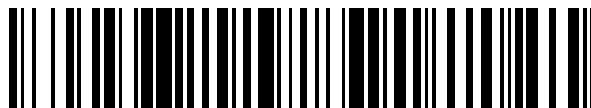


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 486 091**

21 Número de solicitud: 201330186

51 Int. Cl.:

H01M 10/36 (2010.01)

C07C 50/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

13.02.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.08.2014

71 Solicitantes:

FUNDACIÓN IMDEA ENERGÍA (50.0%)
Universidad Rey Juan Carlos. Campus de
Móstoles. Centro de Apoyo Tecnológicos. C/
Tulipán, s/n
28933 Móstoles (Madrid) ES y
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (50.0%)

72 Inventor/es:

DÍAZ DELGADO, Raúl ;
ISIKLI, Süheda;
PALMA DEL VAL, Jesús;
CARREÑO GARCÍA, María Del Carmen ;
RIBAGORDA LOBERA, María;
GUILLAMÓN MARTÍN, María Alejandra ;
BARRADAS MORA, Silvia y
LECEA ROMERA, Mercedes

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **BATERÍA DE FLUJO ACUOSA CON PARES REDOX ORGÁNICOS**

57 Resumen:

Batería de flujo acuosa que comprende electrolitos en medio acuoso y que se caracteriza porque dichos electrolitos comprenden un compuesto quinónico hidroxilado soluble en dicho medio acuoso con una solubilidad mayor de 0.1 M.

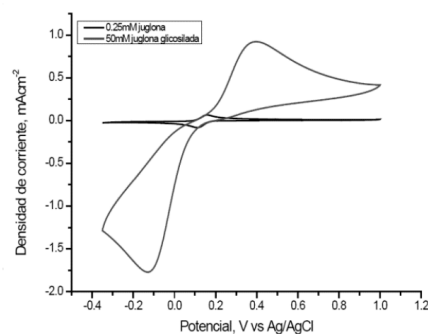


FIG.3

DESCRIPCIÓN

BATERÍA DE FLUJO ACUOSA CON PARES REDOX ORGÁNICOS

El objeto de la presente invención es un dispositivo de almacenamiento de energía para un sistema de acumulación primario en, por ejemplo, la generación distribuida de energía a partir de fuentes renovables.

Estado de la técnica anterior

Actualmente son conocidas en el mercado otras baterías de tipo recargable, como de ion litio, de níquel o de plomo, súper-condensadores, u otros dispositivos de almacenamiento de energía (térmica, hidráulica, de aire comprimido, o cualquier otro). Respecto de estas baterías recargables de uso común, las ventajas de una batería de flujo acuosa con pares redox orgánicos dependerán, lógicamente, del dispositivo con el que se compare, pero incluyen, en general, unos rangos adecuados de capacidad de almacenamiento en energía y potencia, una gran modularidad, larga vida útil, adecuada seguridad de uso y bajo coste por ciclo de vida.

En cuanto a las baterías de flujo, el producto más próximo a la comercialización que existe actualmente son las baterías de flujo acuosas basadas en pares redox de vanadio [C. P. de Leon, A. Frias -Ferrer, J. Gonzalez -Garcia, D. A. Szanto, F. C. Walsh, J. Power Sources 2006, 160, 716-732; (b) A. Z. Weber, M. M. Mench, J.P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, J. Appl. Electrochem. 2011, 41, 1137-1164]. En estado de investigación se encuentran las baterías de flujo acuosas basadas en otros pares redox (orgánicos e inorgánicos) las baterías de flujo no acuosas o las baterías de flujo que incluyen fases sólidas y/o gaseosas.

Respecto a las baterías de flujo basadas en vanadio la ventaja principal de la invención desarrollada es el uso de pares redox medioambientalmente benignos, fácilmente accesibles y potencialmente de menor coste. Respecto a las baterías de flujo no acuosas, la principal ventaja es el uso de agua, evidentemente más abundante, de menor coste y más respetuosa con el medio ambiente.

Respecto a las baterías de flujo acuosas basadas en pares redox orgánicos desarrolladas hasta la fecha, como la descrita en [Y. Xu, Y. Wen, J. Cheng, Y. Yanga, Z. Xie, G. Cao, World Non -Grid -Connected Wind Power and Energy Conference 2009, 1-4] se consigue

una alta solubilidad acuosa manteniendo una reversibilidad y potencial electroquímico que pueden ser adecuados sin añadir componentes adicionales al sistema que supongan excesivos sobrecostos [D. M. Scott, T. H. Tsang, L. Chetty, S. Aloji, B.Y. Liaw, J. Power Sources 2011, 196, 10556-10562].

5

Las ventajas respecto a otras baterías de flujo acuosas basadas en pares redox inorgánicos dependen del par redox inorgánico con el que se compare. Finalmente, la principal ventaja de uso de electrolitos líquidos frente a las baterías de flujo que incluyen fases sólidas y/o gaseosas es la mayor vida útil y/o mayor rendimiento del dispositivo, así como un diseño de sus componentes más baratos (bombas, tuberías, reactor, etc.) mantenimiento y control.

10

Explicación de la invención

La presente invención describe el desarrollo de pares redox orgánicos benignos para el medio ambiente, fácilmente asequibles y de coste potencialmente adecuado, con solubilidades acuosas que pueden llegar a ser mayores de 1 molar y con potenciales electroquímicos y reversibilidades redox que pueden ser adecuados para su uso en baterías de flujo, de manera que alcancen densidades de energía, potencia y vida útil adecuadas para su empleo.

20

Más concretamente la invención describe el desarrollo de pares redox basados en compuestos quinónicos que se pueden utilizar como electrolitos de baterías de flujo. El desarrollo se ciñe a electrolitos en medio acuoso. Para ello, un par redox adecuado como electrolito de una batería de flujo debe ser altamente reversible para conseguir la mayor eficiencia posible en los procesos de carga y descarga de la batería. Además debe tener una solubilidad elevada en el medio seleccionado para proporcionar una densidad de energía suficiente como para que la batería tenga una utilidad práctica. Para maximizar la densidad de energía también ha de tener un potencial redox adecuado.

25

Los compuestos quinónicos presentan una electroquímica altamente reversible y pueden tener potenciales redox adecuados, pero en general son insolubles o muy poco solubles en agua, por lo que en principio no serían válidos para utilizarlos en medio acuoso.

30

Una de las estrategias desarrolladas en la invención consiste en escoger compuestos quinónicos convenientemente polihidroxilados (con grupos -OH). El grado de hidroxilación

35

puede ser variable, pero se ha determinado que, para que haya una solubilidad acuosa adecuada, debe haber al menos dos grupos hidroxilo (ácido cloranílico o rojo de alizarina S), pero que los anillos bencénicos no pueden estar totalmente hidroxilados (tetrahidroxibenzoquinona), porque en ese caso a altas concentraciones se pierde la reversibilidad del par redox.

Se propone una estrategia complementaria a la anterior para maximizar la solubilidad acuosa de los compuestos quinónicos manteniendo unas adecuadas propiedades redox. Consiste en enlazar de forma covalente compuestos quinónicos con otros compuestos polihidroxilados. Como ejemplo particular de esta estrategia se ha desarrollado la glicosilación de los compuestos quinónicos. Los azúcares que pueden usarse para la glicosilación pueden ser mono o polisacáridos, y pueden unirse uno o más de ellos a cada compuesto quinónico particular.

Sea cual sea la estrategia escogida de entre las dos anteriormente descritas para maximizar la solubilidad acuosa de los compuestos quinónicos, las características adicionales que se ha determinado que han de tener los compuestos quinónicos para ser útiles como pares redox en baterías de flujo acuosas son:

a) que el número de anillos que los compone debe estar comprendido entre uno (tetrahidroxibenzoquinona y ácido cloranílico) y tres (rojo de alizarina S);

b) que puede haber otros sustituyentes en los anillos bencénicos. Ejemplos particulares pueden ser los sustituyentes adicionales presentes en el rojo de alizarina S (grupo $-\text{SO}_3\text{Na}$) o en el ácido cloranílico (grupo $-\text{Cl}$), pero los posibles sustituyentes no se limitan a estos grupos.

El problema técnico que resuelve la presente invención frente a las baterías de flujo acuosas de pares redox de vanadio es la toxicidad, poca abundancia y alto coste del vanadio. Para ello la presente invención preconiza el uso de compuestos quinónicos, muy abundantes e importantes en la naturaleza entre otros motivos por sus adecuadas propiedades electroquímicas.

Aunque los potenciales electroquímicos y la reversibilidad redox de los compuestos quinónicos, fácilmente modificables por el uso de sustituyentes adecuados, los hacen a

priori adecuados como pares redox en baterías de flujo, sus solubilidades acuosas son, en general, muy inferiores al rango de moles por litro, que es la solubilidad de los pares redox de vanadio. Dado que este parámetro es directamente proporcional a la densidad de energía que la batería puede acumular, ésta es una desventaja muy importante de los compuestos quinónicos respecto al vanadio. La presente invención consigue aumentar significativamente la solubilidad acuosa de los compuestos quinónicos manteniendo sus potenciales y reversibilidades electroquímicas mediante la formación de enlaces covalentes con grupos hidroxilo y/o compuestos polihidroxilados, solventando así el principal problema que planteaban para su aplicación en baterías de flujo.

Esta estrategia, además de compuestos diseñados a la carta, fácilmente accesibles por síntesis, también permite el uso de compuestos naturales basados en estructuras de este tipo y es extensible a pares redox orgánicos con potenciales electroquímicos adecuados para ser usados como par redox en los dos electrodos de una batería de flujo.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que restrinjan la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

Breve descripción de los figuras

FIG 1. Muestra una gráfica con las voltametrías cíclicas de THBQ: (a) 0.1 M en NaCl (1M) y (b) 0.01 M en HCl/KCl a pH=0.9.

FIG 2. Muestra una gráfica con las voltametrías cíclicas del ácido cloranílico en: (a) 0.05 M en ácido bórico a pH=4.7 y (b) 0.001 M en HCl/KCl a pH=0.9.

FIG 3. Muestra una gráfica con la voltametría cíclica a 50mVs-1 de una disolución acuosa de HCl/KCl a pH=0.9 de juglona cerca de su límite de solubilidad (0.25 mM) y de la misma disolución con la juglona glicosilada con una concentración de 50 mM.

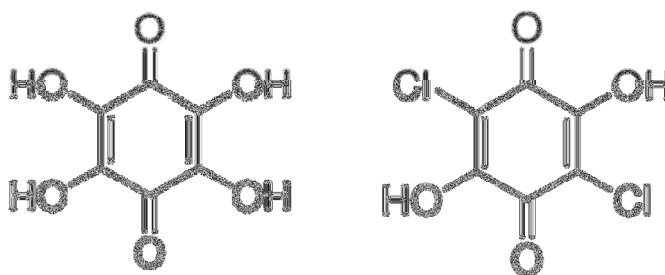
FIG 4. Muestra una gráfica con la voltametría cíclica a 100mVs-1 de una disolución acuosa de HCl/KCl a pH=0.9 de rojo de alizarina S 17 mM y cerca de su límite de solubilidad (0.2 M).

Exposición detallada de modos de realización y ejemplos

Para que un par redox pueda ser considerado de interés en baterías de flujo sus principales características han de ser:

- a) Alta solubilidad, ya que la densidad de energía que es posible acumular es directamente proporcional a la solubilidad. Este parámetro se puede medir por ejemplo por el área que engloba la curva de la voltametría cíclica del material.
- b) Alta reversibilidad electroquímica, que se puede medir por parámetros como la relación entre la intensidad del pico anódico respecto a la intensidad del pico catódico.
- c) Cinética adecuada, que se puede medir por parámetros como la diferencia entre los potenciales electroquímicos del máximo del pico anódico y el máximo del pico catódico, y su evolución a diferentes velocidades de barrido.
- d) Potencial electroquímico adecuado. Cualquier batería requiere dos pares redox, y cuanto mayor sea la diferencia entre el potencial electroquímico de ambos, mayor será la densidad de energía que la batería puede acumular.

En el caso de los compuestos quinónicos la primera cuestión primordial a abordar era el maximizar su solubilidad acuosa sin alterar su electroquímica. Como pruebas preliminares en este sentido cabe destacar las que se hicieron con la tetrahidroxibenzoquinona (THBQ), fórmula izquierda, y el ácido cloranílico, fórmula derecha.



La tetrahidroxibenzoquinona es una p-benzoquinona completamente sustituida con grupos hidroxilo, y que por tanto debería presentar la mayor solubilidad acuosa posible para una p-benzoquinona. En efecto, se observó una gran solubilidad acuosa, que podía llegar a ser incluso de 1 M (la deseable para una batería de flujo competitiva) en medio básico, aunque disminuía en medio ácido o neutro. Sin embargo, a altas concentraciones no presentaba reacciones redox electroquímicas reversibles, tal y como se muestra en la figura 1a, aunque

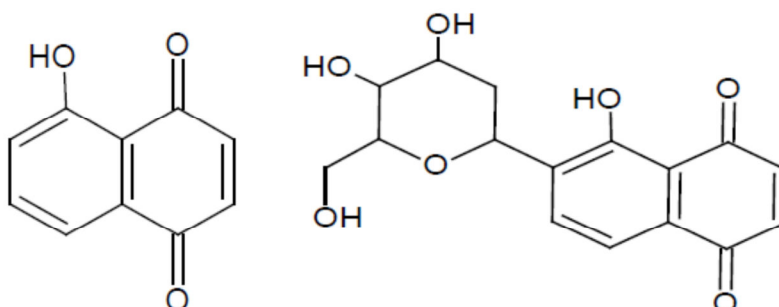
la reversibilidad electroquímica se recupera parcialmente a bajas concentraciones, tal y como muestra la figura 1b.

Se atribuyó la falta de reacciones redox reversibles en THBQ a la estabilización del anillo por la presencia de cuatro sustituyentes hidroxilo dadores de electrones. Por tanto, se probó el ácido cloranílico, que presenta dos sustituyentes hidroxilo y dos sustituyentes cloro aceptores de electrones. En este caso, tal y como muestra la figura 2a, sí se obtuvieron los característicos picos redox reversibles en medio acuoso de los compuestos quinónicos, aunque la solubilidad acuosa (0.05 M) es menor que la posible con THBQ. De nuevo, la reversibilidad electroquímica es mejor al disminuir la concentración, tal y como muestra la figura 2b.

Dados estos resultados, se concluyó que si bien la polihidroxilación es una estrategia adecuada para maximizar la solubilidad acuosa de los compuestos quinónicos, pudiendo llegar a solubilidades adecuadas para baterías de flujo, un exceso de grupos hidroxilo directamente unidos al anillo quinónico es inadecuado para las reacciones redox. Es por ello que la estrategia más plausible que se planteó fue la unión covalente de los compuestos quinónicos con otros compuestos polihidroxilados, de manera que se maximizaran las solubilidades acuosas preservando a la vez las buenas propiedades electroquímicas. Para demostrar esto se escogió unir los compuestos quinónicos a monosacáridos. En una primera aproximación se exploraron tanto la unión a través de los oxígenos (O-glicosilación) como a través de los carbonos (C-glicosilación) y se concluyó que esta última era más adecuada.

Ejemplo 1. Compuesto quinónico C-glicosilado

Se ha escogido un compuesto quinónico de partida, en este caso la juglona (fórmula izquierda), que se ha unido mediante un enlace covalente a un compuesto polihidroxilado, en este caso un monosacárido (fórmula derecha), para demostrar el efecto del aumento de la solubilidad acuosa en la cantidad de energía que se puede acumular.



En la figura 3 se compara la voltametría cíclica en medio acuoso de la juglona cerca de su límite de solubilidad con la de la juglona glicosilada en las mismas condiciones pero en una concentración doscientas veces mayor. Las diferencias entre las áreas englobadas por ambas curvas vienen dadas por los distintos límites de solubilidad, claramente mayor en la quinona unida a un sacárido, lo que redundaría en una mayor densidad de energía acumulable.

Cabe mencionar que tanto la solubilidad como los potenciales electroquímicos, la reversibilidad, o la cinética de reacción son modificables. La solubilidad, por ejemplo, por el uso de grupos hidroxilo y/u otros compuestos polihidroxilados. Por ejemplo, si en vez del monosacárido usado en esta demostración (cuyo límite de solubilidad acuoso es alrededor de 1 M) se hubiera usado la glucosa, la sacarosa o la fructosa, con límites de solubilidad acuosa de 4-5 M, la solubilidad del compuesto resultante de su unión con la juglona se habría aumentado de manera aproximadamente proporcional. La unión de más de un monosacárido al compuesto quinónico, el uso de polisacáridos u otros compuestos polihidroxilados, o el uso de compuestos quinónicos de mayores solubilidades acuosas, por ejemplo, mediante su sustitución con grupos hidroxilo u otros grupos polares como los grupos sulfonato, también redundaría en una mayor solubilidad acuosa, siendo por tanto plausible disponer de toda una batería de compuestos con solubilidades acuosas en el rango deseable de la molaridad.

Por su lado, aunque los potenciales electroquímicos del compuesto quinónico seleccionado para esta demostración no serían actualmente adecuados para su uso como par redox en una batería de flujo, los potenciales electroquímicos también son fácilmente modificables mediante por ejemplo el uso de sustituyentes adecuados en los compuestos quinónicos, ya que es bien conocido que sustituyentes dadores de electrones desplazan los potenciales redox de los compuestos quinónicos a valores más negativos y sustituyentes aceptores de electrones los desplazan a valores más positivos [*Chemistry of the quinonoid compounds*, S. Patai Ed., Wiley, 2010], permitiendo el uso de estos compuestos polihidroxilados u otros similares, unidos covalentemente a otros compuestos con funcionalidades quinónicas u otras con propiedades redox adecuadas, como pares redox en ambos electrodos de una batería de flujo acuosa.

En la siguiente tabla se muestra la dependencia de la diferencia entre el potencial de pico anódico y el catódico (ΔE) y la relación de intensidades de pico catódico frente a pico

anódico con la velocidad de barrido para una disolución acuosa 0.25 mM de juglona o de juglona modificada a pH=0.9 en HCl/KCl

Compuesto	Velocidad de barrido mVs-1	ΔE V	I_{pc}/I_{pa}
Juglona	5	0.038	0.895
	10	0.038	0.890
	20	0.039	0.863
	50	0.049	0.829
	100	0.060	0.813
	200	0.072	0.783
	400	0.083	0.765
Juglona modificada	5	0.052	0.879
	10	0.056	0.866
	20	0.065	0.857
	50	0.079	0.838
	100	0.093	0.811
	200	0.112	0.782
	400	0.129	0.765

- 5 Por último, la reversibilidad y la cinética pueden verse afectadas por factores como los sustituyentes presentes en los pares redox activos o en el compuesto polihidroxilado al que se une, el electrolito particular usado (pH, fuerza iónica, naturaleza de los iones soporte presentes, etc.), el material de electrodo, la temperatura de trabajo, entre otros factores.
- 10 En el caso de la juglona, tal como muestra la tabla anterior, la cinética, medida por la diferencia entre el potencial del pico anódico y el del pico catódico y su evolución frente a la velocidad de barrido, es adecuada, ya que es muy pequeña y casi no cambia al cambiar la velocidad de barrido. También es adecuada la reversibilidad, medida por la relación entre intensidad del pico anódico y la del catódico, ya que está cercana a la unidad a todas las
- 15 velocidades de barrido exploradas. Cabe mencionar que, aunque la glicosilación aquí explorada perjudica la reversibilidad y la cinética, eso solo es así debido a las altas concentraciones que se pueden alcanzar, ya que en una concentración 0.25 mM los resultados son similares para la juglona y la juglona modificada, tal y como se aprecia en la tabla anterior, por lo que es de esperar que la variación de parámetros externos como por
- 20 ejemplo el electrolito soporte usado permita corregir esa pérdida a altas concentraciones.

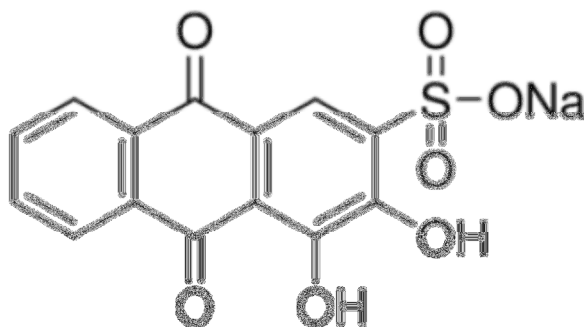
Comparada con los pares redox de vanadio (V(II)/V(III) y V(IV)/V(V)), las reversibilidades de estos últimos son peores, ya que la distancia entre el potencial de oxidación y el de reducción están por encima de 100 mV incluso a velocidades de barrido muy pequeñas, y esa distancia aumenta significativamente con la velocidad de barrido. Aunque esta comparativa se hace con disoluciones de vanadio de concentraciones de moles por litro, la no optimización de parámetros como el pH o la concentración de complejante lleva a irreversibilidades que son mucho mayores [M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* 2003, 124, 299-302; (b) G. Oriji, Y. Katayama, T. Miura, *J. Power Sources* 2005, 19, 321-324. (c) M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, *J. Electrochem. Soc.* 2011, 158, R55-R79].

Además, cabe tener en cuenta que el carácter bielectrónico de las reacciones redox quinónicas hace que, a igual concentración, la densidad de energía acumulable por los pares redox quinónicos sea el doble que en los pares redox monoelectrónicos como los del vanadio.

Ejemplo 2: Electroquímica en medio acuoso de un compuesto quinónico natural.

Finalmente, dado que los compuestos quinónicos son muy abundantes en la naturaleza y muchos de ellos se encuentran sustituidos con grupos hidroxilo u otros grupos polares o unidos a compuestos polihidroxilados, además de productos específicos como el del ejemplo anterior, es de esperar que la elección de un producto natural adecuado basado en la estructura aquí propuesta sea una alternativa plausible para el desarrollo de un par redox de batería de flujo de propiedades electroquímicas y solubilidad acuosa adecuadas y que además sea respetuoso medioambientalmente y de coste competitivo.

Los compuestos quinónicos u otros compuestos orgánicos con pares redox adecuados y unidos a compuestos polihidroxilados en productos naturales pueden finalmente ser un buen par redox complementario, formando una batería de flujo acuosa basada en dos pares redox orgánicos. Esto se demuestra mediante el uso de rojo de alizarina S, un pigmento natural cuya estructura se detalla a continuación:



Este compuesto, que es un producto natural comercial, presenta solubilidad acuosa hasta una concentración 0.2 M. La electroquímica acuosa de este compuesto presenta picos redox quasireversibles (fig. 4) cuyas separaciones entre pico anódico y catódico y relaciones entre intensidad de pico anódico y catódico (ver siguiente tabla) no difieren mucho de las presentadas por los pares redox de vanadio. Es más, en una concentración 0.2 M presenta un potencial de pico medio alrededor de -0.4 V, que es 100 mV más negativo que el del par redox V(II)/V(III) ($E^0 = -0.26$ V) lo que implica una batería de mayor densidad energética.

En la siguiente tabla se muestra la dependencia de la diferencia entre el potencial de pico anódico y el catódico (ΔE) y relación de intensidades de pico catódico frente a pico anódico con la velocidad de barrido para una disolución acuosa 0.2 M de rojo de alizarina S a pH=0.9 en HCl/KCl.

Compuesto	Velocidad de barrido mVs-1	ΔE V	I_{pc}/I_{pa}
Rojo de alizarina S	10	0.246	0.477
	20	0.322	0.433
	50	0.385	1.219
	100	0.398	0.752
	200	0.417	0.813

Si bien la concentración de 0.2 M aquí usada es todavía un orden de magnitud inferior a la del vanadio en las baterías de flujo con electrolito de ácido sulfúrico (2 M), lo que redundaría en una menor densidad energética, se puede incrementar la solubilidad tal y como se ha comentado anteriormente para paliar esta carencia, teniendo en cuenta además que mientras que el vanadio intercambia un solo electrón por molécula, los compuestos quinónicos intercambian dos electrones por molécula, con lo que una concentración 1 M de compuesto quinónico sería similar a la 2 M del vanadio.

En cuanto al coste, comparativamente no es importante. Además, mientras que el vanadio requiere trabajar a pH muy ácidos, con el encarecimiento que eso conlleva de los materiales usados en los contenedores, conducciones, y otros accesorios de la batería, el compuesto quinónico es capaz de trabajar a pH próximos a la neutralidad. Además, el rojo de alizarina

5 S es claramente menos tóxico que el VCl_3 .

REIVINDICACIONES

1. Batería de flujo acuosa que comprende electrolitos en medio acuoso y que se caracteriza porque dichos electrolitos comprenden un compuesto quinónico hidroxilado con una solubilidad mayor de 0.1 M en dicho medio acuoso.

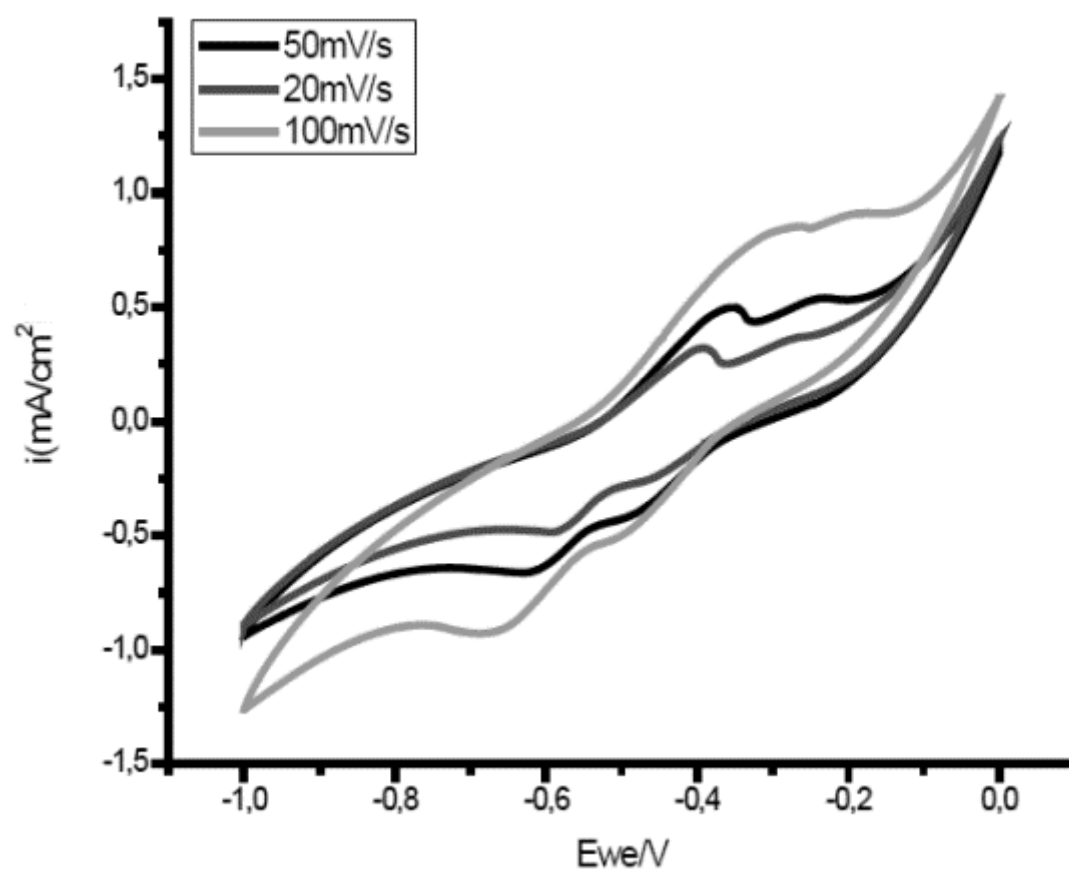
2. Batería de acuerdo con la reivindicación 1 donde el compuesto quinónico tiene al menos dos grupos hidroxilo.

3. Batería de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 donde el compuesto quinónico está enlazado covalentemente con al menos un compuesto polihidroxilado.

4. Batería de acuerdo con la reivindicación 3 donde el enlace covalente corresponde a una glicosilación del compuesto quinónico con al menos un azúcar mono y/o polisacárido.

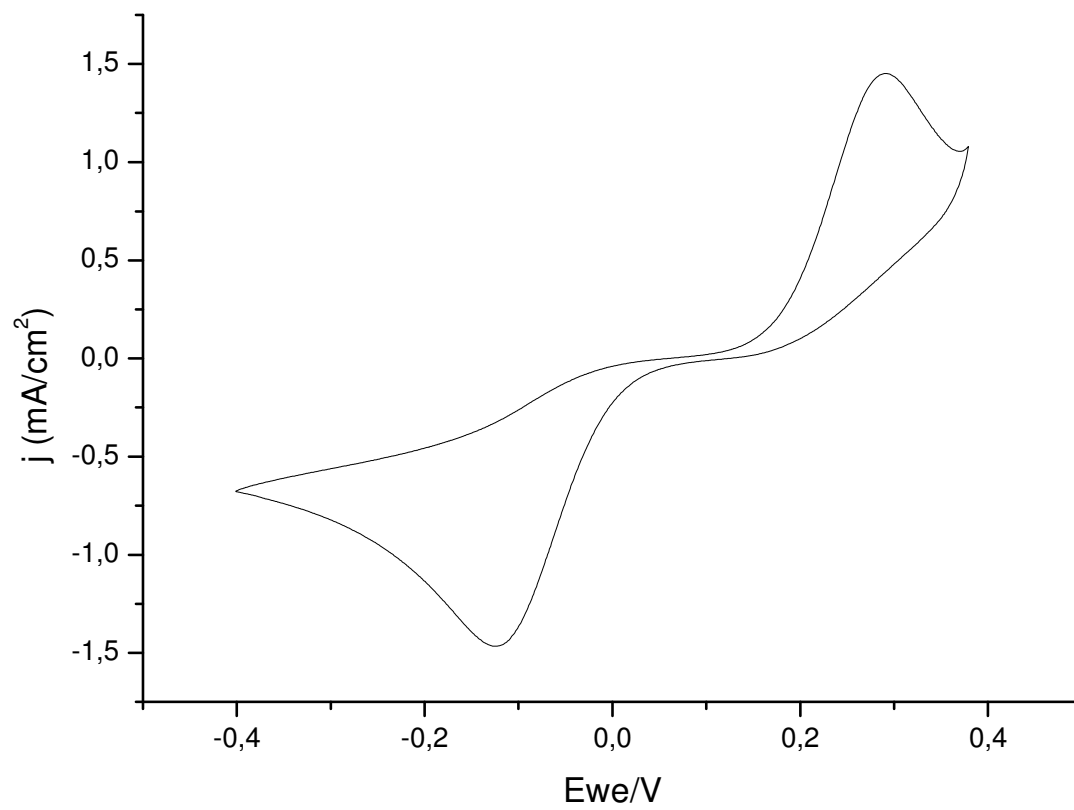
5. Batería de acuerdo con la reivindicación 4 donde la glicosilación es una C-glicosilación a través de un enlace carbono-carbono.

6. Batería de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el compuesto quinónico tiene un número de anillos comprendido entre uno y tres.



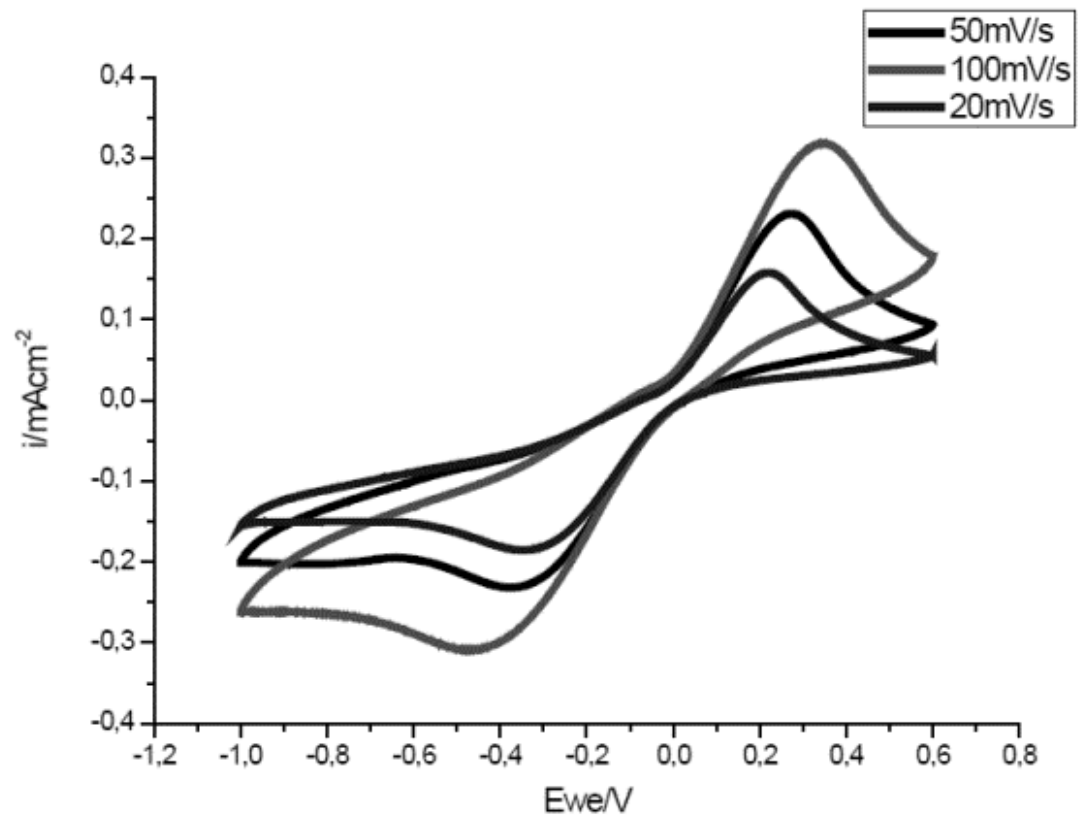
(A)

FIG.1



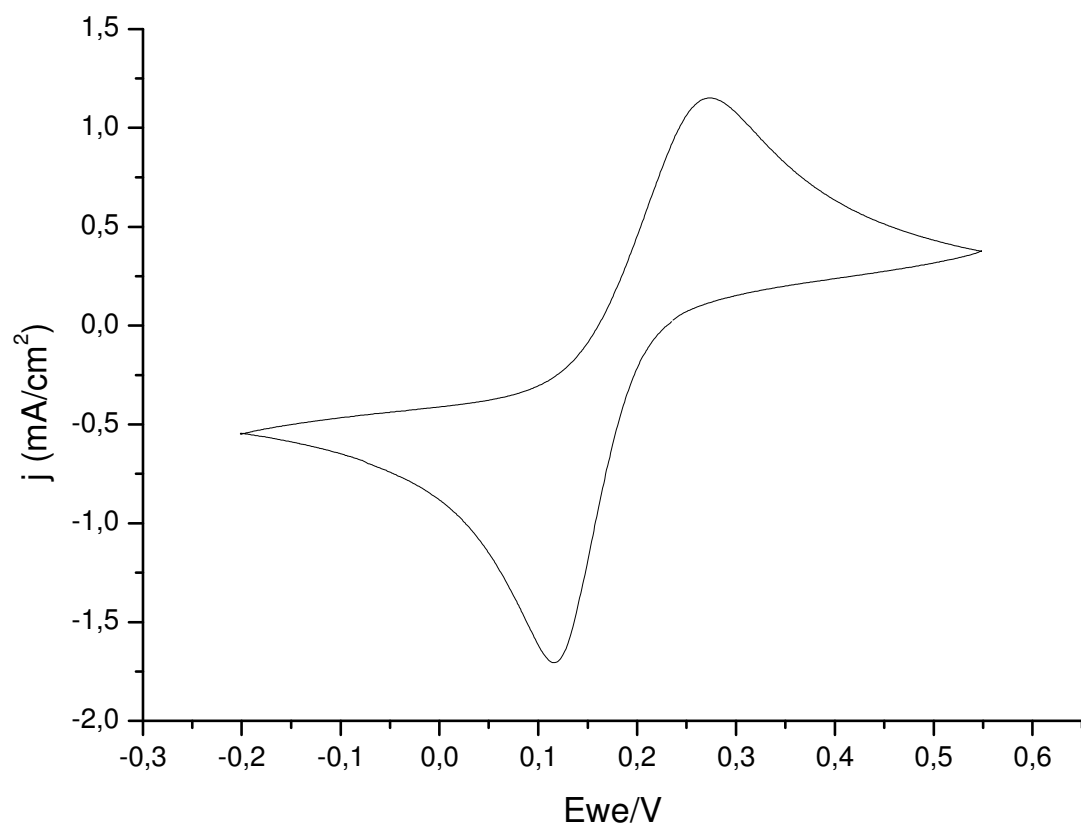
(B)

FIG.1



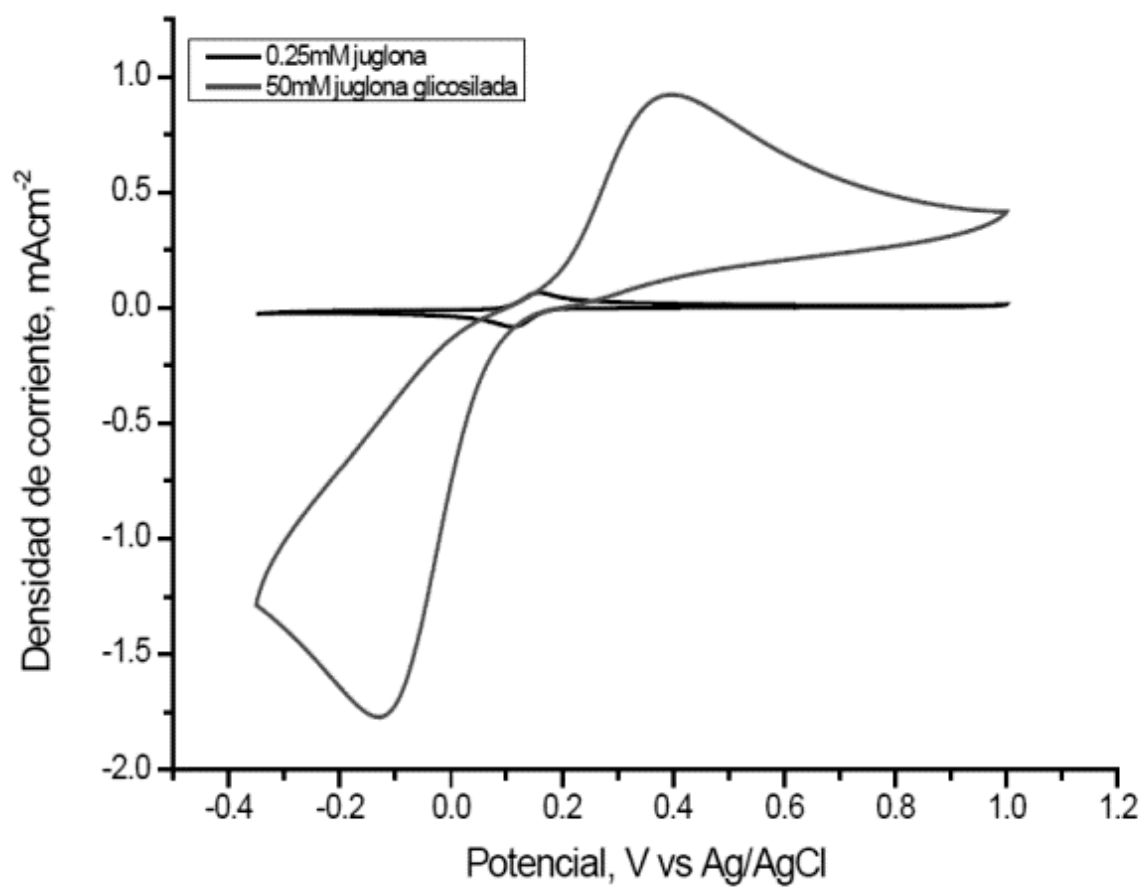
(A)

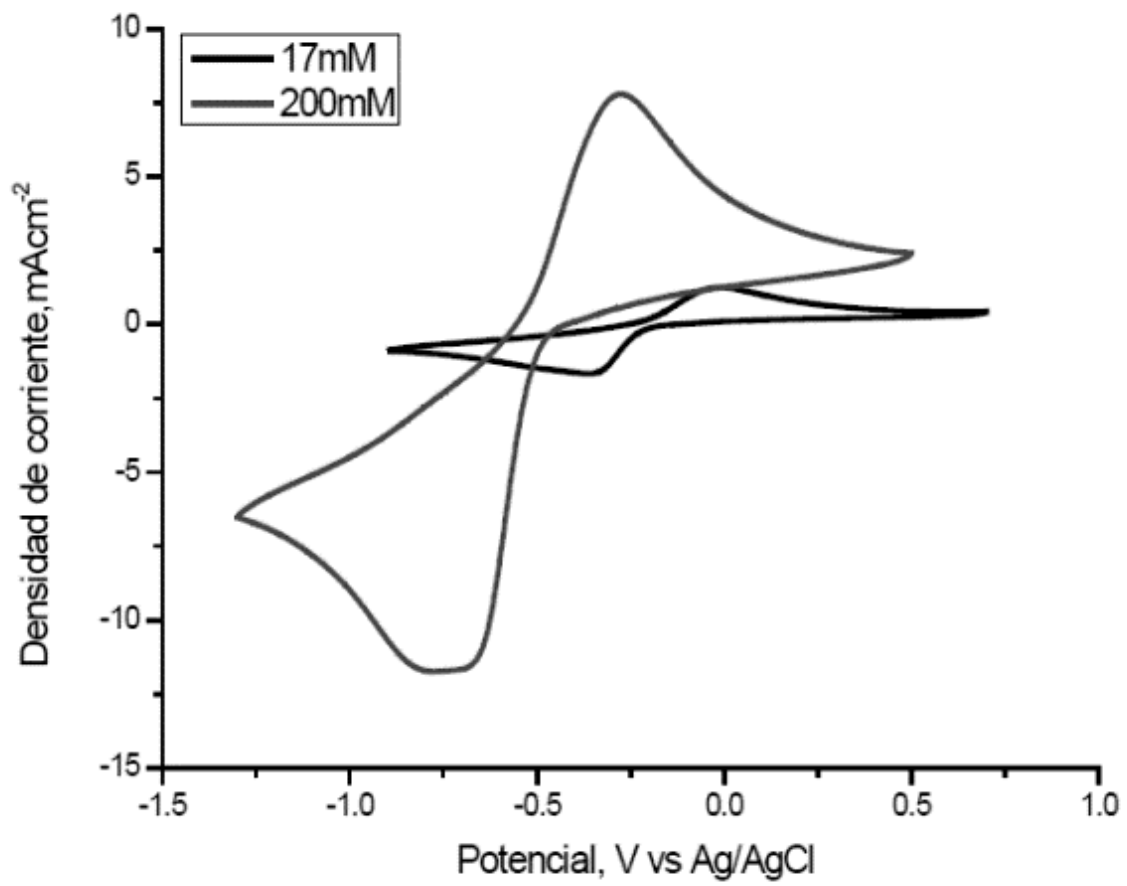
FIG.2



(B)

FIG.2

**FIG.3**

**FIG.4**