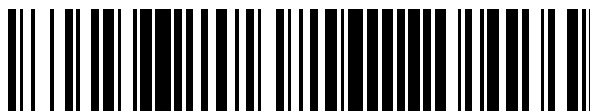


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 147**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

C07F 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2016 PCT/IB2016/001223**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017 WO17017529**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2016 E 16766352 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3243238**

54 Título: **Método de tratamiento hidrotérmico para producir compuestos de coordinación de metal de transición redox-activo**

30 Prioridad:

30.07.2015 US 201514813372

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

20.06.2018

73 Titular/es:

**CRISTAL INORGANIC CHEMICALS
SWITZERLAND LTD. (100.0%)
Lindenstrasse 14
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

FU, GUOYI

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 673 147 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).

Método de tratamiento hidrotérmico para producir compuestos de coordinación de metal de transición redox-activo**Descripción**

5

Antecedentes de la invención

10 Los conceptos inventivos descritos y reivindicados en el presente se refieren a un método para producir electrolitos para sistemas de almacenamiento de energía electroquímica, y más particularmente, a un método para producir compuestos de coordinación redox activos Ti(IV) en solución acuosa para uso como electrolitos en sistemas de baterías de flujo.

15 Una batería de flujo es una pila de combustible recargable donde un electrolito que contiene uno o más elementos electroactivos disueltos fluye a través de una pila electroquímica que reversiblemente convierte energía química directamente a electricidad. Las baterías de flujo modernas son generalmente sistemas de dos electrolitos donde los dos electrolitos, que actúan como transportadores de energía líquida, se bombean simultáneamente a través de dos medias pilas separadas por una membrana que comprende la pila de reacción. Durante la carga, la energía eléctrica suministrada provoca una reacción de reducción química en un electrolito y una reacción de oxidación en el otro. Una membrana de intercambio iónico generalmente fina colocada entre las dos medias pilas previene que los electrolitos se mezclen pero permite que los iones seleccionados pasen a través para completar la reacción de oxidación. Durante la descarga, la energía química contenida en el electrolito se libera en la reacción inversa, y la energía eléctrica puede extraerse de los electrodos. Cuando en uso los electrolitos se bombean continuamente en un circuito entre los tanques reactores y de almacenamiento.

25 La patente de Estados Unidos N° 8.753.761 B1 describe baterías de flujo redox acuosas que comprenden compuestos de coordinación de ligando metálico como una clase nueva de materiales de batería de flujo. Se ha observado que los compuestos de coordinación de ligando metálico, como aquellos que comprenden titanio, muestran una alta solubilidad, electroquímica reversible (por ejemplo, rápida cinética electroquímica) y potenciales redox ajustables. Raymond et al., Journal of the American Chemical Society, vol. 98, n° 7, 1 marzo 1976, páginas 1767-1774 desvela las estructuras de $K_3[M(\text{cat})_3] \cdot 1.5H_2O$, M = Cr, Fe determinado por métodos de difracción de rayos x con cristal sencillo que usan datos del contador. Davies et al., Journal of the American Ceramic Society, vol. 73, n° 5, 1 mayo 1990, páginas 1429-1430 desvela que el rutilo o anatasa pueden despolimerizarse y formarse en complejos mediante tratamiento secuencial con (i) $H_2SO_4 / (NH_4)SO_4$, (ii) H_2O , y (iii) catecol / NH_4OH para producir el intermediario $(NH_4)_2(Ti)\text{catecolato}_3 \cdot 2H_2O$. CN 101 651 221 A desvela un método para preparar un electrolito para una pila de vanadio, que comprende las siguientes etapas: A, disolver óxido de vanadio u óxido vanádico en una solución de ácido sulfúrico; B, añadir un reductor seleccionado de uno o más compuestos de ácido ascórbico, ascorbasa, derivado de ácido ascórbico, ascorbato, polifenol de té, pirocatecol, hidroxifenol, hidroquinona y similares.

40 Los métodos de producción para compuestos de coordinación Ti(IV) que pueden usarse como electrolitos en batería de flujo normalmente incluyen el uso de precursores, como, por ejemplo, $TiCl_4$, alcóxidos de titanio y similares como materiales de inicio. Estos precursores reaccionan con los correspondientes agentes complejantes en agua o en un disolvente. Sin embargo, estos materiales precursores son todos altamente reactivos y pueden ser difíciles de manipular especialmente en producción a gran escala. Además, los iones contadores y los subproductos (por ejemplo, cloruro, alcoholes, etc.) que se generan durante el proceso de producción necesitan separarse y tratarse lo que tiende a añadir costes significativos al proceso de producción comercial. Así, existe la necesidad de un método mejorado más económico para producir compuestos de coordinación redox activos Ti(IV) del tipo que son útiles en sistemas de almacenamiento de energía electroquímica, y particularmente en sistemas de baterías de flujo.

Resumen de la invención

55 La invención está definida por las reivindicaciones. Los conceptos inventivos descritos y reivindicados comprenden en una realización un método para producir compuestos de coordinación redox activos de los metales de transición titanio, aluminio, cromo, hierro, vanadio, manganeso, cerio y uranio. De acuerdo con otra realización, los conceptos inventivos comprenden un método para producir compuestos de coordinación Ti(IV) del tipo que son útiles en sistemas de almacenamiento de energía electroquímica, y particularmente en sistemas de baterías de flujo. El método comprende hacer reaccionar TiO_2 (o el óxido correspondiente del metal de transición deseado) en un medio de reacción acuoso directamente con un agente quelante, o con una combinación de agentes quelantes, en una zona de reacción hidrotérmica a una temperatura en el rango de desde $100^\circ C$ a $160^\circ C$ durante un periodo de tiempo de desde 4 horas hasta 48 horas. Este proceso típicamente da como resultado una solución clara del compuesto de coordinación, que puede usarse directamente como una solución de electrolito en una batería de flujo. En el caso de que se desee un producto sólido, puede producirse mediante enfriamiento de una solución saturada, por ejemplo, en un frigorífico. Una solución saturada puede conseguirse mediante evaporación de una solución del compuesto de coordinación usando un evaporador.

65

El agente quelante se selecciona del grupo consistente en catecol, pirogalol, 3,3-naftalenodiol, otros 1,2-dioles aromáticos, ácido ascórbico y ácido glicónico, o de una combinación de los mismos.

5 La solución acuosa de los compuestos de coordinación redox activos Ti(IV) correspondientes puede emplearse directamente como un electrolito en una batería de flujo. La reacción está limpia sin ningún producto indeseable o iones contadores que podrían afectar a la funcionalidad del electrolito. Las materias primas son estables y fáciles de manipular.

10 Los conceptos inventivos descritos y reivindicados también incluyen un método para preparar compuestos de coordinación de otros metales de transición, como, por ejemplo, aluminio, cromo, hierro, vanadio, manganeso y cerio haciendo reaccionar el óxido del metal correspondiente con uno o más agentes quelantes enumerados anteriormente bajo condiciones hidrotérmicas correspondientes.

15 Los conceptos inventivos descritos y reivindicados comprenden métodos de menor coste (esto es, más económicos) para obtener compuestos de coordinación Ti(IV) en solución acuosa que son actualmente conocidos en la técnica sin tener que conseguir la retirada de iones contadores y subproductos indeseables.

Breve descripción del dibujo

20 La FIG. 1 es una comparación de espectros FT-IR de complejos de catecol de titanio y una muestra de catecol.

Descripción detallada de la invención

25 Los conceptos inventivos descritos y reivindicados comprenden un método para producir compuestos de coordinación redox activos de metales de transición, y particularmente compuestos de coordinación Ti(IV), en solución acuosa que son útiles en sistemas de almacenamiento de energía electroquímica, y particularmente en sistemas de baterías de flujo. Los metales de transición diferentes al titanio que son operables de acuerdo con el método descrito incluyen aluminio, cromo, hierro, vanadio, manganeso, cerio y uranio.

30 A menos que aquí se defina lo contrario, los términos técnicos usados en relación con los conceptos inventivos descritos y reivindicados en el presente tendrán los significados que son entendidos comúnmente por aquellos expertos en la técnica. Además, a menos que el contexto lo requiera de otra manera, los términos singulares incluirán plurales y los términos plurales incluirán el singular. Por ejemplo, el término "dióxido de titanio" como aquí se usa pretende significar e incluir dióxido de titanio y titanios y cualquiera de las varias formas de dióxido de titanio.

35 Todas las patentes, solicitudes publicadas de patentes y publicaciones de no patentes mencionadas en la especificación son indicativas del nivel de técnica de aquellos expertos en la técnica a la que estos conceptos desvelados y reivindicados en el presente pertenecen.

40 Todos los artículos y/o métodos aquí desvelados y reivindicados pueden hacerse y ejecutarse sin excesiva experimentación a la luz de la presente divulgación. Mientras los elementos y métodos de los conceptos desvelados y reivindicados en el presente se han descrito en términos de realizaciones particulares, será aparente para aquellos expertos en la técnica que pueden aplicarse variaciones a los elementos y/o métodos y en las etapas o en la secuencia de etapas de los métodos aquí descritos sin partir del alcance de la invención reivindicada.

45 Como se utilizan de acuerdo con la presente divulgación, se entenderá que los siguientes términos, a menos que se indique lo contrario, tienen los siguientes significados:

50 El uso de "un", "una", "uno" cuando se usa junto con los términos "que comprende" en las reivindicaciones y/o la especificación puede significar "uno", pero es también consistente con el significado de "uno o más", "al menos uno" y "uno o más de uno". El uso de "o" en las reivindicaciones se usa para querer decir "y/o" a menos que se indique explícitamente que se refiere a alternativas solamente o las alternativas sean mutuamente exclusivas, aunque la divulgación apoya la definición que se refiere a solamente alternativas e "y/o". A lo largo de esta solicitud, el término "aproximadamente" se usa para indicar un valor que incluye la variación inherente de error del dispositivo, empleándose el método para determinar el valor, o la variación que existe entre los sujetos de estudio. Por ejemplo, pero no a modo de limitación, cuando se utiliza el término "aproximadamente", el valor designado puede variar más o menos el doce por ciento, o el once por ciento, o el diez por ciento, o el nueve por ciento, o el ocho por ciento, o el siete por ciento, o el seis por ciento, o el cinco por ciento, o el cuatro por ciento, o el tres por ciento, o el dos por ciento o el uno por ciento. Se entenderá que el uso de la expresión "al menos uno" incluye uno así como cualquier cantidad mayor que uno, incluyendo aunque sin limitar a, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100, etc. La expresión "al menos uno" puede extenderse hasta 100 o 1000 o más, dependiendo del término al que está unido; además, las cantidades 100/1000 no se considerarán limitativas, ya que límites más altos también pueden producir resultados satisfactorios. Además, se entenderá que el uso de los términos "al menos uno de X, Y y Z" incluirán X solo, Y solo y Z solo, así como cualquier combinación de X, Y y Z. El uso de terminología numérica ordinal (esto es, "primero",

“segundo”, “tercero”, cuarto”, etc.) tiene únicamente el fin de diferencia entre dos o más objetos y no pretende implicar ninguna secuencia u orden o importancia de un objeto sobre otro o ningún orden de adición, por ejemplo.

5 Como se usa en esta especificación y reivindicaciones, las palabras “que comprende” (y cualquier forma de comprender, como “comprende” y “comprenden”), “que tiene” (y cualquier forma de tener, como “tiene” o “tienen”), “que incluyen” (y cualquier forma de incluir, como “incluye” o “incluyen”), o “que contiene” (y cualquier forma de contener, como “contiene” o “contienen”) son inclusivas y abiertas y no excluyen ningún elemento adicional, no mencionado o etapas de métodos.

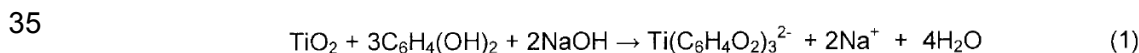
10 Los términos “o combinaciones de los mismos” aquí se usan para referirse a todas las permutaciones y combinaciones de los elementos enumerados que preceden al término. Por ejemplo, “A, B, C o combinaciones de los mismos” pretende incluir al menos uno de: A, B, C, AB, AC, BC o ABC y si el orden es importante en un contexto particular, también BA, CA, CB, CBA, BCA, ACB, BAC o CAB. Continuando con este ejemplo, expresamente
15 incluidas están las combinaciones que contienen repeticiones de uno o más elementos o términos, como BB, AAA, AAB, BBC, AAABCCCC, CBBAAA, CABABB y etcétera. El experto en la técnica entenderá que típicamente no hay límite en el número de elementos o término en cualquier combinación, a menos que sea aparente de otra manera a partir del contexto.

20 Como aquí se usa, el término “sustancialmente” significa que el hecho o circunstancia posteriormente descrita ocurre por completo o que el hecho o circunstancia posteriormente descrita ocurre hasta tal punto o grado. Por ejemplo, el término “sustancialmente” significa que el hecho o circunstancia posteriormente descrita ocurre al menos el 90% del tiempo, o al menos el 95% del tiempo o al menos el 98% del tiempo.

25 El método abarcado dentro de los conceptos inventivos aquí descritos comprende un método hidrotérmico para sintetizar de manera fácil y conveniente compuestos de coordinación de metales de transición que incluyen titanio, aluminio, cromo, hierro, vanadio, manganeso, cerio y uranio.

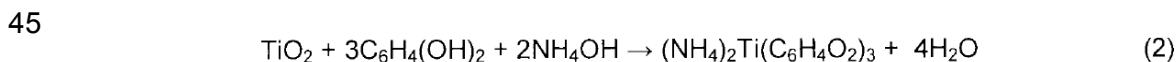
30 Para producir electrolitos que comprende compuestos de coordinación redox activos Ti(IV), el método comienza con TiO₂ como el material inicial y directamente lo hace reaccionar con uno o más agentes complejantes o quelantes bajo condiciones hidrotérmicas.

Usando la sal de sodio de complejo catecolato de titanio como un ejemplo, la reacción se muestra en la Ecuación (1):



40 El producto es una solución acuosa como la sal de sodio que es altamente soluble en agua. La concentración de la solución puede ajustarse hasta el 50% de peso como la sal de sodio del complejo. Si se desea una mayor concentración puede conseguirse retirando algo del disolvente (agua) usando un evaporador.

Los sólidos cristalinos del complejo también pueden obtenerse como una sal de amonio o potasio. Tomando la sal de amonio como ejemplo, la reacción se muestra en la Ecuación (2):



50 Si se desea, los sólidos cristalinos obtenidos como el producto de reacción pueden separarse mediante filtración, centrifugación y/o mediante otros métodos convenientes de separación.

55 Ya que se conoce que Ti(C₆H₄O₂)₃²⁻ tiene una constante de formación de 10⁶⁰, la reacción es altamente favorable termodinámicamente. Las condiciones hidrotérmicas como las aquí descritas y reivindicadas proporcionan suficiente energía como para hacer que la reacción sea cinéticamente favorable.

60 Más notablemente de acuerdo con los conceptos inventivos descritos y reivindicados es que la reacción de coordinación está limpia y sin ningún subproducto indeseable. El método puede usarse para sintetizar compuestos de coordinación similares de otros metales de transición, como, por ejemplo, aluminio, cromo, hierro, vanadio, manganeso, cerio y uranio.

65 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar ciertas realizaciones descritas en esta divulgación. Mientras se considera que cada uno de los ejemplos describe realizaciones individuales específicas del método de preparación y los resultados conseguidos, ninguna de los ejemplos debería considerarse limitativos de las realizaciones más generales aquí descritas.

Ejemplo 1 – Preparación de Complejo de Catecol de Titanio, sal de sodio

208,1 g catecol (Alfa Aesar) se disolvieron en 800 g de agua desionizada, a lo cual se añadieron consecutivamente 120 g de solución NaOH que contenía 40,1 g de NaOH y 58,8 g de producto TiO₂ que contenía 50g TiO₂ (el producto contenía 85% TiO₂ y el resto agua). Después de un breve periodo de mezcla de 3 a 5 minutos la mezcla se transfirió a un reactor hidrotérmico de dos litros, y la mezcla de la reacción se trató, esto es, se elevó a una temperatura de 120° C y se mantuvo a esta temperatura durante 16 horas. Después, el reactor hidrotérmico se enfrió a temperatura ambiente y se obtuvo una solución cristalina marrón oscura. El TiO₂ se disolvió por completo durante el periodo de tratamiento, debido a la formación del complejo soluble de catecol. El análisis químico mostró que la solución contenía aproximadamente 22% de peso del compuesto de complejo de catecol de titanio. Las franjas principales de FT-IR de la solución y una muestra secada en horno de la solución coincidieron con las publicadas en la bibliografía (como se muestra en la Fig. 2) lo que indica que el compuesto deseado se formó de hecho mediante este método de síntesis hidrotérmica.

Ejemplo 2 – Preparación de Complejo de Catecol de Titanio, sal de amonio

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que la solución de NaOH se sustituyó por 72,5 g de solución de amonio (que contenía 29% de peso de NH₃). Después del tratamiento hidrotérmico, la mezcla de la reacción se transfirió a un matraz y se almacenó en un frigorífico durante la noche para cristalización. Los cristales que se formaron se separaron mediante filtración. El espectro FT-IR de la muestra mostró franjas de absorción de acuerdo con las de la sal de amonio del complejo de catecol de titanio publicadas en la bibliografía.

Ejemplo 3 – Preparación de Complejo de Pirogalol de Titanio, sal de amonio

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2 excepto que se usó una cantidad equivalente de pirogalol en lugar de catecol. El tratamiento hidrotérmico de la mezcla de la reacción dio como resultado una solución cristalina marrón oscura similar a la del complejo de catecol de titanio. La sal de amonio del complejo de pirogalol de titanio. La sal de amonio del complejo de pirogalol de titanio que se formó mostró mayor solubilidad en agua que el complejo de catecol correspondiente. La solución no se cristalizó incluso después de haberse almacenado en un frigorífico durante la noche. Se obtuvo una muestra sólida mediante evaporación con vacío.

Ejemplo 4 – Preparación de Complejo de Catecol de Vanadio, sal de potasio

66,7 g de catecol se disolvieron en 600 g de agua desionizada y se añadieron 39,6 g de KOH. Después de que se hubo disuelto KOH, se añadieron 18,2 g de V₂O₅. La mezcla de la reacción se transfirió después a un reactor hidrotérmico de dos litros y se trató, esto es, se elevó a una temperatura de 120° C y se mantuvo a esa temperatura durante 16 horas. El tratamiento produjo una solución cristalina marrón oscura similar a la del complejo de catecol de titanio. El enfriamiento en un frigorífico no dio como resultado cristalización. Se obtuvo una muestra sólida mediante evaporación con vacío.

Reivindicaciones

- 5 1. Un método para producir un electrolito acuoso que comprende un compuesto de coordinación redox activo de un metal de transición que comprende hacer reaccionar un óxido del correspondiente metal de transición en un medio de reacción acuosa con un agente quelante, o con una combinación de agentes quelantes, en una zona de reacción hidrotérmica a una temperatura en el rango de desde 100° C a 160° C durante un periodo de tiempo de 4 horas a 48 horas,
- 10 donde dicho metal de transición se selecciona del grupo que comprende titanio, aluminio, cromo, hierro, vanadio, manganeso, cerio y uranio y donde dicho agente quelante se selecciona del grupo consistente en catecol, pirogalol, 2,3-naftalenodiol y otros 1,2-dioles aromáticos, ácido ascórbico, ácido glicónico y combinaciones de los mismos.
- 15 2. El método de la reivindicación 1 que incluye la etapa adicional de enfriar la reacción para formar un sólido cristalino, y recuperar el sólido cristalino.
- 20 3. El método de la reivindicación 1 o reivindicación 2, donde el metal de transición es titanio y el agente quelante se selecciona del grupo consistente en catecol, pirogalol, 2,3-naftalenodiol, ácido ascórbico, ácido glicónico y combinaciones de los mismos.
- 25 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 para producir un electrolito acuoso que comprende un compuesto de coordinación redox activo Ti(IV) que comprende hacer reaccionar TiO₂ en un medio de reacción acuosa con un agente quelante seleccionado del grupo consistente en catecol, pirogalol, 2,3-naftalenodiol, ácido ascórbico, ácido glicónico y combinaciones de los mismos en una zona de reacción hidrotérmica a una temperatura en el rango de desde 100 °C a 160 °C durante un periodo de tiempo de 4 horas a 48 horas.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

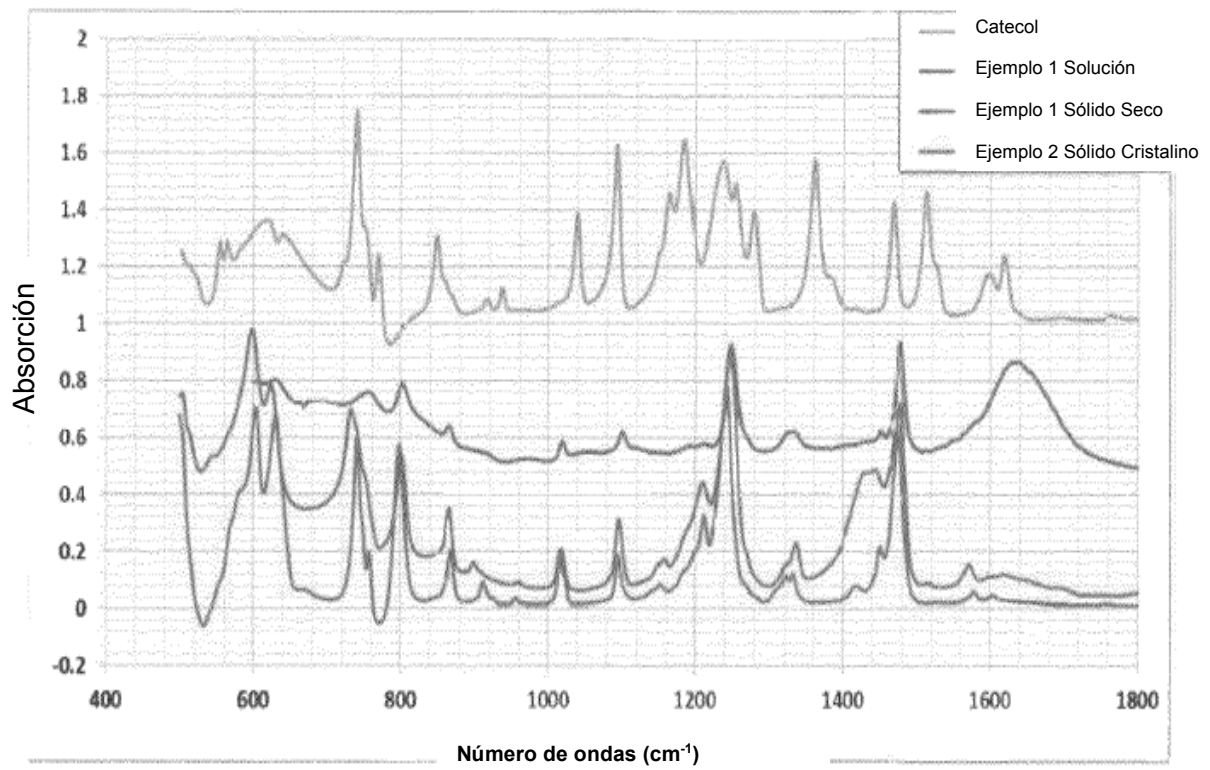


Fig. 1