiento se elimina el apresto no conductor (PU o resina epoxi), se introducen grupos que contienen oxígeno y/o defectos superficiales en la superficie de carbono. La activación electroquímica puede lograrse mediante tratamiento anódico en electrolitos acuosos, la activación térmica puede lograrse calentando por encima de una temperatura de 400°C en atmósfera de aire y la activación química puede lograrse en agentes oxidantes, p. ej., ácido cromo-sulfúrico.

- 35 En una realización, la segunda semipila comprende una mecha de carbono activado electroquímica, térmica o químicamente.

En una realización preferida, uno de R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = H, CH<sub>3</sub>, COOH o SO<sub>3</sub>H, con la condición de que al menos 3 de R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = H.

En otra realización preferida R<sup>4</sup> = H, COOH o SO<sub>3</sub>H, y cada uno de R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = H.

- 40 En una realización, el compuesto de fórmula I es EDDHA, EDDSA, EDDCA o HBED.

En otra realización, el pH de la disolución acuosa del primer depósito de electrolito es de 5 a 10.

**Descripción detallada de la invención**

Esta sección describe realizaciones preferidas y ejemplos de la invención.

5 Un compuesto de fórmula I tal como N,N'-etilen-bis-(o-hidroxifenilglicina) (EDDHA) forma complejos estables con hierro (II) y hierro (III) en el intervalo de pH 4-12. Tales complejos están presentes en dos formas diastereoisómeras, la forma racémica (R,R-S,S) y la meso (R,S-S,R).

El producto técnicamente sintetizado del sistema Fe-EDDHA no es tóxico y es conocido en uso como fertilizante para compensar la deficiencia de hierro. Los fertilizantes comerciales suelen ser mezclas en bruto de compuestos y subproductos relacionados con Fe-EDDHA. La separación cromatográfica fue necesaria para examinar en detalle las características electroquímicas de meso y rac Fe-o,o-EDDHA.

10 Después de la separación de las dos formas diastereoisómeras, sorprendentemente, la voltamperometría cíclica de los estereoisómeros individuales indicó un potencial redox altamente negativo en el intervalo de pH 4-12.

De este modo, tales complejos podrían servir como sistema redox para hacer funcionar un electrolito para el lado negativo de una pila de flujo redox a pH neutro.

15 De este modo, el sistema es un primer representante de un grupo más general de complejos que se pueden usar como electrolito negativo, p. ej., en pilas de flujo totalmente de hierro.

20 Además de la baja toxicidad, el alto potencial redox negativo a pH 7 tiene un valor significativo, ya que tal electrolito también podría usarse potencialmente en una pila de aire - hierro/EDDHA, lo que reduciría el tamaño de una batería de flujo redox a la mitad. Tal concepto no es posible con electrolito alcalino ya que la adsorción constante de CO<sub>2</sub> en el electrolito negativo alcalino destruiría la pila por medio de la neutralización continua del electrolito y la destrucción del compuesto de coordinación.

Se propuso el Fe-EDDHA como agente de contraste MRT pero se usa principalmente como fertilizante. Debido a su extrema constante de estabilidad se evita la precipitación de Fe<sup>3+</sup> y por lo tanto se usa como fertilizante. Debido a la acidez relativamente alta del grupo fenólico y la preorganización favorable del ligando, los complejos también son estables a pH neutro o ácido.

25 Como compuestos relacionados, solo se han propuesto EDTA y DTPA para aplicaciones de RFC, pero solo para el electrolito positivo. EDDHA es un representante de los Compuestos de fórmula I como un nuevo grupo de ligandos que son adecuados para su uso en pilas de flujo, que presentan las siguientes características estructurales:

- Cadena lineal de 8 átomos, con al menos 2 átomos de N en la cadena.
- 30 • El primer y último átomo de la cadena son átomos de carbono, que también forman parte de un sistema de anillo aromático.
- Los dos sistemas de anillo aromático que forman el extremo de la cadena lineal de 2 nitrógenos llevan un grupo hidroxilo en posición orto respecto a la cadena de 8 miembros.
- La carga general de la forma Fe(II) y Fe(III) del complejo es negativa y, de este modo, se logra la repulsión de la membrana de intercambio aniónico y la transferencia a través de la membrana es lenta debido al tamaño de la molécula del ligando.

35 En la Figura 1 se dan ejemplos representativos de estructuras según la invención.

Las figuras adjuntas muestran:

Figura 1a:

40 Ejemplos representativos de ligandos que se usarán como electrolito negativo, que incluyen EDDHA, EDDSA, EDDCA y HBED.

Figura 1b:

Estructuras de o,o-EDDHA (1a) y o,p-EDDHA (1b).

Figura 1c:

Estructuras de Fe<sup>III</sup>-racEDDHA (2a) y Fe<sup>III</sup>-mesoEDDHA (2b).

45 Figura 2:

Representación esquemática de una batería de flujo redox según la invención.

Fig. 3:

CV en Hg, barrido de pH en disolución no tamponada de NaClO<sub>4</sub> 0,1 M, **izquierda:** Fe<sup>III</sup>-racEDDHA 0,5 mM, **derecha:** Fe<sup>III</sup>-mesoEDDHA 0,5 mM, recuadros: simulación de distribución de especies basada en constantes de estabilidad de la especie Fe<sup>III</sup>- EDDHA.

5 Figura 4:

Diferentes estados de protonación de **(a)** complejos de Fe<sup>III</sup>-mesoEDDHA (derivados de la simulación de la distribución de especies) y estructuras propuestas de **(b)** complejos de Fe<sup>II</sup>-mesoEDDHA.

Figura 5:

10 CV en Hg, barrido de pH en disolución tamponada; Borato 50 mM, NaClO<sub>4</sub> 100 mM, **izquierda:** Fe<sup>III</sup>-racEDDHA 0,5 mM, **derecha:** 0.5 mM Fe<sup>III</sup>-mesoEDDHA.

Figura 6:

E<sub>1/2</sub> vs. pH, comparación de sistema no tamponado vs. tamponado; **izquierda:** Fe<sup>III</sup>-racEDDHA, **derecha:** Fe<sup>III</sup>-mesoEDDHA.

Figura 7:

15 CV en Hg/GC/Cu; tampón de borato 50 mM pH 9, NaClO<sub>4</sub> 100 mM; **izquierda:** Fe<sup>III</sup>-racEDDHA 0,5 mM, **derecha:** Fe<sup>III</sup>-mesoEDDHA 0,5 mM.

Figura 8:

i<sub>p</sub> vs. (velocidad de barrido)<sup>0.5</sup>, **izquierda:** electrodo de mercurio, **derecha:** electrodo de cobre, Fe<sup>III</sup>-racEDDHA 0,5 mM, tampón de borato 50 mM pH 9, NaClO<sub>4</sub> 100 mM.

20 Figura 9:

CV de Fe<sup>III</sup>-racEDDHA 0,5 mM (antes de la electrolisis a granel), Fe<sup>II</sup>-racEDDHA (después de la electrolisis a granel) y Fe<sup>III</sup>-racEDDHA reoxidado en tampón de borato pH 9, NaClO<sub>4</sub> 100 mM, recuadro: i<sub>p</sub> vs. (velocidad de barrido)<sup>0.5</sup> de Fe<sup>II</sup>-racEDDHA.

Figura 10:

25 Curvas de estado de carga (SoC) versus potencial para los dos sistemas Fe-racEDDHA y K<sub>3</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> y el voltaje de pila teórico resultante de una RFC toda de hierro.

Figura 11:

Ciclovoltamograma de una disolución que contiene el complejo racémico Fe-racEDDHA y el complejo hexacianoferrato en 1 mM en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, pH 9, electrodo de carbono vítreo de 5 mm.

30 Figura 12:

Ciclo de carga/descarga de una pila de flujo redox; **arriba:** E<sub>pila</sub> vs. tiempo; **abajo:** Estado de carga (Fe-racEDDHA) vs tiempo.

35 Las figuras 1a a 1c muestran diferentes estructuras de compuestos de fórmula I según la invención. Los compuestos representados en la Fig. 1a y 1b se muestran sin Fe para una mejor representación. Sin embargo, en el electrolito se usan sales de Fe(II)/Fe(III) de los mismos.

La figura 2 muestra una batería de flujo redox (RFC), que comprende un primer depósito de electrolito 1, un segundo depósito de electrolito 2 y una pila electroquímica conectada a dicho primer 1 y segundo 2 depósito de electrolito. La pila electroquímica comprende una primera semipila y una segunda semipila, separadas por una membrana 9 de intercambio iónico. La primera semipila comprende un cátodo 7 y dicha segunda semipila comprende un ánodo 8.

40 En el presente ejemplo, dicho primer depósito de electrolito 1 comprende una disolución acuosa que comprende un compuesto de fórmula I en estado Fe(II) (depósito de electrolito negativo), mientras que el segundo depósito de electrolito 2 comprende un compuesto en estado Fe(III). (depósito de electrolito positivo). Además, hay un tubo de circulación 3, una bomba de circulación 5 para el electrolito negativo y un tubo de circulación 4, una bomba de circulación 6 para el electrolito positivo.

45 El cátodo 7 puede comprender preferiblemente un electrodo de roving de carbono 7 para electrolito negativo y el ánodo 8 puede comprender preferiblemente un electrodo de roving de carbono 8 para electrolito positivo.

## ES 2 949 211 T3

Para cargar también hay una fuente de alimentación 10.

Como valores representativos del potencial redox, los complejos de diastereoisómeros de EDDHA presentan un potencial negativo de -600 mV a -650 mV (vs. Ag/AgCl, NaCl 1 M) en el intervalo de pH 7-8.

5 La solubilidad en un electrolito acuoso se logra mediante la formación de complejos con hierro, así como mediante la introducción de grupos solubilizantes en la estructura del ligando. Los grupos solubilizantes permiten el uso de agua como electrolito.

Los grupos que aumentan la solubilidad pueden ser grupos carboxilato, grupos sulfonato y otros sustituyentes que tienen una carga positiva o negativa.

10 La carga total del complejo es la suma de la carga del ion central (Fe(II/III)) y la carga de los ligandos. En caso de que se requieran contraiones positivos para la neutralidad de carga, tales iones pueden ser del grupo de los alcalinos (p. ej. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) e iones alcalinotérreos (p. ej., Mg<sup>2+</sup>).

La concentración máxima de un complejo en el ligando depende de la solubilidad del complejo tanto en estado oxidado (Fe(III)) como reducido (Fe(II)).

15 La solubilidad también depende de la temperatura de aplicación, el electrolito molido, la presencia de grupos cargados que aumentan la solubilidad y los respectivos contraiones.

La temperatura de funcionamiento del sistema redox está entre 10°C y 80°C, preferiblemente entre 20°C y 60°C, más preferiblemente entre 25°C y 35°C.

El pH de funcionamiento del par redox está entre pH 4 y pH 12, preferiblemente entre pH 5 y pH 10, más preferiblemente entre pH 6 y pH 8.

20 Para los compuestos de coordinación de metales, son preferibles los ligandos de mayor tamaño y los ligandos que presentan la misma carga que la membrana de intercambio iónico.

Una pila de flujo equipada con electrodos inertes es adecuada para construir una pila de flujo toda de hierro. En este caso, los electrolitos negativos y positivos están separados por una membrana selectiva de iones, que en una realización preferible es una membrana de intercambio catiónico.

25 Cualquier material de electrodo que muestre suficiente sobretensión contra la liberación de oxígeno en el lado positivo y formación de hidrógeno en el lado negativo y que no sea sensible a la corrosión será adecuado para tal pila de flujo. En una realización preferida, los electrodos se preparan a partir de carbono o fibras de carbono, en una realización más preferible, los electrodos se han preparado a partir de fibras de carbono activado.

30 Para el lado positivo de las pilas de flujo redox totalmente de hierro, se prefieren los pares redox que presentan un potencial redox altamente positivo y que son estables en las condiciones de una disolución acuosa neutra. Para un electrolito no tóxico que es aplicable en tal pila de flujo redox, se puede mencionar como ejemplo el sistema de hexacianoferrato de hierro. Sin embargo, también se podrían usar para el lado positivo otros sistemas, p. ej., complejos de fenantrolina, complejos de bipyridilo.

35 En una realización particular, el lado positivo está formado por un sistema reductor de oxígeno, que permite el uso de un volumen mínimo y de este modo reduce sustancialmente los costes y el peso de una instalación. En tal pila, el pH del electrolito negativo se ajusta por debajo de pH 7 para evitar la absorción continua de CO<sub>2</sub> en el electrolito negativo. En caso de que el electrolito negativo sea un sistema basado en trietanolamina altamente alcalino, la alcalinidad se reduciría constantemente por la absorción de CO<sub>2</sub> con el resultado de constante pérdida de rendimiento por fallo de la instalación, debido a la inestabilidad del complejo de trietanolamina.

40 Con el material del electrodo puede formarse placas, películas metálicas o usarse en forma de alambres y fibras conductoras.

45 En una realización preferida, las fibras que forman el material del electrodo se han dispuesto en forma de tela o estructura no tejida (banda). En una realización más preferida, las fibras son fibras de carbono que han sido posicionadas y dispuestas en forma de una capa de electrodo conductor mediante bordado técnico y activadas mediante pretratamiento químico.

El principio de la invención se demuestra en los siguientes ejemplos:

Una nueva pila de flujo con electrodos bordados, p. ej., rovings de fibra de carbono activado químicamente se usó en experimentos exitosos de electrolisis por lotes. Se obtuvieron resultados positivos en experimentos de electrolisis por lotes usando complejos de EDDHA como electrolito negativo y hexacianoferrato como electrolito positivo.

50 Se usó una batería de flujo redox equipada con nuevos electrodos a base de carbono como material de electrodo inerte. Los electrodos fueron producidos con bordado técnico.

La investigación de las propiedades electroquímicas se realizó en disolución acuosa en el intervalo de pH entre 4 y 11,5. Ambos isómeros complejos muestran un potencial redox inesperadamente muy negativo a pH 9 de -642 mV (forma racémica) y -615 mV (forma meso) frente al electrodo de referencia Ag/AgCl NaCl 1 M. Los complejos mostraron un comportamiento reversible en electrodos de mercurio y carbono vítreo, mientras que se observaron características casi reversibles en un electrodo de cobre. Sin tampón, el complejo de la forma meso se hidroliza por encima de pH 9, mientras que el complejo del isómero racémico muestra propiedades redox independientes del pH en todo el intervalo de pH estudiado. También se estudiaron disoluciones tamponadas con borato. En estas disoluciones por debajo de pH 9, E1/2 cambia a positivo probablemente debido a la competencia del ligando con el borato. Los coeficientes de difusión de los complejos de EDDHA fueron similares a los del aquo-complejo férrico. La estabilidad tanto de la forma de Fe (II) como de la forma de Fe (III) de los complejos fue suficiente para permitir el experimento de electrolisis a granel sin descomposición.

### Ejemplo 1: purificación de los complejos por cromatografía, desmetalización y recomplejación

Los dos estereoisómeros de N,N'-etileno-bis-(o-hidroxifenilglicina) (EDDHA), racémico (R,R-S,S) y meso (R,S-S,R) se aislaron del fertilizante comercial Fe-EDDHA (Folicin-DD, grupo Jost, 6% en peso de Fe<sup>III</sup>-EDDHA) y se separaron por cromatografía.

El fertilizante en polvo en bruto se extrajo con etanol absoluto caliente para retirar las sales inorgánicas y el isómero Fe<sup>III</sup>-o,p-EDDHA. La fase líquida se separó por centrifugación y el disolvente se retiró por evaporación. El complejo en bruto se disolvió en etanol al 60% y se purificó por cromatografía sobre 300 g de óxido de aluminio básico (malla 60, Fluka, columna de vidrio, 6 cm de diámetro y 10 cm de altura). Se separaron alrededor de 50 ml de eluyente saturado de complejo en una elución, la banda roja de Fe<sup>III</sup>-racEDDHA se recogió primero (Rf = 0.9) seguido de la púrpura Fe<sup>III</sup>-mesoEDDHA (Rf = 0,6). Después de la retirada del etanol por evaporación, los complejos en bruto se desmetalizaron mediante la adición de NaOH 3 M para precipitar FeOOH. La suspensión resultante se centrifugó. Después de la filtración a través de Celite (Fluka) lavado con ácido, la disolución se acidificó a pH 4,2 con ácido nítrico y el ligando precipitado se recogió mediante filtración al vacío. Después de lavar a fondo con agua acidificada (pH 4,2), el ligando se secó al vacío.

La pureza de los ligandos aislados se determinó usando espectroscopía de RMN H<sup>1</sup> (desplazamiento de los átomos  $\alpha$ -H, racémico: 4,19(s) ppm, meso: 4,25(s) ppm). Ambos isómeros estaban libres del otro isómero respectivo. Las otras señales de la RMN-H podrían asignarse en consecuencia y las integrales coincidían con la composición molecular.

El ligando puro se disolvió en agua con la adición de un exceso molar de cuatro veces de NaOH, luego se añadió un exceso molar de 1,2 de FeCl<sub>3</sub>. El pH se ajustó a pH 6-7 con NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y la disolución se dejó reposar durante la noche. El Fe(OH)<sub>3</sub> se centrifugó y el disolvente se retiró por evaporación dando el complejo sólido puro.

La absorptividad molar se determinó en disoluciones tampón de borato a pH 9 (cinco repeticiones). Para definir la concentración exacta del complejo se usó una cantidad menor de la estequiométrica de hierro férrico y se toleró el exceso de ligando libre, ya que el ligando no es electroactivo. La absorptividad molar para ambos isómeros se resume en la Tabla 1 y está de acuerdo con los datos de la bibliografía, lo que demuestra la pureza de los ligandos aislados.

Tabla 1: Absorptividad molar ( $\epsilon_{480 \text{ nm}}$ ) de Fe<sup>III</sup>-racEDDHA y Fe<sup>III</sup>-mesoEDDHA

Complejo de Fe	Este trabajo	Bibliografía. [†]
rac	5.026 ± 142	4.955 ± 37
meso	4.546 ± 120	4.574 ± 53

[†]: F. Yunta, S. García-Marco, J. J. Lucena, M. Gómez-Gallego, R. Alcázar, M. A. Sierra, Inorganic Chemistry 2003, 42, 5412-5421.

### Ejemplo 2: voltamperometría cíclica de complejos de EDDHA en disolución no tamponada

Con el fin de evaluar si los isómeros de Fe-EDDHA cumplen con los requisitos de un electrolito negativo para el uso en baterías de flujo redox se realizaron estudios voltamperométricos. Estas propiedades comprenden un potencial redox negativo, cinética de electrodo fácil y reversible y complejos solubles en estado reducido y oxidado.

Los grupos de coordinación de EDDHA tienen seis protones con diferente acidez. Con el fin de minimizar las reacciones de intercambio de ligando no deseadas y únicamente observar el efecto del pH en las propiedades redox, se escogió NaClO<sub>4</sub> 0,1 M como electrolito para el primer conjunto de experimentos.

La voltamperometría cíclica se realizó en un electrodo HMDE (soporte de electrodo Metrohm VA663 conectado a una interfase Autolab IME663 y un potenciostato Autolab PGSTAT302, controlado por Autolab Nova 1.11), se mantuvo una atmósfera inerte con Argon 5.0. Una varilla de platino sirvió como contraelectrodo, los potenciales se refieren a un electrodo de referencia (Ag/AgCl, NaCl 1 M). Para cada experimento de CV en el electrodo de mercurio, se registraron y promediaron nueve mediciones individuales para minimizar los errores que se originan en las fluctuaciones del tamaño de las gotas. Los electrodos de cobre se limpiaron previamente con HNO<sub>3</sub> 6 M antes de su

uso y se equilibraron en disolución de electrolito ejecutando ciclos repetitivos. El electrodo de carbono vítreo plano (Metrohm, 5 mm de diámetro) se pulió sobre un microtejido de pulido (Buehler) con alúmina 0,05  $\mu\text{M}$  (Buehler) hasta obtener un acabado de tipo espejo entre las series de medición.

5 La Fig. 3 muestra los voltamperogramas de ambos isómeros en el intervalo de pH de 4,1 a 11,6. También se da la distribución de especies simuladas de los diferentes complejos presentes. Las estructuras tentativamente propuestas de las especies implicadas se representan en la Fig. 4.

10 En el intervalo de pH de 5 a 11,6 para las especies racémicas y en el intervalo de pH de 6 a 9 para las especies meso, los voltamperogramas eran independientes del pH. A pH más alto los valores de  $E_{1/2}$  del mesocomplejo cambian a valores más negativos e  $i_{pc}$  se vuelve más pequeño, lo que indica el comienzo de la hidrólisis del complejo y la precipitación de  $\text{FeOOH}$ . Por debajo de pH 5, el potencial redox se desplaza a valores más positivos y el sistema se vuelve cuasi reversible. Los valores de pH más bajos conducen a una estabilidad decreciente del complejo que se vuelve evidente en una disminución en la altura del pico y un cambio a un potencial redox más positivo. En la Fig. 4 se muestran ejemplos de posibles estructuras de complejos ferrosos protonados de forma diferente.

15 Para estudios electroquímicos detallados se eligió pH 9. La Tabla 2 muestra los datos voltamperométricos para complejos rac y meso a pH 9 en disolución no tamponada. Ambos isómeros muestran un pico de corriente máximo a pH 9 que puede explicarse por sus altos coeficientes de difusión y la presencia de una sola especie. La separación de potencial máxima  $\Delta E_p$  está cerca de 60 mV y la relación  $i_{pa}/i_{pc}$  está cerca de 1, lo que es característico de un sistema redox reversible.

Tabla 2: datos electroquímicos de Fe-EDDHA 0,5 mM en disolución no tamponada,  $\text{NaClO}_4$  0,1 M

	$E_{pc}$ mV	$E_{pa}$ mV	$E_{1/2}$ mV	$\Delta E_p$ mV	$i_{pc}$ nA	$i_{pa}$ nA	$i_{pa}/i_{pc}$ I
rac	-678	-613	-645	65	-276	267	0,97
meso	-657	-585	-621	72	-275	255	0,93

20

### Ejemplo 3: respuesta voltamperométrica en tampón de borato

Para evitar las influencias perturbadoras de los cambios locales de pH dentro de la capa de difusión de los electrodos, se realizó una voltamperometría cíclica con el uso de disoluciones tamponadas.

25 Idealmente, la sustancia tampón elegida no debe mostrar, o mostrar como máximo solo tendencias de coordinación débiles hacia hierro férrico y ferroso para evitar la competencia del ligando con los relativamente débiles complejos  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -EDDHA. Esto podría conducir a perturbadoras interferencias con el potencial redox de los complejos de EDDHA. Los tampones de borato se eligieron debido a la alta capacidad tampón alrededor de pH 9 ( $pK_a = 8,97$ ), las propiedades no tóxicas y redox inactivas.

30 Se usó un electrolito de soporte base de  $\text{NaClO}_4$  100 mM para mantener condiciones de difusión limitada y alta conductividad de la disolución. Se añadió ácido bórico 50 mM al electrolito de soporte  $\text{NaClO}_4$  y se ajustó con  $\text{NaOH}$  al valor de pH deseado.

35 La Fig. 5 muestra los ciclovoltamperogramas de disoluciones en el intervalo de pH entre 6 y 11,5. Por encima de pH 8 (racémico) y por encima de pH 9 (meso) ambos  $E_{1/2}$  se desarrollan casi por igual en disolución tamponada y no tamponada. Por debajo de estos pH los valores de  $E_{1/2}$  del isómero racémico cambian a valores más positivos con la reducción del pH (pendiente de  $-20$  mV/pH). El  $E_{1/2}$  de la especie meso se reduce con una pendiente de  $-38$  mV/pH (Fig. 6).

40 Para ambos complejos de hierro una  $i_{pc}$  máxima se observa alrededor de pH 9. Los efectos de adsorción conducen a  $i_{pc}/i_{pa}$  mayores que 1 a valores de pH inferiores a 8 pero desaparecen a valores de pH más altos.  $\Delta E_p$  disminuye con la disminución del valor de pH, lo que indica una cinética más lenta o superposición de las señales de múltiples especies de complejos electroactivos.

45 La comparación de los valores para los valores  $E_{1/2}$  para ambos isómeros en disolución no tamponada y en tampón de borato a pH 9 demostraron que el tampón de borato a pH 9 es un electrolito ideal para ambos isómeros en experimentos posteriores. Los experimentos también permiten el cálculo de los coeficientes de difusión (cinco disoluciones en el intervalo de concentración entre 0,3 y 0,8 mM) (Tabla 3). Los valores de la bibliografía para el coeficiente de difusión de  $\text{Fe}^{3+}$  varían de  $3.3 - 6.5 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  en medio ácido a  $8,6 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  complejado como  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  en medio fuertemente básico. A pesar del tamaño relativamente grande de la molécula del ligando en el complejo Fe-EDDHA, los coeficientes de difusión son comparables al del  $\text{Fe}^{3+}$  o el complejo más pequeño  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . El complejo Fe-TEOA que se propuso como catolito de RFB a pH 14 muestra un coeficiente de difusión de alrededor de una magnitud menor que el Fe-EDDHA.

Tabla 3: coeficientes de difusión de complejos férricos

especies	$D_0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	pH	Fuente
Fe-racEDDHA	5,39	9	este trabajo
Fe-mesoEDDHA	5,78	9	este trabajo
$\text{Fe}^{3+}$	3,3-6,5	0-1	a
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	7,62	7	b
Fe(TEOA)	0,71	14	b

a: A. F. Gil, L. Galicia, I. González, Journal of Electroanalytical Chemistry **1996**, 417, 129-134

b: K. Gong, F. Xu, J. B. Grunewald, X. Ma, Y. Zhao, S. Gu, Y. Yan, ACS Energy Letters **2016**, 1, 89-93

5 Para aplicaciones técnicas, son preferibles otros materiales de electrodo que no sean mercurio, de este modo la respuesta voltamperométrica de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -racEDDHA y  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -mesoEDDHA se estudió con electrodos de cobre y carbono vítreo (Fig. 7).

10  $E_{1/2}$  para  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -mesoEDDHA y  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -racEDDHA permanece casi independiente de los tres materiales de electrodo estudiados (Tabla 4). En los electrodos de mercurio y carbono vítreo, la separación máxima se determinó cerca de 60 mV, lo que es típico para una transferencia idealmente reversible de un electrón. También la relación  $i_{pa}/i_{pc}$  está cerca del valor ideal de 1. En el electrodo de cobre, una separación máxima mayor de 134 mV y 132 mV indica una transferencia de electrones cuasi reversible. También la adsorción del producto fue indicada por una relación  $i_{pa}/i_{pc}$  mayor que 1.

Tabla 4: respuesta voltamperométrica de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDDHA 0,5 mM en Hg/Cu/GC, tampón de borato 50 mM, pH 9,  $\text{NaClO}_4$  0,1 M

Electrodo	Isómero	$E_{1/2}$ mV	$\Delta E_p$ mV	$i_{pa}/i_{pc}$ I	$j_{pc}$ nA /mm <sup>2</sup>
Hg	rac	-642	67	0,97	1.159
Hg	meso	-615	64	0,93	1.167
Cu	rac	-649	134	1,07	562
Cu	meso	-619	132	1,06	520
CG	rac	-641	73	0,97	816
CG	meso	-616	67	0,94	817

15 El mercurio y el GC mostraron una alta densidad de corriente máxima,  $j_{pc}$ , mientras que la cinética más lenta en los electrodos de cobre conduce a una menor densidad de corriente máxima.

20 Se llevaron a cabo experimentos con diferentes velocidades de barrido para estudiar la cinética de electrodo. En la gráfica del valor de corriente absoluto vs. (velocidad de barrido)<sup>0.5</sup> se observó una relación lineal hasta 1 V/s. Las corrientes anódicas también mostraron una buena linealidad en los electrodos de Hg y GC, pero se desviaron a velocidades de barrido superiores a 0,25 V/s para el electrodo de cobre (Fig. 8), lo que se debe a la velocidad de transferencia de electrones limitada en una interfase de cobre y a los efectos de adsorción. No se pudieron observar diferencias significativas entre los complejos meso y rac en este conjunto de experimentos.

25 **Ejemplo 4: electrólisis a granel de Fe-EDDHA en tampón de borato.** Una barra de grafito en un vaso de precipitados externo sirvió como ánodo. La conexión eléctrica se estableció usando un puente salino lleno de electrolito. Una lámina de cobre limpiada con  $\text{HNO}_3$  con aprox. 10 cm<sup>2</sup> de superficie actuó como cátodo. Durante la electrólisis, la disolución se agitó continuamente y se purgó con Ar.

30 Disoluciones 1 mM ( $\text{NaClO}_4$  0,1 M, borato 50 mM, pH 9) de ambos isómeros podrían reducirse con éxito en un electrodo de cobre, produciendo una disolución incolora al final del experimento. En un experimento de CV (Fig. 9) realizado después de la reducción completa del complejo de  $\text{Fe}^{3+}$  solo se observó la oxidación de complejo de  $\text{Fe}^{2+}$ , probando de este modo la ausencia total de hierro férrico. Debido a la alta estabilidad del complejo ferroso, la disolución podría almacenarse sin cambios mientras se evitara el acceso de oxígeno. En presencia de oxígeno medioambiental, se observó una rápida reoxidación y el característico color rojo intenso del complejo de  $\text{Fe}^{3+}$  reapareció. Los CV se registraron en el estado completamente reducido y después de la reoxidación, lo que demostró la estabilidad de los  
35 complejos (Fig. 9).

**Ejemplo 5a: carga/descarga completa Fe<sup>III</sup>-racEDDHA**

5 Lado negativo: matraz de 100 ml, (Ag/AgCl KCl 3 M / Pt, Ag/AgCl 1 M NaCl, Fototrodo  $d = 235 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 480 \text{ nm}$ ), entrada de Ar, bucle de fibra de carbono que forma el electrodo con una longitud de aproximadamente 6 cm (filamentos de 48k, Toho Tenax STS40; activación: inmersión en ácido crómico 60 min), electrolito: 70 ml de Fe-racEDDHA 9 mM, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, Borato 50 mM pH 9, agitación 350 rpm.

Separador (puente salino): tubo en U de vidrio de 12 mm de diámetro interior, extremos sellados con fritas de vidrio P2, lleno con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, borato 50 mM pH 9

Lado positivo: matraz de 100 ml; electrolito: 70 ml de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, borato 1 mM pH 9, electrodo de malla de Pt de aprox. 2x4 cm, agitación 350 rpm

10 Control de electrolisis: carga: -30 mA galvanostática hasta  $E(\text{WE}) = -0,850 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl 1 NaCl 1 M luego potencioestática -0,85 V hasta carga completa ( $\text{abs}=0$ ). Descarga: 30 mA galvanostática hasta  $E(\text{WE}) = -0,370 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl NaCl 1 M luego potencioestática -0,370 V hasta descarga total ( $\text{abs}=1.06$ ).

Eficiencia de corriente: carga = 96%, descarga = 99,6%

**Ejemplo 5b: carga/descarga completa K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]**

15 Lado positivo: matraz de 100 ml, (Ag/AgCl KCl 3 M / Pt, Ag/AgCl 1 M NaCl, Fototrodo  $d = 700 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 420 \text{ nm}$ ), entrada de Ar, bucle de fibra de carbono que forma el electrodo con una longitud aproximada de 6 cm (filamentos de 48k, Toho Tenax STS40; activación: inmersión en ácido crómico 60 min), electrolito: 70 ml de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 10,3 mM, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, Borato 1 mM pH 9, agitación 350 rpm.

20 Separador (puente salino): tubo en U de vidrio de 12 mm de diámetro interior, extremos sellados con fritas de vidrio P2, lleno con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, Borato 1 mM pH 9

Lado negativo: matraz de 100 ml; electrolito: 70 ml de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, borato 1 mM pH 9, electrodo de malla de Pt de aprox. 2x4 cm, agitación 350 rpm

25 Control de electrolisis: carga: -30 mA galvanostática hasta  $E(\text{WE}) = -0,07 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl NaCl 1M luego potencioestática -0,07 hasta carga completa ( $\text{abs}=0$ ). Descarga: 30 mA galvanostática hasta  $E(\text{WE}) = 0,530 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl NaCl 1 M luego potencioestática 0,530 V hasta descarga completa ( $\text{abs} = 0,751$ ).

Eficiencia de corriente: carga = 100%, descarga = 99,6%

30 La configuración de semipila en el ejemplo 5a y 5b muestra un ciclo de carga y descarga exitoso para el electrolito Fe-racEDDHA y K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. La figura 10 demuestra el estado de carga frente a las curvas de potencial de cada par redox individual y el voltaje de pila general teórico de una batería toda de hierro basada en estas especies. Los voltamperogramas cíclicos de los dos pares redox en un electrodo de GC en el mismo electrolito se muestran en la Figura 11.

La reversibilidad química y la estabilidad de los pares redox en ambos lados de la pila quedaron claramente demostradas y el experimento demostró la funcionalidad electroquímica del sistema hierro-EDDHA.

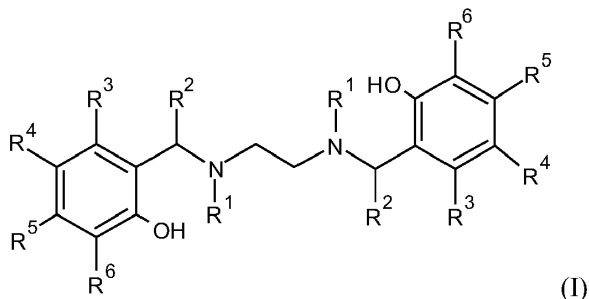
**Ejemplo 6: experimento de pila de flujo redox**

35 En un montaje de pila de flujo redox, se construyó una pila toda de hierro basada en los pares redox Fe-EDDHA como electrolito negativo y K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] como electrolito positivo. La autodescarga relativamente grande causada por la difusión de oxígeno en el prototipo de pila fue compensada por una reducida corriente de descarga. La Fig. 12 muestra 5 ciclos de descarga/carga en una ventana de potencial de pila predefinida. Se usó una pila de flujo continuo a través de la cual se bombeó el electrolito por medio de una bomba de tubo (6 ml/min) para lograr una circulación continua.  
40 Las cámaras positiva y negativa se separaron con una membrana de intercambio catiónico. Se usaron roving de carbono activado como ánodo y cátodo.

Lado negativo: 25 ml de Fe<sup>III</sup>-racEDDHA 10,78 mM en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, tampón de borato 50 mM pH 9 en un depósito de polipropileno de 45 ml equipado con un electrodo de pH y una sonda redox Ag/AgCl KCl 3 M / Pt.

## REIVINDICACIONES

1. Una batería de flujo redox, que comprende
- un primer depósito (1) de electrolito,
  - un segundo depósito (2) de electrolito,
- 5      • una pila electroquímica conectada a dicho primer y segundo depósito (1, 2) de electrolito, en la que dicha pila electroquímica comprende una primera semipila y una segunda semipila, en la que dicha primera semipila comprende un cátodo (7), en la que dicha segunda semipila comprende un ánodo (8),
- 10     en la que dichas primera y segunda semipilas están separadas entre sí por una membrana (9) de intercambio iónico, caracterizada por el hecho de que dicho primer depósito de electrolito comprende una disolución acuosa que comprende un complejo de hierro de un compuesto de fórmula I:



- en la que
- 15     R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, CH<sub>2</sub>COOH
- R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, COOH y
- cada uno de R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, CH<sub>3</sub>, COOH, SO<sub>3</sub>H; y estereoisómeros del compuesto de fórmula I.
- 20     2. Una batería de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que el segundo depósito de electrolito comprende una disolución acuosa que comprende ferro/ferricianuro.
3. Una batería de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que el segundo depósito de electrolito comprende una disolución acuosa que comprende O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>.
4. Una batería de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por el hecho de que la sal de hierro es una sal de Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>.
- 25     5. Una batería de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por el hecho de que uno de R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = H, CH<sub>3</sub>, COOH o SO<sub>3</sub>H, con la condición de que al menos 3 de R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = H
6. Una batería de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por el hecho de que el pH de la disolución acuosa del primer depósito de electrolito es de 4 a 12, preferiblemente de 5 a 10, más preferiblemente de 6 a 8.
- 30     7. Una batería de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por el hecho de que la primera semipila comprende un roving de fibra de carbono activado electroquímica, térmica o químicamente.
8. Una batería de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por el hecho de que la segunda semipila comprende un roving de carbono activado electroquímica, térmica o químicamente.

Fig. 1a

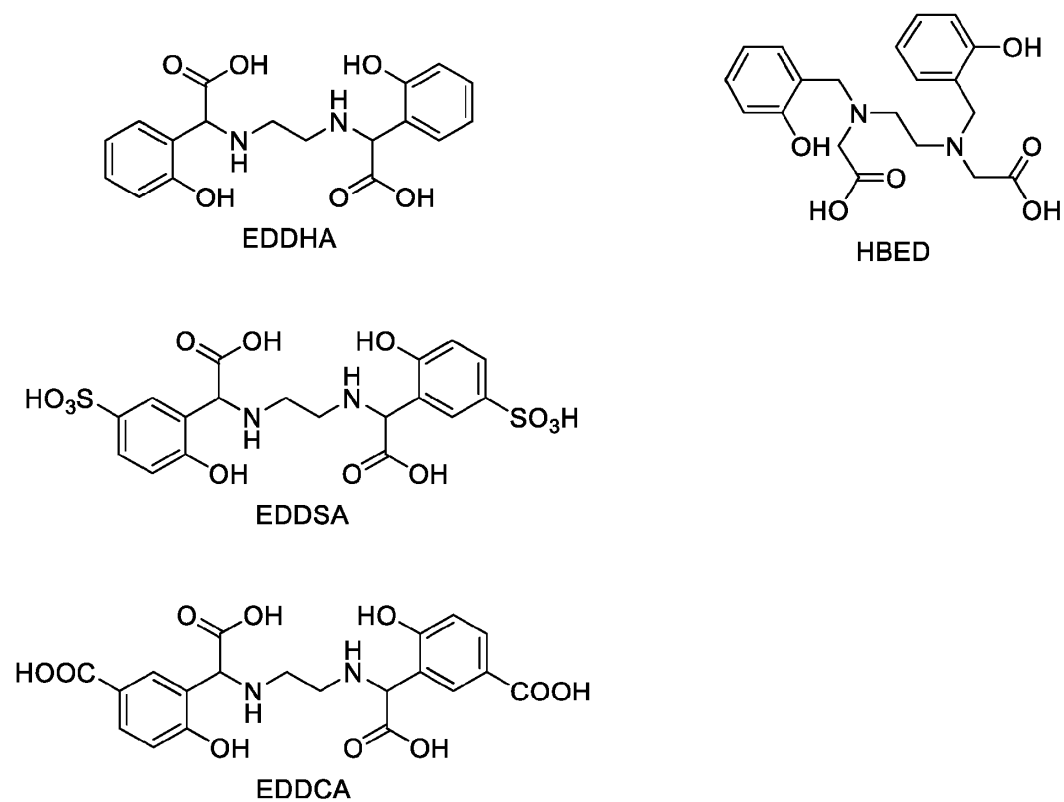


Fig. 1b

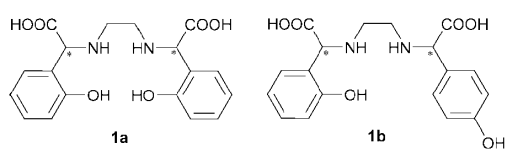


Fig. 1c

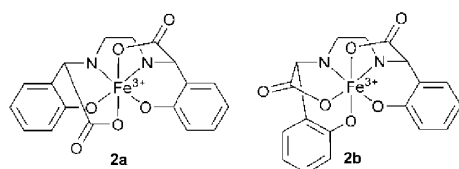


Fig. 2

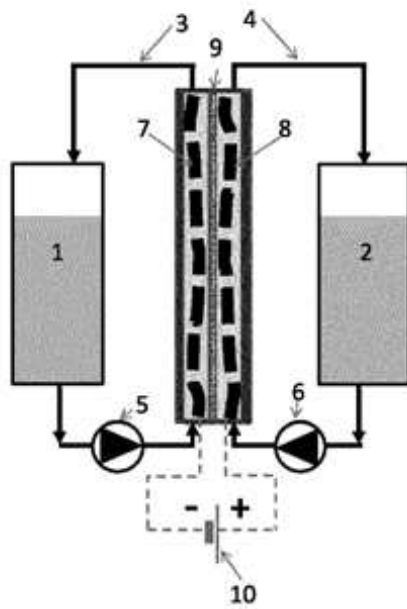


Fig. 3

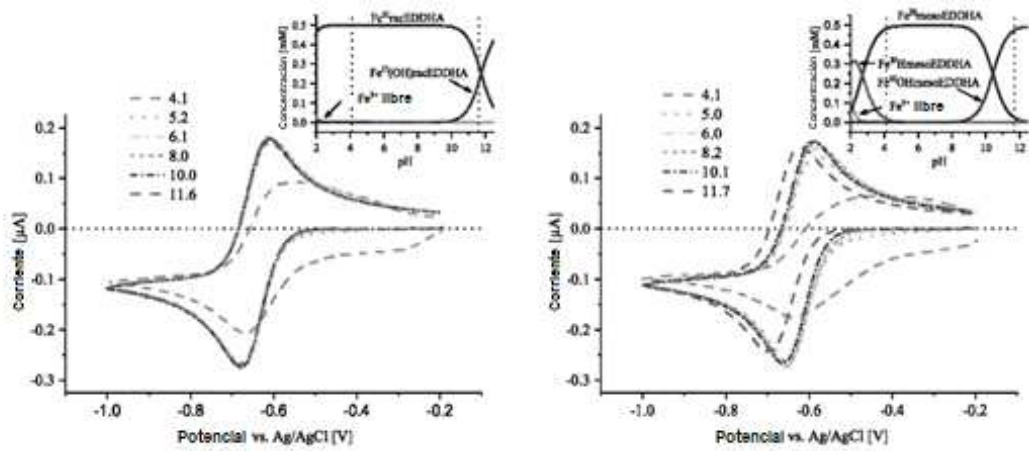


Fig. 4

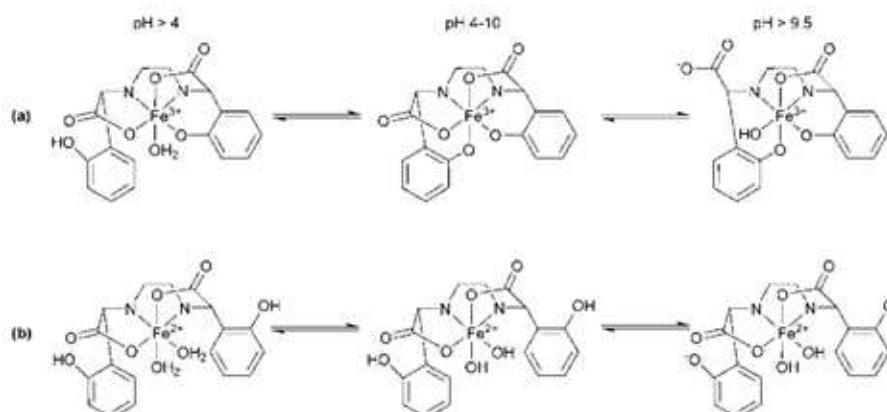


Fig. 5

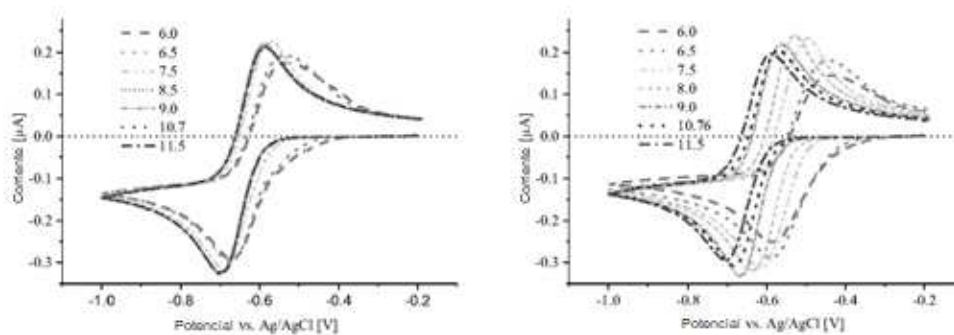


Fig. 6

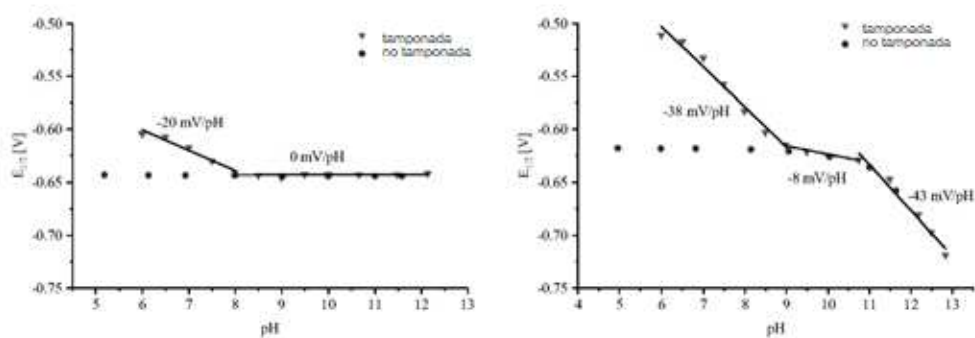


Fig. 7

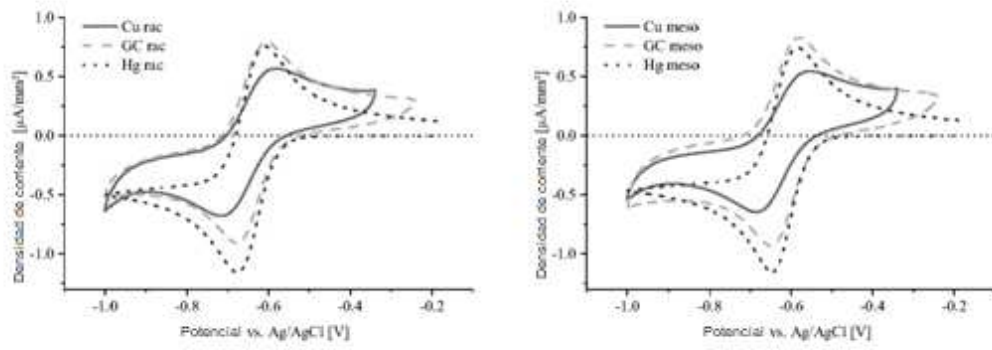


Fig. 8

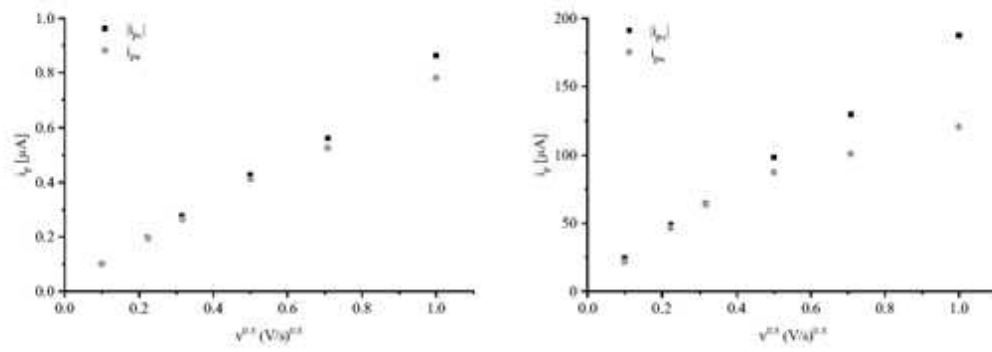


Fig. 9

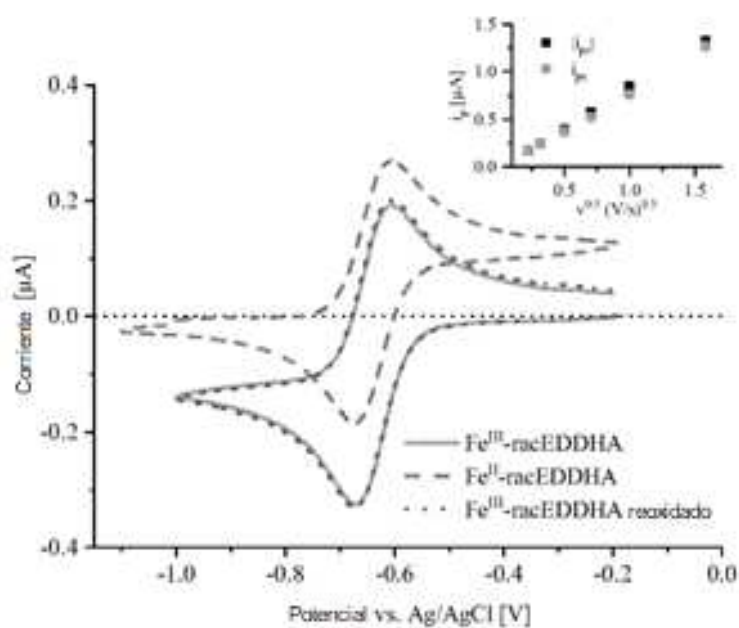


Fig. 10

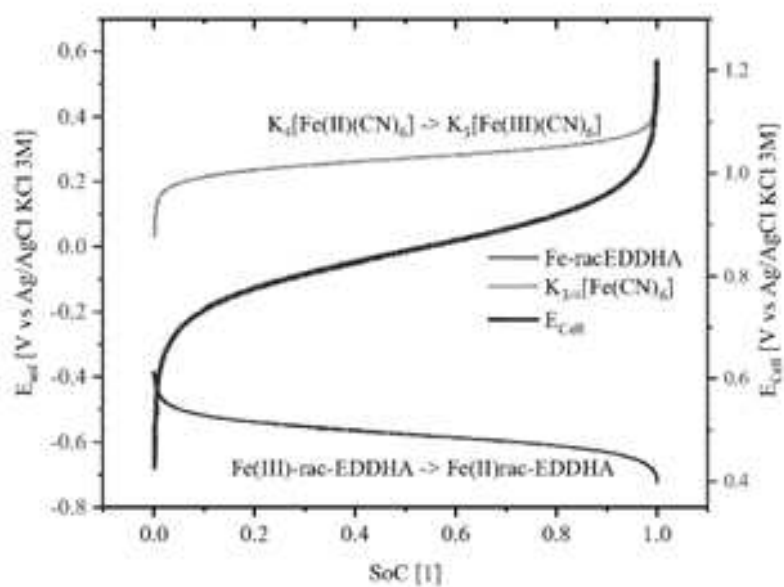


Fig. 11

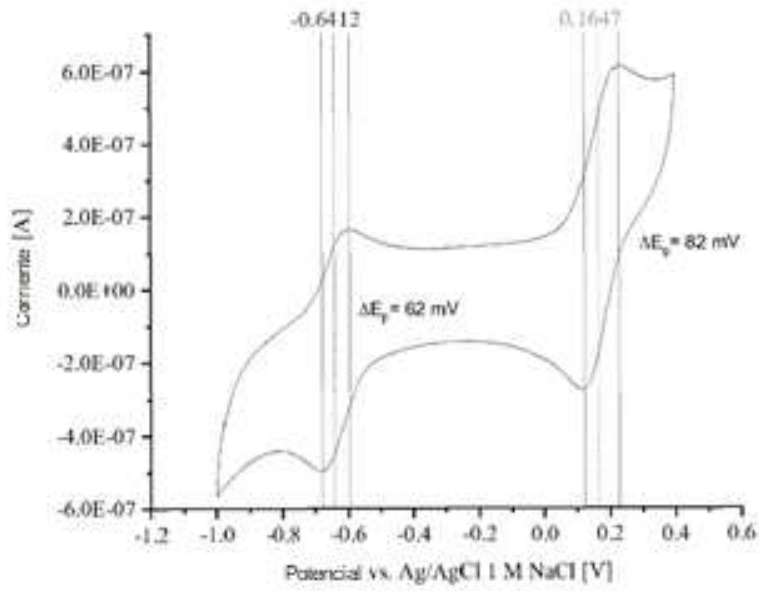


Fig. 12

