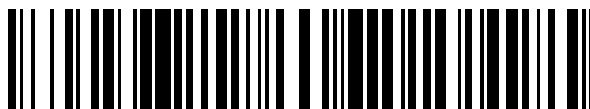


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 599**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2016** **PCT/EP2016/063943**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016** **WO16202950**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2016** **E 16730811 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019** **EP 3311438**

54 Título: **Batería de flujo rédox de alta potencia basada en la pareja rédox CRIII/CRVI y su regeneración mediada**

30 Prioridad:

16.06.2015 EP 15020098

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2020

73 Titular/es:

CHROME PLATED POWER LLC (100.0%)
3422 Old Capitol Trail PMB 566
Wilmington, DE 19808, US

72 Inventor/es:

FINKELSTEIN, DAVID ALAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 763 599 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 rédox de alta potencia basada en la pareja rédox CRIII/CRVI y su regeneración mediada

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 La invención describe sistemas novedosos de baterías de flujo rédox, que son celdas electroquímicas utilizadas para el almacenamiento de electricidad.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Las baterías de flujo rédox (RFB) son celdas de combustible secundarias (recargables) e híbridos de celdas de combustible de batería (Figura 1). A diferencia de las baterías tradicionales, Las RFB desacoplan la energía y la potencia del sistema, y así como una celda de combustible tienen una energía total del sistema que escala con el tamaño de los tanques de almacenamiento de material electroactivo y una potencia del sistema que escala con el tamaño del reactor electroquímico. Este rasgo las hace ideales para almacenar grandes cantidades de electricidad a bajo coste, dado que el material electroactivo adicional suele ser mucho menos caro que un reactor más grande. Por este motivo, las RFB se usan actualmente y están desarrollándose adicionalmente como dispositivos de
- 15 almacenamiento de electricidad masivos a nivel de red (J. Power Sources 2006, 160, 716-732). Esto es especialmente valioso para las fuentes de energía renovables intermitentes, que, para estabilizar su salida a las redes eléctricas actuales, requieren una fuente de electricidad de respaldo cuando el recurso dado (eólico, solar) deja de estar disponible temporalmente.

- 20 Se han desarrollado muchas químicas de RFB, sin embargo, usan universalmente oxidantes que se someten a 1 o 2 reducciones de e^- ($n = 1$ o 2) y/o tienen una solubilidad baja a moderada ($C_{\text{máx}}$), limitando en gran medida (1) sus densidades de energía volumétrica y (2) sus densidades de potencia. Esto se aplica a VO_2^+ , Ce^{4+} , Fe^{3+} ($1e^-$), Br_2 ($2e^-$) y O_2 ($4e^-$), los oxidantes en todo vanadio, Zn/Ce^{4+} , $\text{Cr}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, H_2/Br_2 y H_2/O_2 RFB, respectivamente. Mientras que O_2 y Br_2 tienen n alto, sus valores para $C_{\text{máx}}$ son mucho más pequeños que los de las otras especies ($0,001$ y $0,2$ M vs > 1 M). Las menores densidades de energía y potencia asociadas a las RFB dan como resultado tamaños de batería muy grandes en relación con las tecnologías de la competencia, tales como baterías de plomo-ácido y de iones Li. El gran tamaño de tales baterías contribuye a instalaciones no deseadas, costes operacionales y de materiales, así como restricciones en la ubicación de la batería.

- 30 Por lo tanto, existe la necesidad de oxidantes de energía y densidad de potencia significativamente más altas. Mientras que otros oxidantes múltiples tienen mayor n y $C_{\text{máx}}$, tales como el permanganato (MnO_4^- , $n = 5$, $C_{\text{máx}} = 7,3$ M), las reacciones multi- e^- por su propia naturaleza tienden a ser irreversibles y, por lo tanto, inadecuadas para las RFB. Muchas de estas reacciones siguen mecanismos intrincados y dan como resultado la precipitación o el envenenamiento en el cátodo, disminuyendo la corriente y la potencia de salida rápidamente con el tiempo. Un sistema oxidante reversible con alto n y $C_{\text{máx}}$ y una reacción sin incrustaciones es desconocida en el campo.

- 35 El oxidante $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es atractivo para su uso en RFB ya que sus parámetros de densidad de energía ($n = 6$, $C_{\text{máx}} = 7,1$) son similares a aquellos de MnO_4^- . Adicionalmente, el coeficiente de difusión de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es significativamente mayor que el de VO_2^+ o Ce^{4+} ($0,96$ frente a $0,25$ y $0,36 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), dando como resultado un transporte de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ más rápido y correspondientemente densidad de potencia más alta. Estos rasgos impresionantes de alta densidad de energía y potencia llevaron a los investigadores a desarrollar celdas de $\text{Zn}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ primarias (no recargables) de 1841 a 1859, después de lo cual se convirtieron en una fuente de energía convencional para telégrafos.

- 40 Las RFB basadas en la reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} se han propuesto, por ejemplo, en el documento FR2431196, pero tales sistemas de hecho son demasiado ineficientes para su uso práctico. Estas RFB regeneran $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxidando Cr^{3+} en múltiples catalizadores de electrodos de estado sólido, todos los cuales oxidan Cr^{3+} a potenciales tan altos que dan como resultado el codesprendimiento de O_2 . Tales catalizadores incluyen metales del grupo Pt, óxidos metálicos pobres (por ejemplo, PbO_2) y materiales de carbono conductores. El alto potencial para la oxidación de Cr^{3+} provoca tanto la pérdida significativa de voltaje al calor como la pérdida significativa de corriente al desprendimiento de O_2 en lugar de la regeneración de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, dando como resultado un sistema con eficiencia de recarga baja a negativa. Por este motivo, el uso de estos catalizadores de estado sólido para oxidar Cr^{3+} se limita exclusivamente al uso industrial que consume energía (en lugar de almacenar energía) para regenerar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en soluciones de cromado gastado. De hecho, las RFB propuestas previamente que usan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ son tan ineficaces que no se analizan en las revisiones modernas de RFB o se analizan solo en el contexto de su pobre funcionalidad. Un procedimiento energéticamente eficiente para regenerar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ no se ha ideado en los 175 años desde que se inventaron las celdas primarias de $\text{Zn}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por primera vez, a pesar de los esfuerzos significativos en los últimos 67 años. La imposibilidad de eficiencia energética de oxidación $6 e^-$ de 2 Cr^{3+} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ actualmente está tan ampliamente aceptada que los investigadores modernos de baterías de flujo han ideado complejos Cr de baja solubilidad que se someten a oxidaciones secuenciales de $1 e^-$, dando como resultado un compromiso significativo tanto de la densidad de energía como del voltaje disponible de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

La presente invención toma un oxidante de alta energía conocida, alta potencia, reducido (descargado)

irreversiblemente, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y permite su uso reversible en RFB. El producto de reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , no puede oxidarse fácilmente (es decir, recargarse) heterogéneamente en catalizadores de electrodos conocidos. Por lo tanto, las baterías anteriores que usan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sirvieron solo como celdas primarias (no recargables). En la presente invención, la reacción irreversible de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se supera empleando un mediador de electrones electroquímicamente reversible que se oxida heterogéneamente por el cátodo (durante la recarga) y que oxida de manera homogénea Cr^{3+} de vuelta a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, completando el ciclo de recarga usando un mecanismo EC_{cat} .

Los mediadores de electrones se han descrito en la técnica anterior, por ejemplo, en el documento WO 2013/131838, que usa el mediador Ce^{4+} de 1 e⁻ para transportar e⁻ de ida y vuelta entre un lecho catalítico (consúltese. Resumen y párrafos [0008], [0009]). Sin embargo, La solución presentada en el documento WO 2013/131838 requiere específicamente un catalizador además de Ce^{4+} para realizar una oxidación de 4 e⁻ de H_2O o una oxidación de otros compuestos.

Adicionalmente, se demuestra en el presente documento que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ puede reducirse (descargarse) de manera constante durante largos períodos de tiempo sin reacciones secundarias indeseables. En contraste, la reducción de MnO_4^- , un oxidante con una energía y densidad de potencia similares, da como resultado una precipitación rápida de MnO_2 , dando como resultado, entre otras cosas, el ensuciamiento de electrodos.

Sumario de la invención

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una batería recargable de flujo rédox (RFB) que comprende una celda electroquímica que comprende al menos un electrodo positivo en una media celda positiva y un electrodo negativo en una media celda negativa, una membrana conductora de iones entre las dos medias celdas, en la que la membrana está diseñada para anolito y catolito de doble ácido o diseñada para un catolito ácido y un anolito alcalino; al menos dos tanques de almacenamiento para catolitos y anolitos, una o más bombas para hacer circular el catolito y el anolito almacenados a través de las medias celdas catódicas y anódicas, respectivamente, y al menos un anolito y al menos un catolito;

en la que

el anolito comprende al menos un combustible capaz de oxidación reversible, al menos un electrolito para conductividad y al menos un disolvente; y

el catolito comprende la pareja rédox $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$, al menos un electrolito para conductividad, al menos un disolvente y al menos un mediador electrónico electroquímicamente reversible; y además

en la que

dicho mediador de electrones es capaz de oxidar homogéneamente Cr^{III} a Cr^{VI} usando un mecanismo EC_{cat} en solución.

En otro aspecto, la presente invención también se refiere al uso de la batería de flujo rédox como se describe en el presente documento para almacenar energía eléctrica para el almacenamiento de energía a nivel de red, almacenamiento de energía para propietarios de viviendas, lugares remotos, reafirmación o nivelación de carga del sitio de generación de electricidad renovable intermitente, preferentemente parques eólicos y solares, microhidroeléctrica, energía geotérmica, potencia de las mareas, arbitraje energético, electrónica portátil y/o personal, vehículos eléctricos tales como barcos, submarinos, aviones, vehículos submarinos no tripulados (UUV) o vehículos aéreos no tripulados (UAV), equipo de electrónica militar, satélites y otras naves espaciales tripuladas o no tripuladas, u otras aplicaciones en las que pueden emplearse RFB recargables.

Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para almacenar energía eléctrica que comprende:

a) hacer circular un electrolito a través de una media celda positiva en la batería de flujo rédox como se describe en el presente documento,

b) suministrar una fuente de corriente al electrodo positivo de dicha batería de flujo rédox,

c) usar un mediador de electrones electroquímicamente reversible que se oxida heterogéneamente por el cátodo para oxidar homogéneamente Cr^{III} a Cr^{VI} sin agua oxidándose concurrentemente.

Breve descripción de las figuras

FIGURA 1: Ilustración esquemática de una batería de flujo rédox que comprende (1) tanque de almacenamiento de anolito; (2) tanque de almacenamiento de catolito; (3) cámara de anolito; (4) cámara de catolito; (5) ánodo; (6) cátodo; (7) membrana conductora de iones selectivamente permeable; (8) bomba para anolito; y (9) bomba para catolito.

FIGURA 2: Voltametría RDE de 100 mM VO_2^+ (puntos discontinuos), Ce^{4+} (discontinuo) y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (sólido), en Au en H_2SO_4 0,5 M a 1000 rpm, 50 mV/s.

FIGURA 3: Capacidad volumétrica de soluciones saturadas de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (7,1 M), Ce^{4+} (2,5 M) y VO_2^+ (3 M).

FIGURA 4: Tabla de potenciales de media onda ($E_{1/2}$) de diversos catalizadores $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, tomada de una voltametría

RDE de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 5 mM en H_2SO_4 0,5 M a 3000 rpm, 50 mV/s.

FIGURA 5: Voltametría cíclica (CV) de (1) una solución mixta de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 5 mM y Ce^{4+} 5 mM (sólido) y (2) una solución de una sola especie de 5 mM Ce^{4+} (puntos discontinuos) ambos en Au en H_2SO_4 0,5 M a 50 mV/s.

FIGURA 6: Voltametría cíclica (CV) de (1) una solución mixta de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 5 mM y Ce^{4+} 5 mM (sólido); (2) Ce^{4+} 5 mM (guion punto); (3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 5 mM (punteado); (4) solo electrolito (guion doble punteado); y (5) corriente esperada de una solución mixta de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 5 mM y Ce^{4+} 5 mM al factorizar en una corrección de fondo para Au (discontinua), todo en Au en H_2SO_4 0,5 M a 50 mV/s.

FIGURA 7: Voltametría RDE de una solución mixta de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 2,5 mM y Ce^{4+} 2,5 mM mostrando (1) corriente original (sólido con triángulo); (2) corriente después de una descarga de 2,5 C (discontinua); y (3) corriente después de una recarga de 2,5 C (sólido con círculo), todo en Au en H_2SO_4 0,5 M a 250 rpm, 50 mV/s.

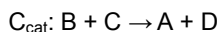
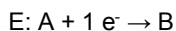
FIGURA 8A: Cronocoulometría durante la descarga de (1) Ce^{4+} 2,5 mM (discontinuo) y (2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 2,5 mM y Ce^{4+} 2,5 mM (sólido), ambos en Au en H_2SO_4 0,5 M a 4000 rpm.

FIGURA 8B: Cronocoulometría durante la recarga de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 2,5 mM y Ce^{4+} 2,5 mM en Au en H_2SO_4 0,5 M a 4000 rpm. Recuadro: Cronocoulometría comparativa durante la recarga de (1) Ce^{4+} 2,5 mM (discontinuo) y (2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 2,5 mM y Ce^{4+} 2,5 mM (sólido), ambos en Au en H_2SO_4 0,5 M a 4000 rpm.

FIGURA 9: Voltametría RDE de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 5 mM que muestra los escaneos anódicos (sólido) y catódicos (discontinuo) en Au en H_2SO_4 0,5 M a 1000 rpm, 50 mV/s.

Descripción detallada

Un "mecanismo EC_{cat} " (también denotado como EC^{I} en Bard y Faulkner en "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", 2ª Ed. 2001) se describe de la siguiente manera general: consiste en una etapa electroquímica (en lo sucesivo E) en la que una especie A dada se convierte en la especie B. Esto es seguido por una etapa química-catalítica posterior (en adelante C_{cat}) entre las especies B y C, que regenera la especie A a partir de B y produce un subproducto D a partir de C. La regeneración de A representa un procedimiento catalítico que produce un aumento aparente en la concentración de A cerca de la superficie del electrodo, generando una corriente electroquímica más alta de lo esperado para la reducción de A a B:



Ya que A regenerado debe permanecer en la superficie del electrodo para detectarse, se detectan altas corrientes en (1) períodos de tiempo más cortos entre el consumo y la regeneración de A y (2) caudales de solución disminuidos a través del electrodo, que disminuyen el tiempo de transporte y la velocidad de transporte para que A salga de la superficie del electrodo.

El "potencial electroquímico" observado o simplemente "potencial", E, de una especie redox soluble dada (por ejemplo, Ce^{4+}) que participa en una reducción reversible simplista (por ejemplo, $\text{Ce}^{4+} + 1 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$) se define por la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$$

en la que C_{ox} y C_{red} son las concentraciones respectivas de las formas oxidadas y reducidas de las especies redox dadas (por ejemplo, Ce^{4+} y Ce^{3+}), n es el número de e^- implicados en la conversión de la forma oxidada a la reducida de las especies redox dadas, R es la constante de gases universal, T es la temperatura y F es la constante de Faraday. El término E^0 es el potencial convencional de las especies redox, que es el potencial observado (E) cuando $C_{\text{ox}} = C_{\text{red}}$. En el contexto de la invención, la ecuación de Nernst implica que el potencial de una especie redox reversible dada varía de su E^0 dependiendo de la proporción de la forma oxidada a reducida presente en la solución. De esta manera una relación de Ce^{4+} a Ce^{3+} de 99 a 1 desplaza la E de Ce^{4+} positiva por 0,120 V y una relación de 99,96 a 0,04 desplaza E positiva por 0,200 V.

Un "electrodo de disco giratorio", RDE, se usa en la voltametría RDE para lograr el flujo laminar a través de la superficie de un electrodo. Cuando se usan RDE planos, como en los resultados presentados en el presente documento, la voltametría RDE permite la evaluación directa de una multitud de parámetros fundamentales de un combustible u oxidante dado para su uso en RFB. Debido a que la voltametría RDE evalúa parámetros fundamentales, en lugar del rendimiento de una celda de combustible o de RFB dadas, los resultados voltamétricos de RDE son universalmente comparables en todos los sistemas posibles.

El "transporte masivo de corriente limitada", i_L , de una reacción electroquímica en voltametría RDE es la corriente máxima obtenible a una velocidad de rotación RDE dada. Ya que el i_L es una función del transporte en estado estacionario que se origina del flujo laminar a través del RDE, el i_L es independiente del potencial y aparece como una

línea horizontal en un voltamograma RDE.

El potencial de media onda, $E_{1/2}$, de una reacción electroquímica dada en la voltametría RDE es el potencial en el que se logra 1/2 del i_L . Una medida razonablemente precisa de $E_{1/2}$ debe realizarse a una densidad de corriente bastante baja; a alta densidad de corriente en cristalería analítica, la resistencia a la solución distorsiona el voltamograma RDE con una línea diagonal que desplaza significativamente el $E_{1/2}$. Para lograr baja densidad de corriente para un oxidante de alto n tales como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, debe usarse una concentración baja (1 a 10 mM) y una velocidad de rotación baja a moderada (50 a 3000 rpm). En el contexto de la invención, el $E_{1/2}$ es útil como una evaluación de primer orden del potencial operativo de un electrodo dado y, por lo tanto, del voltaje operativo de una RFB.

Los términos "NHE" y "Ag/AgCl" se refieren a dos tipos convencionales de electrodos de referencia utilizados para medir el E de un electrodo, donde NHE es el Electrodo de Hidrógeno Normal (por sus siglas en inglés) y Ag/AgCl es el electrodo de plata/cloruro de plata, y un $E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{NHE}} - 0,197 \text{ V}$ dado. A menos que se indique lo contrario, todos los potenciales no referenciados en esta sección se muestran como V frente a Ag/AgCl, no V frente a NHE.

La expresión tanque de almacenamiento se refiere a recipientes en los que pueden almacenarse uno o más líquidos y/o gases. Los líquidos y/o gases pueden estar separados entre sí por un deflector u otras paredes divisorias adecuadas.

"Alquilo" se refiere a un radical de cadena de hidrocarburo lineal o ramificada que consiste únicamente en átomos de carbono e hidrógeno, que no contiene insaturación, que tiene de uno a diez átomos de carbono (por ejemplo, alquilo (C1-10) o alquilo C1-10). Cada vez que aparece en el presente documento, un intervalo numérico tal como "1 a 10" se refiere a cada número entero en el intervalo dado, por ejemplo, "1 a 10 átomos de carbono" significa que el grupo alquilo puede consistir en 1 átomo de carbono, 2 átomos de carbono, 3 átomos de carbono, etc., hasta e incluyendo 10 átomos de carbono, aunque la definición también pretende abarcar la aparición del término "alquilo" en el que no se designa específicamente ningún intervalo numérico. Los grupos alquilo habituales incluyen, pero de ninguna manera se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, isobutilo, butilo terciario, pentilo, isopentilo, neopentilo, hexilo, septilo, octilo, nonilo y decilo. El resto alquilo puede estar unido al resto de la molécula a través de un enlace sencillo, tales como, por ejemplo, metilo (Me), etilo (Et), n-propilo (Pr), 1-metiletilo (iso-propilo), n-butilo, n-pentilo, 1,1-dimetiletilo (t-butilo) y 3-metilhexilo. A menos que se indique específicamente lo contrario en la memoria descriptiva, un grupo alquilo está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que son independientemente alquilo, arilo, heteroarilo, hidroxi, halo, ciano, trifluorometilo, trifluorometoxi, nitro, trimetilsilano, -OR^a, -SR^a, -OC(O)-R^a, -N(R^a)₂, -C(O)R^a, -C(O)OR^a, -OC(O)N(R^a)₂, -C(O)N(R^a)₂, -N(R^a)C(O)OR^a, -N(R^a)C(O)R^a, -N(R^a)C(O)N(R^a)₂, N(R^a)C(NR^a)N(R^a)₂, -N(R^a)S(O)_tR^a (en el que t es 1 o 2), -S(O)_tOR^a (en el que t es 1 o 2), -S(O)_tN(R^a)₂ (en el que t es 1 o 2), o PO₃(R^a)₂ en el que cada R^a es independientemente hidrógeno, alquilo, fluoroalquilo, arilo o heteroarilo.

El término "alcoxi" se refiere al grupo -O-alquilo, incluyendo de 1 a 8 átomos de carbono de una configuración recta, ramificada, cíclica y combinaciones de las mismas (por ejemplo, como se describe anteriormente para alquilo) unidas a la estructura parental a través de un oxígeno. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, ciclopropiloxi y ciclohexiloxi. "Alcoxi inferior" se refiere a grupos alcoxi que contienen de uno a seis carbonos.

La expresión "alcoxi sustituido" se refiere a alcoxi en el que el constituyente alquilo está sustituido (es decir, -O- (alquilo sustituido)). A menos que se indique específicamente lo contrario en la memoria descriptiva, el resto alquilo de un grupo alcoxi está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que independientemente son: alquilo, heteroalquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, arilalquilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, hidroxi, halo, ciano, trifluorometilo, trifluorometoxi, nitro, trimetilsilano, -OR^a, -SR^a, -OC(O)-R^a, -N(R^a)₂, -C(O)R^a, -C(O)OR^a, -OC(O)N(R^a)₂, -C(O)N(R^a)₂, -N(R^a)C(O)OR^a, -N(R^a)C(O)R^a, -N(R^a)C(O)N(R^a)₂, N(R^a)C(NR^a)N(R^a)₂, -N(R^a)S(O)_tR^a (en el que t es 1 o 2), -S(O)_tOR^a (en el que t es 1 o 2), -S(O)_tN(R^a)₂ (en el que t es 1 o 2) o PO₃(R^a)₂ en los que cada R^a es independientemente hidrógeno, fluoro, alquilo, fluoroalquilo, arilo o heteroarilo.

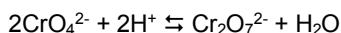
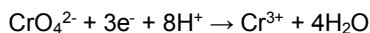
El término "alcoxycarbonilo" se refiere a un grupo de fórmula (alcoxi)(C=O)- unido a través del carbono carbonilo en el que el grupo alcoxi tiene el número indicado de átomos de carbono. De esta manera un grupo alcoxycarbonilo (C₁₋₆) es un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono unidos a través de su oxígeno a un enlazador de carbonilo. "Alcoxycarbonilo inferior" se refiere a un grupo alcoxycarbonilo en el que el grupo alcoxilo es un grupo alcoxilo inferior.

El término "carboxi" se refiere a un radical -(C=O)OH.

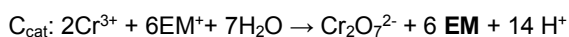
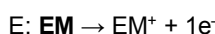
El término "aromático" o "arilo" o "Ar" se refiere a un radical aromático con seis a diez átomos en el anillo (por ejemplo, aromático C₆-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀) que tiene al menos un anillo que tiene un sistema de electrones pi conjugado que es carbocíclico (por ejemplo, fenilo, fluorenilo y naftilo). Los radicales bivalentes formados a partir de derivados de benceno sustituidos y que tienen las valencias libres en los átomos del anillo se denominan radicales fenileno sustituidos. Los radicales bivalentes derivados de radicales hidrocarburo policíclicos univalentes cuyos nombres terminan en "-ilo" mediante la retirada de un átomo de hidrógeno del átomo de carbono con la valencia libre se nombran añadiendo "-ideno" al nombre del radical univalente correspondiente, por ejemplo, un grupo naftilo con dos puntos de unión se denomina naftilideno. Cada vez que aparece en el presente documento, un intervalo inumérico tal como "6 a

- 10" se refiere a cada número entero en el intervalo dado; por ejemplo, "6 a 10 átomos en el anillo" significa que el grupo arilo puede consistir en 6 átomos en el anillo, 7 átomos en el anillo, etc., hasta e incluyendo 10 átomos en el anillo. El término incluye grupos monocíclicos o policíclicos de anillo condensado (es decir, anillos que comparten pares adyacentes de átomos de anillo). A menos que se indique específicamente lo contrario en la memoria descriptiva, un resto arilo está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que son independientemente fluoro, alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, hidroxi, halo, ciano, trifluorometilo, trifluorometoxi, $-\text{OR}^a$, $-\text{SR}^a$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^a$, $-\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^a$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^a$, $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{O})\text{OR}^a$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{O})\text{R}^a$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^a)_2$, $\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{NR}^a)\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{S}(\text{O})_t\text{R}^a$ (en el que t es 1 o 2), $-\text{S}(\text{O})_t\text{OR}^a$ (en el que t es 1 o 2), $-\text{S}(\text{O})_t\text{N}(\text{R}^a)_2$ (en el que t es 1 o 2) o $\text{PO}_3(\text{R}^a)_2$ en los que cada R^a es independientemente fluoro, hidrógeno, alquilo, fluoroalquilo, arilo o heteroarilo.
- El término "fluoroalquilo" se refiere a un radical alquilo, como se define anteriormente, que está sustituido con uno o más radicales fluoro, como se define anteriormente, por ejemplo, trifluorometilo, difluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 1-fluorometil-2-fluoroetilo, y similares. La parte de alquilo del radical fluoroalquilo puede estar opcionalmente sustituida como se ha definido anteriormente para un grupo alquilo.
- El término "fluoroalcoxi" se refiere a un radical alcoxi, como se define anteriormente, que está sustituido con uno o más radicales fluoro, como se define anteriormente, por ejemplo, trifluorometoxi, difluorometoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 1-fluorometil-2-fluoroetoxi y similares. La parte de alquilo del radical fluoroalcoxi puede estar opcionalmente sustituida como se ha definido anteriormente para un grupo alquilo.
- El término "fluoroarilo" se refiere a un radical arilo o heteroarilo, como se define anteriormente, que está sustituido con uno o más radicales fluoro, como se define anteriormente, por ejemplo, pentafluorobenceno, trifluorobenceno, difluorobenceno, trifluoro-1,10-fenantrolina, pentafluoro-2,2'-bipiridina y similares.
- El término "heteroalquilo" incluye radicales alquilo opcionalmente sustituidos y que tienen uno o más átomos de cadena esquelética seleccionados de un átomo distinto de carbono, por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo o combinaciones de los mismos. Puede darse un intervalo numérico, por ejemplo, heteroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ que se refiere a la longitud total de la cadena, que en este ejemplo tiene 4 átomos de largo. Un grupo heteroalquilo puede estar sustituido con uno o más sustituyentes que independientemente son: alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, hidroxi, halo, ciano, nitro, oxo, tioxo, trimetilsilanilo, $-\text{OR}^a$, $-\text{SR}^a$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^a$, $-\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^a$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^a$, $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{O})\text{OR}^a$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{O})\text{R}^a$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^a)_2$, $\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{NR}^a)\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{S}(\text{O})_t\text{R}^a$ (en el que t es 1 o 2), $-\text{S}(\text{O})_t\text{OR}^a$ (en el que t es 1 o 2), $-\text{S}(\text{O})_t\text{N}(\text{R}^a)_2$ (en el que t es 1 o 2) o $\text{PO}_3(\text{R}^a)_2$ en el que cada R^a es independientemente fluoro, hidrógeno, alquilo, fluoroalquilo, arilo o heteroarilo.
- "Heteroarilo" o "heteroaromático" o "HetAr" se refiere a un radical aromático de 5 a 18 miembros (por ejemplo, heteroarilo $\text{C}_5\text{-C}_{13}$) que incluye uno o más heteroátomos de anillo seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, y que puede ser un sistema de anillo monocíclico, bicíclico, tricíclico o tetracíclico. Cada vez que aparece en el presente documento, un intervalo numérico tal como "5 a 18" se refiere a cada número entero en el intervalo dado, por ejemplo, "5 a 18 átomos en el anillo" significa que el grupo heteroarilo puede consistir en 5 átomos en el anillo, 6 átomos en el anillo, etc., hasta e incluyendo 18 átomos en el anillo. Los radicales bivalentes derivados de radicales heteroarilo univalentes cuyos nombres terminan en "-ilo" mediante la retirada de un átomo de hidrógeno del átomo con la valencia libre se nombran añadiendo "-ideno" al nombre del radical univalente correspondiente, por ejemplo, un grupo piridilo con dos puntos de unión es un piridilideno. Un resto "heteroaromático" o "heteroarilo" que contiene N se refiere a un grupo aromático en el que al menos uno de los átomos esqueléticos del anillo es un átomo de nitrógeno. El grupo heteroarilo policíclico puede estar condensado o no condensado. El heteroátomo o heteroátomos en el radical heteroarilo están opcionalmente oxidados. Uno o más átomos de nitrógeno, si están presentes, están opcionalmente cuaternizados. El heteroarilo puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo del anillo o anillos. A menos que se indique específicamente lo contrario en la memoria descriptiva, un resto heteroarilo está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que son independientemente: alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, hidroxi, halo, ciano, nitro, oxo, tioxo, trimetilsilanilo, $-\text{OR}^a$, $-\text{SR}^a$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^a$, $-\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^a$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^a$, $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{O})\text{OR}^a$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{O})\text{R}^a$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^a)_2$, $\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{NR}^a)\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{S}(\text{O})_t\text{R}^a$ (en el que t es 1 o 2), $-\text{S}(\text{O})_t\text{OR}^a$ (en el que t es 1 o 2), $-\text{S}(\text{O})_t\text{N}(\text{R}^a)_2$ (en el que t es 1 o 2) o $\text{PO}_3(\text{R}^a)_2$ en el que cada R^a es independientemente fluoro, hidrógeno, alquilo, fluoroalquilo, arilo o heteroarilo.
- Los parámetros superiores de densidad de energía de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ lo convierten en un oxidante ideal para su uso en RFB de alta energía, de alta potencia. La densidad actual de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es 14 y 10 veces mayor que la de VO_2^+ o Ce^{4+} , respectivamente, para soluciones equimolares (consúltese la Figura 2), mientras que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ tiene una capacidad volumétrica 14 y 17 veces mayor que VO_2^+ o Ce^{4+} al comparar soluciones saturadas (consúltese la Figura 3). Mientras que la sal de sodio de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, tiene mayor solubilidad que cualquiera de estos dos oxidantes (7,1 frente a 3,0 y 2,5 M, respectivamente), la mayor parte de la mejora en la capacidad volumétrica se debe a la reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de 6 e⁻, que es irreversible en todos los catalizadores catódicos estudiados por el inventor (carbono vidrioso, Au, Ag, Pt, Pd, Ni, Figura 4) y estudiado en la técnica anterior tal como DE914264 o FR7917793 (metales del grupo Pt (véase también Ahmed y col., "Electrochemical chromic acid regeneration process with fuel-cell electrode assistance. Part I: Removal of contaminants". J. Appl. Electrochem. 2001, 31 (12), 1381-1387), óxidos metálicos pobres y otros materiales de carbono):
- $$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$

En soluciones acuosas, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ existe en equilibrio con cromato, CrO_4^{2-} , que puede someterse a una reducción de 3e^- y forma una sal de sodio, Na_2CrO_4 , con baja solubilidad (5,4 M). Mientras que CrO_4^{2-} tiene menor energía y densidad de potencia que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, las soluciones fuertemente ácidas y con mayor $[\text{Cr}]$ en general favorecen mucho la especiación $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Por lo tanto, las condiciones de alta concentración de oxidantes y electrolitos, que son ideales para RFB, también favorecen el predominio de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



Mientras $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ representa un camino hacia las RFB con mejoras de orden de magnitud en energía y densidades de potencia, la clave para su implementación exitosa es idear un procedimiento para regenerar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a partir de Cr^{3+} durante la recarga de RFB. La presente invención propone lograr esto de manera homogénea a través de un mediador de electrones (EM), que sufre oxidación electroquímicamente reversible por reacción heterogénea en un cátodo. La serie resultante de reacciones seguiría a un mecanismo de EC_{cat} , en las que EM se regenera continuamente durante su oxidación hasta que Cr^{3+} esté completamente recargado a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

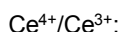


Usando una descarga de 6e^- y una recarga de 1e^- debería dar como resultado propiedades de carga asimétrica para $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Sin embargo, la corriente de recarga esperada será significativamente mayor que para el 1e^- EM por sí mismo, ya que el mecanismo de EC_{cat} repondrá rápidamente EM en la superficie del electrodo a velocidades de flujo de catolito más bajas.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención es una batería recargable de flujo redox que comprende una celda electroquímica que comprende al menos un electrodo positivo en una media celda positiva y un electrodo negativo en una media celda negativa, una membrana conductora de iones entre las dos medias celdas, en la que la membrana está diseñada para anolito y catolito de doble ácido o diseñada para una solución catódica ácida y una solución anódica alcalina; uno o más tanques de almacenamiento, para catolito y anolito, una o más bombas para hacer circular el catolito y el anolito almacenados a través de las medias celdas catódicas y anódicas, respectivamente, y al menos un anolito y al menos un catolito. El anolito comprende al menos un combustible capaz de oxidación reversible, al menos un electrolito para conductividad y al menos un disolvente. El catolito comprende la pareja redox $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$, al menos un electrolito para conductividad, al menos un disolvente y al menos un mediador electrónico electroquímicamente reversible. Dicho mediador de electrones es capaz de oxidar homogéneamente Cr^{III} a Cr^{VI} usando un mecanismo EC_{cat} en solución.

En una realización, el mediador de electrones de la batería de flujo redox como se describe en el presente documento tiene un potencial de electrodo convencional (E^0) de +0,980 a +1,800 V. Preferentemente, el potencial de electrodo convencional (E^0) del mediador de electrones es de + 1,100 a + 1,400V o de +1,200 a 1,350V.

En algunas realizaciones, el mediador electrónico de la batería de flujo redox como se describe en el presente documento, se selecciona del grupo que consiste en



$\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, en el que *bipy* es 2,2'-dipiridina y/o 2,2'-dipiridina sustituida con uno o más sustituyentes elegidos del grupo que consiste en fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, en los que X es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , $-\text{OR}^1$, fluoroalquilo o $-\text{NR}^2\text{R}^3$, en los que R^0 , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , perfluoroalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi o ciano, en los que la 2,2'-dipiridina opcionalmente sustituida tiene un potencial de reducción más positivo que $E^0 = +1,24\text{ V}$ frente a NHE, preferentemente la 2,2'-dipiridina está sustituida con uno o más sustituyentes fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, más preferentemente la 2,2'-dipiridina está sustituida con uno o más sustituyentes fluoro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi y/o fluoroarilo, lo más preferentemente, la 2,2'-dipiridina está sustituida con 8 sustituyentes fluoro;

$\text{Ru}(\text{phen})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$, en el que *phen* es 1,10-fenantrolina y/o 1,10-fenantrolina sustituida con uno o más sustituyentes elegidos del grupo que consiste en fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, en los que X es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , $-\text{OR}^1$, fluoroalquilo o $-\text{NR}^2\text{R}^3$, en los que R^0 , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , perfluoroalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi o ciano, en los que la 1,10-fenantrolina opcionalmente sustituida tiene un potencial de reducción más positivo que $E^0 = +1,20\text{ V}$ frente a NHE, preferentemente la 1,10-fenantrolina está sustituida con uno o más sustituyentes fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, más preferentemente la 1,10-fenantrolina está

sustituida con uno o más sustituyentes fluoro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi y/o fluoroarilo, lo más preferentemente, 1,10-fenantrolina está sustituida con 8 sustituyentes fluoro;

$\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$; en el que *phen* es 1,10-fenantrolina y/o 1,10-fenantrolina sustituida con uno o más sustituyentes elegidos del grupo que consiste en fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, en los que X es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , $-\text{OR}^1$, fluoroalquilo o $-\text{NR}^2\text{R}^3$, en los que R^0 , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , perfluoroalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi o ciano, en los que la 1,10-fenantrolina opcionalmente sustituida tiene un potencial de reducción más positivo que $E^0 = +1,15$ V frente a NHE, preferentemente la 1,10-fenantrolina está sustituida con uno o más sustituyentes fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, más preferentemente la 1,10-fenantrolina está sustituida con uno o más fluoro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi y/o fluoroarilo, lo más preferentemente, 1,10-fenantrolina está sustituida con 8 sustituyentes fluoro;

$\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$; en el que *bipy* es 2,2'-dipiridina y/o 2,2'-dipiridina sustituida con uno o más sustituyentes elegidos del grupo que consiste en fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, en los que X es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , $-\text{OR}^1$, fluoroalquilo o $-\text{NR}^2\text{R}^3$, en los que R^0 , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , perfluoroalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi o ciano, en los que la 2,2'-dipiridina opcionalmente sustituida tiene un potencial de reducción más positivo que $E^0 = +1,03$ V frente a NHE, preferentemente la 2,2'-dipiridina está sustituida con uno o más sustituyentes fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, más preferentemente la 2,2'-dipiridina está sustituida con uno o más sustituyentes fluoro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi y/o fluoroarilo, lo más preferentemente, la 2,2'-dipiridina está sustituida con 8 sustituyentes fluoro;

$\text{Fe}(\text{PR}_3)_3^{3+}/\text{Fe}(\text{PR}_3)_3^{2+}$, en la que R se elige del grupo que consiste en fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, en los que X es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , $-\text{OR}^1$, fluoroalquilo o $-\text{NR}^2\text{R}^3$, en los que R^0 , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , fluoroalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, ciano, preferentemente R es pentafluorobenceno;

$\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PR})_{5-x}^{3+}/\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PR})_{5-x}^{2+}$, en la que x es 1 a 4 y en la que R se elige del grupo que consiste en fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, en los que X es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , $-\text{OR}^1$, fluoroalquilo o $-\text{NR}^2\text{R}^3$, en los que R^0 , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , fluoroalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, ciano, preferentemente R es pentafluorobenceno;

$\text{Fe}(\text{CO})_x^{3+}/\text{Fe}(\text{CO})_x^{2+}$, en la que x es 1 a 4;

$\text{Cr}(\eta^6-\text{C}_6\text{R}_x\text{H}_{6-x})_2$, en la que R es sulfonato ($-\text{SO}_3$) y x es de 0 a 6;

$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OC}_6\text{R}_x\text{H}_{5-x})_3)_2$, en la que R es sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) y x = 0 a 5; $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OCH}_2\text{R})_3)_2$, en la que R es sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) o hidroxilo ($-\text{OH}$) y mezclas de los mismos.

En una determinada realización, el catolito de la batería de flujo rédox como se describe en el presente documento es un líquido que comprende al menos un mediador de electrones electroquímicamente reversible, un electrolito para conductividad y control de pH, incluyendo un ácido fuerte con un pK_a de 2 o menos, preferentemente HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 , o mezclas de los mismos, o simplemente un electrolito para conductividad, preferentemente MClO_4 , MNO_3 , M_2SO_4 , MF, MCl, MBr o MI, en el que M = Li, Na o K, tetra-n-butilamonio X, en el que X = F, Cl, Br, I o hexafluorofosfato; y un disolvente, seleccionado del grupo que consiste en agua o un disolvente no acuoso, tales como acetonitrilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, éter, diglima, tetrahidrofurano, glicerol y mezclas de los mismos.

En una realización, el anolito de la batería de flujo rédox como se describe en el presente documento es un líquido que comprende una solución de un combustible capaz de oxidación reversible; un electrolito para conductividad y control de pH, incluyendo un ácido fuerte con un pK_a de 2 o menos, preferentemente HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 , o mezclas de los mismos, o simplemente un electrolito para conductividad, preferentemente MClO_4 , MNO_3 , M_2SO_4 , MF, MCl, MBr o MI, en el que M = Li, Na o K, tetra-n-butilamonio X, en el que X = F, Cl, Br, I o hexafluorofosfato; y un disolvente seleccionado del grupo que consiste en agua o un disolvente no acuoso, tales como acetonitrilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, éter, diglima, tetrahidrofurano, glicerol y mezclas de los mismos.

En otra realización, el combustible reversible de la batería de flujo rédox como se describe en el presente documento es un líquido que comprende una pareja rédox seleccionada del grupo que consiste en (1) Zn^{II}/Zn ; (2) $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{II}/\text{Fe}$; (3)

Cu^{II}/Cu^I/Cu; (4) H⁺/H₂; (5) V^{III}/V^{II}; (6) Cr^{III}/Cr^{II}/Cr; (7) Cr^{III}/Cr^{II}; (8) Al^{III}/Al; (9) Zr^{IV}/Zr; (10) Co^{II}/Co; (11) Ni^{II}/Ni; (12) Cd^{II}/Cd; (13) In^{III}/In^{II}/In; (14) Ga^{III}/Ga^{II}/Ga; (15) Sn^{II}/Sn; (16) Sn^{IV}/Sn^{II}; (17) Sb^{III}/Sb; (18) Pb^{II}/Pb; (19) Li⁺/Li; (20) Na⁺/Na; y/o los conjugados oxidados y reducidos de (21) antraquinona 2,6-disulfonato y mezclas de los mismos. Preferentemente, el combustible reversible se selecciona del grupo que consiste en Zn^{II}/Zn, Cr^{III}/Cr^{II}, Fe^{II}/Fe, V^{III}/V^{II} y Ni^{II}/Ni y más preferentemente Zn^{II}/Zn⁰.

En una realización, el electrodo positivo de la batería de flujo redox como se describe en el presente documento comprende al menos un catalizador de cátodo. El catalizador de cátodo se selecciona del grupo que consiste en carbono vítreo, grafito, negro de carbono, carbón, variantes tratadas oxidativamente (por grabado de plasma, electroquímico o ácido) de estos polimorfos de carbono, Au, Pd, Ag, Pt, Ni, Ir, Ru, Rh, aleaciones de Au, Pd, Ag, Pt, Ni, Ir, Ru, Rh que comprende al menos el 50 % de Au, Pd, Ag, Pt, Ni, Ir, Ru, Rh y mezclas de los mismos. Preferentemente el catalizador de cátodo se selecciona del grupo que consiste en carbono vítreo, grafito, negro de carbono, carbón, variantes tratadas oxidativamente de estos polimorfos de carbono, o Au. Lo más preferentemente, el catalizador de cátodo es Au.

En algunas realizaciones, la batería de flujo redox como se describe en el presente documento comprende al menos al menos dos catalizadores de cátodo separados. preferentemente, los catalizadores están separados eléctricamente. El primer catalizador de cátodo puede ser adecuado para reducción de Cr₂O₇²⁻ (descarga) y el segundo catalizador puede ser adecuado para la oxidación de alto potencial (recarga) del mediador. El catalizador de reducción (descarga) puede insertarse físicamente y retirarse del catolito, preferentemente el catalizador de reducción (descarga) se inserta y se retira mediante accionadores automáticos. El catalizador de oxidación de alto potencial (recarga) también puede, como alternativa, o además, insertarse físicamente y retirarse del catolito, preferentemente, el catalizador de oxidación (recarga) de alto potencial se inserta y se retira mediante accionadores automáticos.

En una realización específica, el cátodo de la batería de flujo redox descrito en el presente documento es durante la reducción (descarga) pulsada periódicamente a bajos potenciales para retirar cualquier precipitado o impureza que pueda haberse acumulado en el cátodo.

En un aspecto adicional, se proporciona un procedimiento para almacenar energía eléctrica, que comprende:

- a) hacer circular un electrolito a través de un canal de flujo de una media celda positiva en la batería de flujo redox descrita en el presente documento,
- b) suministrar una fuente de corriente al electrodo positivo de dicha batería de flujo redox,
- c) usar un mediador de electrones electroquímicamente reversible que se oxida heterogéneamente por el cátodo para oxidar homogéneamente Cr³⁺ a Cr₂O₇²⁻ sin agua oxidándose concurrentemente.

En realizaciones preferidas de este aspecto, los electrolitos y mediadores de electrones se seleccionan de los descritos con más detalle anteriormente en el presente documento.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la batería de flujo redox como se describe en el presente documento para almacenar energía eléctrica para el almacenamiento de energía a nivel de red, almacenamiento de energía para propietarios de viviendas, lugares remotos, reafirmación o nivelación de carga del sitio de generación de electricidad renovable intermitente, preferentemente parques eólicos y solares, microhidroeléctrica, energía geotérmica, potencia de las mareas, arbitraje energético, electrónica portátil y/o personal, vehículos eléctricos tales como barcos, submarinos, aviones, vehículos submarinos no tripulados (UUV) o vehículos aéreos no tripulados (UAV), equipo de electrónica militar, satélites y otras naves espaciales tripuladas o no tripuladas, u otras aplicaciones en las que pueden emplearse RFB recargables.

La presente invención se ilustra ahora adicionalmente con referencia a los siguientes, ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Para demostrar una prueba de concepto para la regeneración mediada de Cr₂O₇²⁻, se usó la pareja redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ para el EM y se realizaron tres demostraciones para proporcionar evidencia del funcionamiento exitoso de la invención.

Ejemplo 1:

El mecanismo EC_{cat} que implica la reacción de Cr³⁺ con Ce⁴⁺ para producir Ce³⁺ se demostró por voltametría cíclica (CV) en la ventana potencial de +0,2 a +1,5 V frente a Ag/AgCl.

La figura 5 muestra dos casos: soluciones de (1) Ce⁴⁺ 5 mM y Cr₂O₇²⁻ 5 mM y (2) Ce⁴⁺ 5 mM, ambos en H₂SO₄ 0,5 M acuoso en un electrodo Au plano/liso. En la Figura 5, las soluciones (1) y (2) muestran un pico para la oxidación de Ce³⁺ en las exploraciones anódicas (positivas) a +1,44 V, empezando la corriente oxidante por encima de +1,35 V y muestra un pico para la reducción de Ce⁴⁺ en los escaneos catódicos (negativos) a +1,35 V, con una corriente de reducción neta que comienza en +1,40 V. En los CV, no hay Ce³⁺ presente en solución a granel y todos los Ce³⁺ detectados se originan en la reducción de Ce⁴⁺. En general, el Ce³⁺ generado se difundirá en una solución a granel, pero el procedimiento es lento y algo de Ce³⁺ permanece en la región de agotamiento cerca de la superficie del

electrodo para detectarse en las exploraciones anódicas. El Ce^{3+} se genera mientras que los CV escanean por debajo de +1,40 V en los escaneos catódicos y por debajo de +1,35 V en los escaneos anódicos.

Dado que las soluciones (1) y (2) pasan la misma cantidad de tiempo en el intervalo potencial en el que Ce^{3+} se genera a partir de Ce^{4+} , la hipótesis nula de falta de interacción entre Cr^{3+} y Ce^{4+} sería que las soluciones (1) y (2) deberían haber generado la misma cantidad de Ce^{3+} para detección en el barrido anódico. Sin embargo, la solución (1) tiene casi el doble de la corriente máxima para Ce^{3+} oxidación a +1,44 V. Esto es atribuible a la reducción de Ce^{4+} por Cr^{3+} , el último de los cuales se genera a partir de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ reducción por debajo de +0,9 V en los barridos anódico y catódico.

Para evitar la posibilidad de artefactos en el resultado anterior, se evaluó la contribución de la corriente de las especies Cr en la vecindad de oxidación de Ce^{3+} (> +1,35 V) usando una serie de datos de control. En la Figura 6, los escaneos anódicos de CV se muestran para (1) Ce^{4+} 5 mM y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 5 mM; (2) Ce^{4+} 5 mM; (3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 5 mM; y (4) Au en ausencia de Ce^{4+} o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, todo en H_2SO_4 0,5 M. El escaneo anódico de Au (4) muestra una región de corriente más o menos lineal a potenciales > +1,2 V. Dado que todos los escaneos anódicos tienen la misma corriente de fondo Au, la región actual lineal de Au se usó como línea de base aproximada. La exploración anódica (5) representa una suma de exploraciones anódicas (2) y (3), con una línea de base de (4) restada. Por lo tanto, el escaneo resultante (5) tiene solo una línea de base, en lugar de una suma de dos líneas de base de (2) y (3), para una mejor comparación con (1). La exploración anódica en (5) representa solo la mitad del aumento en el Ce^{3+} pico de oxidación visto en (1) frente a (2). La corriente adicional en (1) es claramente atribuible al procedimiento EC_{cat} .

Ejemplo 2:

Se demostró que un ciclo de descarga/recarga de una solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y Ce^{4+} restaura completamente la corriente de reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ original. La Figura 7 muestra la voltametría RDE de una solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 2,5 mM y Ce^{4+} 2,5 mM en H_2SO_4 0,5 M a 250 rpm, produciéndose la reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a potenciales < +0,9 V. Los voltamogramas RDE se muestran para tres casos: (1) antes de la descarga; (2) después de una descarga (no total) de 2,5 C de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a 4000 rpm; y (3) después de 2,5 C de recarga de Cr^{3+} a 4000 rpm. Las corrientes limitadas de transporte masivo en (1) y (3) coinciden, mostrando la restauración completa de la concentración original de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Ejemplo 3:

Se observó que la recarga de Cr^{3+} en la Demostración 3 se produce a través del procedimiento de EC_{cat} asimétrico esperado. La Figura 8.A muestra que la descarga de 2,5 C (corriente negativa y carga) se produjo rápidamente, tomando solo 11 min, mientras que la recarga en la Fig. 8.B requirió 12 h 30 min. La recarga de EC_{cat} de Cr^{3+} a través de Ce^{4+} todavía ocurrió más rápido que simplemente recargar Ce^{4+} a partir de Ce^{3+} , como se esperaba para una reacción de EC_{cat} . Esto se demostró descargando una solución de Ce^{4+} 2,5 mM en H_2SO_4 0,5 M a 4000 rpm durante 11 min (Figura 8.A) y recargando Ce^{3+} a Ce^{4+} al mismo potencial y rpm utilizados en la Demostración 3 (Figura 8.B, recuadro). La corriente para la oxidación de Ce^{3+} es 2,5 veces mayor cuando Cr^{3+} también está presente en la solución.

Estas tres demostraciones apoyan claramente la funcionalidad de la regeneración mediada de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Algunos aspectos adicionales de la invención se refieren a la definición adicional del funcionamiento óptimo y las características de las RFB de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

En las demostraciones anteriores, se usa EM Ce^{4+} para demostrar el procedimiento de EC_{cat} de recarga de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Diversas realizaciones de la invención pueden hacer uso de una multitud de EM con potenciales electroquímicos convencionales (E^0) similares a los de la pareja redox $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, específicamente E^0 hasta 0,250 V negativo al de $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($E^0 = +1,23$ V frente a NHE, +1,03 V frente a Ag/AgCl) y cualquier potencial positivo de $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ antes del inicio de la oxidación copiosa de H_2O en un material electrocatalizador dado. Para electrodos de Au y a base de carbono, esto incluye EM con E^0 específicamente de +0,98 a +1,80 V frente a NHE y +0,78 a +1,60 V frente a Ag/AgCl. Típicamente, debe elegirse un mediador que tenga E^0 positivo del E^0 para $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ para oxidar eficazmente el Cr^{3+} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Sin embargo, pueden emplearse mediadores de electrodos con E^0 negativo de $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ya que un E de mediador dado se desplazará positivo de su E^0 en una alta proporción de mediador oxidado ha reducido, como se describe en la ecuación de Nernst. Durante la recarga de la RFB de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, se espera que del 99 al 99,995 % de la EM exista en forma oxidada, provocando que los E^0 de EM se desplacen positivo en 0,120 a 0,250 V. De esta manera con E^0 hasta 0,250 V más bajos que el E^0 de $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ todavía puede oxidar eficazmente el Cr^{3+} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Si bien parece que el EM también debería tener un E^0 más bajo que el de la pareja redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = +1,23$ V frente a NHE) para evitar oxidar soluciones acuosas, la gran mayoría de los EM no son capaces de oxidar H_2O en el E^0 para $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Lo mismo es cierto para los materiales de electrodos de estado sólido. Esto es porque la oxidación de H_2O a O_2 es una reacción compleja que requiere catalizadores específicos para proceder de manera eficaz. Por este motivo, ni Au ni la mayoría de los materiales de electrodo a base de carbono pueden realizar una oxidación significativa de H_2O hasta potenciales de +1,800 V frente a NHE o superior, permitiendo un amplio intervalo potencial en el que muchos EM posibles pueden oxidar Cr^{3+} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Mientras que la técnica anterior, tales como las celdas de Grenet, usó cátodos a base de carbono para $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, se demuestra que la reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se produce a un $E_{1/2}$ mucho más alto (voltaje más alto) en los cátodos de Au (Figura 4) y por lo tanto se proponen cátodos de Au para RFB de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. De hecho, Au también supera a Ag, Pt, Pd y Ni.

Una especie de bloqueo (óxido superficial, "veneno" o precipitado) que deteriora el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ la reducción parece desarrollarse a potenciales más altos en el cátodo de Au. Esto se evidencia por la alta histéresis entre las exploraciones anódicas y catódicas en los voltammogramas de RDE en la Figura 9, con $E_{1/2}$ más alto (voltaje más alto) para la reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ observada en la exploración anódica. Esto es, si el cátodo de Au ha experimentado temporalmente potenciales más altos que el inicio de la reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, que se produce al comienzo de un escaneo catódico, el $E_{1/2}$ para la reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es menor que si el cátodo ha experimentado temporalmente potenciales más bajos que la aparición de la reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Esto implica que potenciales más bajos que el inicio de la reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ retiran las especies de bloqueo y permiten $E_{1/2}$ más alto (voltaje más alto). Para garantizar una descarga más eficiente a voltaje más alto, se propone simplemente elevar el potencial del electrodo a potenciales bajos (específicamente $0 \leq E \leq +0,6$ V frente a Ag/AgCl) para retirar las especies de bloqueo. Tales técnicas de limpieza basadas en etapas de potencial se han desarrollado previamente por el autor para BH_4^- (Finkelstein y col., "Self-poisoning during BH_4^- oxidation at Pt and Au, and in situ poison removal procedures for BH_4^- fuel cells". J. Phys. Chem. C 2013, 117, 1571-1581) y NH_3 . Estas técnicas basadas en pulsos funcionan simulando el cambio en el potencial de electrodo que se produce durante la voltametría de RDE que provoca la histéresis entre los escaneos anódico y catódico descritos anteriormente.

Au tiende a grabar/disolver a los altos potenciales necesarios para la oxidación de Cr^{3+} . Por lo tanto, la presente invención también propone el uso opcional de materiales de doble cátodo: Au para la reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y un segundo material estable a alto potencial (Pt, Pd, Ni, carbono y otros) para la oxidación de Cr^{3+} . En algunas realizaciones de la invención, el material de cátodo de Au se retira físicamente del catolito durante la oxidación de Cr^{3+} para evitar someterlo a potenciales potencialmente dañinos.

Diversas divulgaciones de la presente invención pueden hacer uso de una serie de químicas anódicas reversibles de media celda para complementar la química catódica de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ descrita. Esto es, la invención describe una química catódica de media celda que puede combinarse con muchas químicas anódicas diferentes para formar una celda electroquímica completa. Ya se ha establecido que el ánodo Zn^{2+}/Zn es compatible con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. También es probable que otras químicas anódicas comprobadas y experimentales funcionen bien con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, incluyendo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Fe^{2+}/Fe , $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Cu^+/Cu , H^+/H_2 , $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$, Cr^{2+}/Cr , Al^{3+}/Al , Zr^{4+}/Zr , Co^{2+}/Co , Ni^{2+}/Ni , Cd^{2+}/Cd , $\text{In}^{3+}/\text{In}^{2+}$, $\text{In}^{2+}/\text{In}^+$, In^+/In , In^{3+}/In , In^{2+}/In , $\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^+$, Ga^+/Ga , Ga^{3+}/Ga , Sn^{2+}/Sn , $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, Sb^{3+}/Sb , Pb^{2+}/Pb , Li^+/Li , Na^+/Na y la pareja redox de 2,6-disulfonato de antraquinona/2,6-disulfonato de dihidroxiantraquinona.

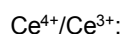
REIVINDICACIONES

1. Una batería recargable de flujo rédox que comprende una celda electroquímica que comprende:

al menos un electrodo positivo en una media celda (4) positiva y un electrodo negativo en una media celda (3) negativa, una membrana (7) conductora de iones entre las dos medias celdas, en la que la membrana está diseñada para anolito y catolito de doble ácido o diseñada para un anolito ácido y un catolito alcalino; al menos dos tanques de almacenamiento para catolito (2) y anolito (1), una o más bombas para hacer circular el catolito (9) y el anolito (8) almacenados a través de las medias celdas catódicas y anódicas, respectivamente, y al menos un anolito y al menos un catolito; en la que el anolito comprende al menos un combustible capaz de oxidación reversible, al menos un electrolito para conductividad y al menos un disolvente; y el catolito comprende la pareja rédox $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$, al menos un electrolito para conductividad, al menos un disolvente y al menos un mediador electrónico electroquímicamente reversible; y además **caracterizado porque** dicho mediador de electrones es capaz de oxidar homogéneamente Cr^{III} a Cr^{VI} usando un mecanismo de EC_{cat} en solución.

2. La batería de flujo rédox de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el mediador de electrones tiene un potencial de electrodo convencional (E^0) de +0,980 a +1,800 V.

3. La batería de flujo rédox de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el mediador de electrones se selecciona del grupo que consiste en:



$\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, en el que *bipy* es 2,2'-dipiridina y/o 2,2'-dipiridina sustituida con uno o más sustituyentes elegidos del grupo que consiste en fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, en los que X es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , $-\text{OR}^1$, fluoroalquilo o $-\text{NR}^2\text{R}^3$, en los que R^0 , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , fluoroalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi o ciano, con la condición de que la 2,2'-dipiridina opcionalmente sustituida tenga un potencial de reducción más positivo que $E^0 = +1,24$ V frente a NHE;

$\text{Ru}(\text{phen})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$, en el que *phen* es 1,10-fenantrolina y/o 1,10-fenantrolina sustituida con uno o más sustituyentes elegidos del grupo que consiste en fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, en los que X es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , $-\text{OR}^1$, fluoroalquilo o $-\text{NR}^2\text{R}^3$, en la que R^0 , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , fluoroalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, perfluoroalquilo, fluoroalcoxi, ciano, en los que la 1,10-fenantrolina opcionalmente sustituida tiene un potencial de reducción más positivo que $E^0 = +1,20$ V frente a NHE;

$\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, en el que *phen* es 1,10-fenantrolina y/o 1,10-fenantrolina sustituida con uno o más sustituyentes elegidos del grupo que consiste en fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, en los que X es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , $-\text{OR}^1$, perfluoroalquilo o $-\text{NR}^2\text{R}^3$, en los que R^0 , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , fluoroalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, ciano, en los que la 1,10-fenantrolina opcionalmente sustituida tiene un potencial de reducción más positivo que $E^0 = +1,15$ V frente a NHE;

$\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, en el que *bipy* es 2,2'-dipiridina y/o 2,2'-dipiridina sustituida con uno o más sustituyentes elegidos del grupo que consiste en fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, en los que X es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , $-\text{OR}^1$, fluoroalquilo o $-\text{NR}^2\text{R}^3$, en los que R^0 , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , fluoroalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, ciano, en los que la 2,2'-dipiridina opcionalmente sustituida tiene un potencial de reducción más positivo que $E^0 = +1,03$ V frente a NHE;

$\text{Fe}(\text{PR}_3)_5^{3+}/\text{Fe}(\text{PR}_3)_5^{2+}$, en la que R se elige del grupo que consiste en fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, en los que X es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , $-\text{OR}^1$, fluoroalquilo o $-\text{NR}^2\text{R}^3$, en los que R^0 , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , fluoroalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, ciano;

$\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PR})_{5-x}^{3+}/\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PR})_{5-x}^{2+}$, en la que R se elige del grupo que consiste en fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, fluoroarilo, ciano, alcoxi, carboxi, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, en los que X es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , $-\text{OR}^1$, fluoroalquilo o $-\text{NR}^2\text{R}^3$, en los que R^0 , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , fluoroalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , fluoro, cloro, bromo, hidroxilo, nitro, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, ciano; y en la que x es 1 a 4;

$\text{Fe}(\text{CO})_x^{3+}/\text{Fe}(\text{CO})_x^{2+}$, en la que x es 1 a 4;
 $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{R}_x\text{H}_{6-x})_2$, en la que R es sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) y x es de 0 a 6;
 $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OC}_6\text{R}_x\text{H}_{5-x})_3)_2$, en la que R es sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) y $x = 0$ a 5;
 $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OCH}_2\text{R})_3)_2$, en la que R es sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) o hidroxilo ($-\text{OH}$)

- 5 y mezclas de los mismos.
4. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el catolito es un líquido que comprende al menos un mediador de electrones electroquímicamente reversible, un electrolito para conductividad y control de pH, incluyendo un ácido fuerte con un pK_a de 2 o menos, o simplemente un electrolito para conductividad, y un disolvente.
- 10 5. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el anolito es un líquido que comprende una solución de un combustible capaz de oxidación reversible, un electrolito para conductividad y control de pH, incluyendo un ácido fuerte con un pK_a de 2 o menos, o simplemente un electrolito para conductividad; y un disolvente seleccionado del grupo que consiste en agua, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, éter, diglima, tetrahydrofurano, glicerol y mezclas de los mismos.
- 15 6. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el combustible reversible es un líquido que comprende una pareja redox seleccionada del grupo que consiste en (1) Zn^{II}/Zn ; (2) H^+/H_2 ; (3) $\text{V}^{III}/\text{V}^{II}$; (4) $\text{Cr}^{III}/\text{Cr}^{II}$; (5) $\text{Cr}^{III}/\text{Cr}^{II}$; (6) $\text{Al}^{III}/\text{Al}$; (7) Zr^{IV}/Zr ; (8) Co^{II}/Co ; (9) Ni^{II}/Ni ; (10) Cd^{II}/Cd ; (11) $\text{In}^{III}/\text{In}^{II}/\text{In}^0/\text{In}$; (12) $\text{Ga}^{III}/\text{Ga}^0/\text{Ga}$; (13) Sn^{II}/Sn ; (14) $\text{Sn}^{IV}/\text{Sn}^{II}$; (15) $\text{Sb}^{III}/\text{Sb}$; (16) Pb^{II}/Pb ; (17) Li^0/Li ; (18) Na^0/Na ; y/o los conjugados oxidados y reducidos de (19) 2,6-disulfonato de antraquinona y mezclas de los mismos.
- 20 7. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el electrodo positivo comprende al menos un catalizador de cátodo; y en la que dicho catalizador de cátodo se selecciona del grupo que consiste en carbono vítreo, grafito, negro de carbono, carbón, Au, Pd, Ag, Pt, Ni, Ir, Ru, Rh, aleaciones de Au, Pd, Ag, Pt, Ni, Ir, Ru, Rh que comprende al menos el 50 % de Au, Pd, Ag, Pt, Ni, Ir, Ru, Rh y mezclas de los mismos.
- 25 8. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende al menos dos catalizadores catódicos separados, los catalizadores están separados eléctricamente.
9. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el primer catalizador de cátodo es adecuado para la reducción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y el segundo es adecuado para la oxidación de alto potencial del mediador.
- 30 10. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en la que el catalizador de reducción se inserta físicamente y se retira del catolito.
11. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en la que el catalizador de oxidación de alto potencial se inserta físicamente y se retira del catolito.
12. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el cátodo, durante la reducción, es periódicamente pulsable a bajos potenciales para retirar cualquier precipitado o impureza que pueda haberse acumulado en el cátodo.
- 35 13. Uso de la batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para almacenar energía eléctrica para el almacenamiento de energía a nivel de red, almacenamiento de energía para propietarios de viviendas, lugares remotos, reafirmación o nivelación de carga del sitio de generación de electricidad renovable intermitente, microhidroeléctrica, energía geotérmica, potencia de las mareas, arbitraje energético, electrónica portátil y/o personal, vehículos eléctricos tales como barcos, submarinos, aviones, vehículos submarinos no tripulados o vehículos aéreos no tripulados, equipo de electrónica militar, satélites y otras naves espaciales tripuladas o no tripuladas, u otras aplicaciones en las que las baterías recargables de flujo redox pueden emplearse beneficiosamente.
14. Un procedimiento para almacenar energía eléctrica que comprende:
 - a) hacer circular un electrolito a través de una media celda positiva en la batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12,
 - b) suministrar una fuente de corriente al electrodo positivo de dicha batería de flujo redox,
 - c) usar un mediador de electrones electroquímicamente reversible que se oxida heterogéneamente por el cátodo para oxidar homogéneamente Cr^{3+} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sin agua oxidándose concurrentemente.
- 45

Fig. 1:

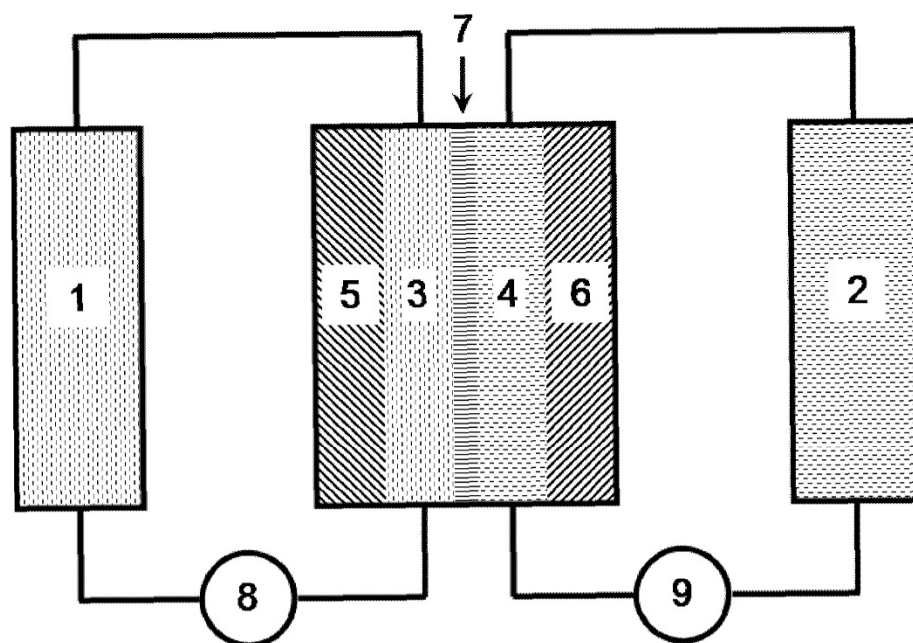


Fig. 2:

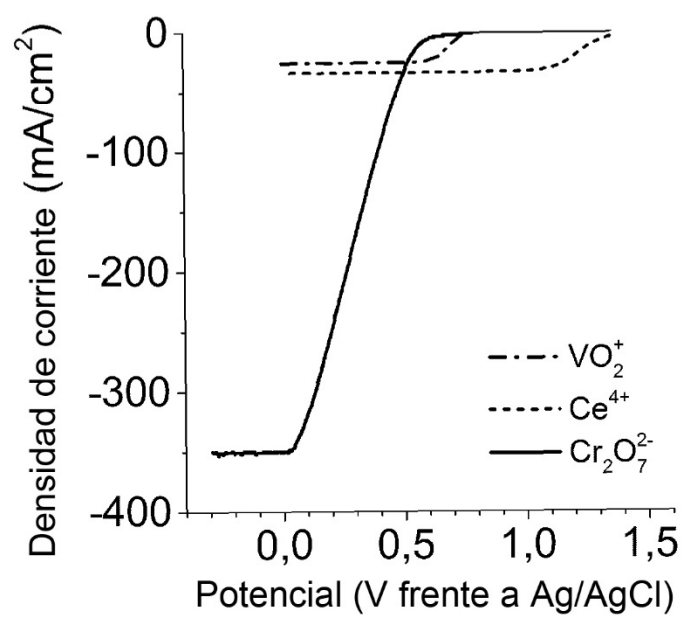


Fig. 3:

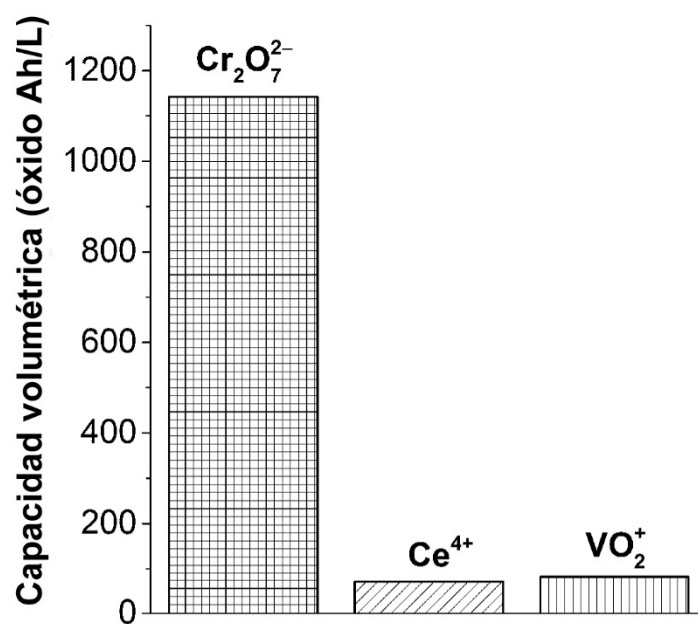


Fig. 4:

Catalizador	$E_{1/2}$ a 5mM, 3000rpm (V frente a Ag/AgCl)
Au	0,63
Ag	0,43
Pd	0,23
GC	-0,07
Pt	-0,10
Ni	-0,19

Fig. 5:

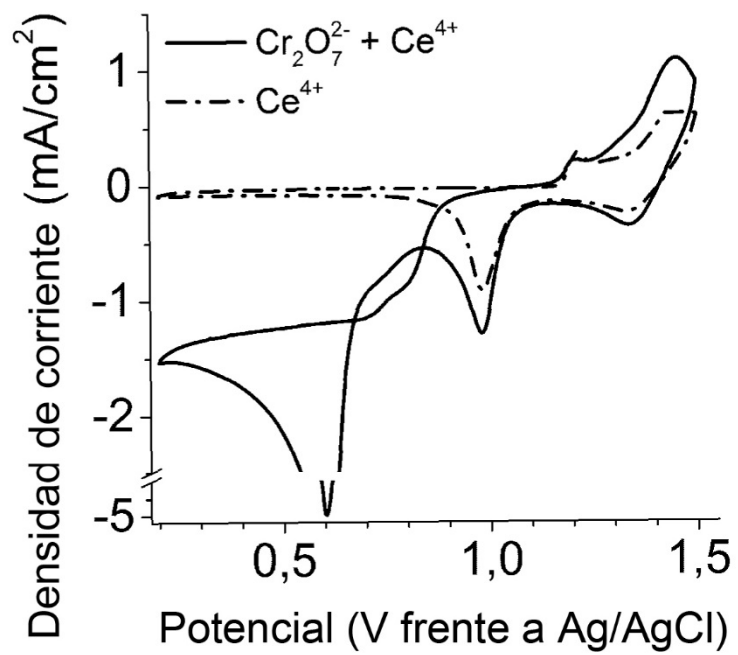


Fig. 6:

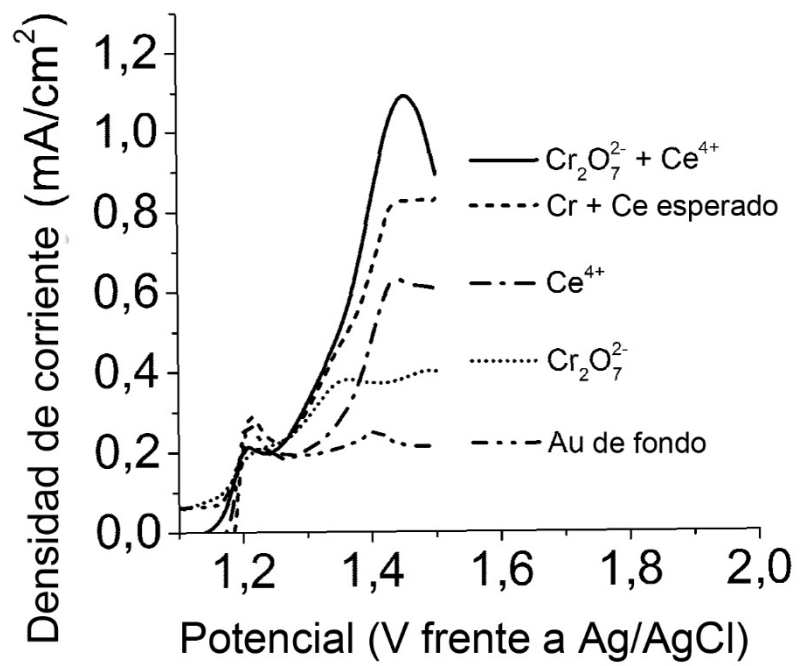


Fig. 7:

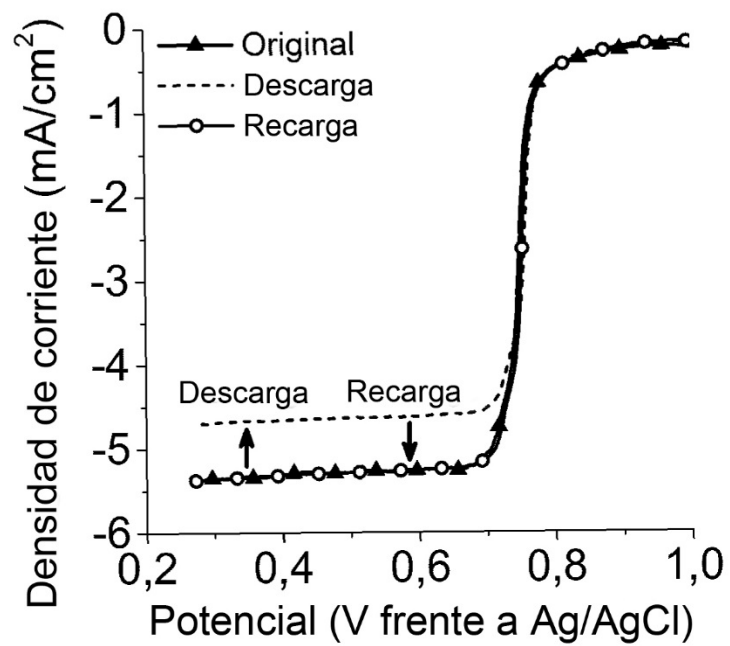


Fig. 8.A

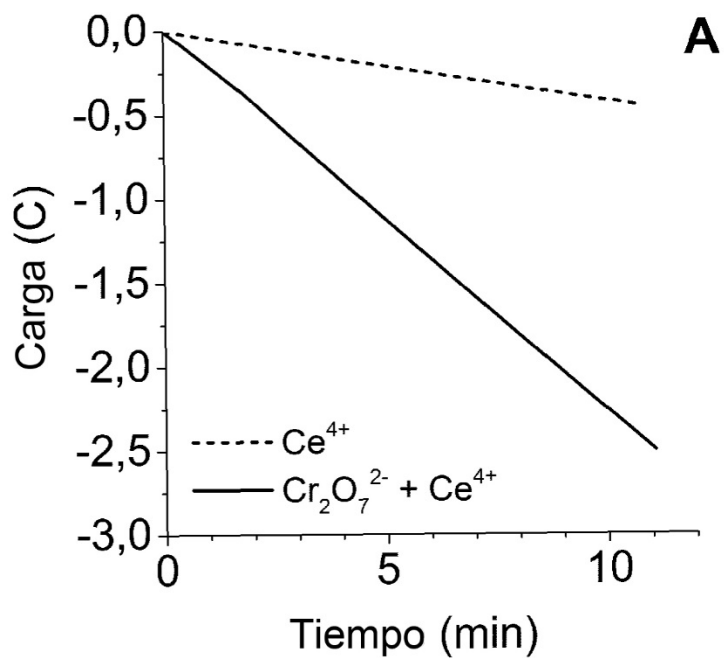


Fig. 8.B:

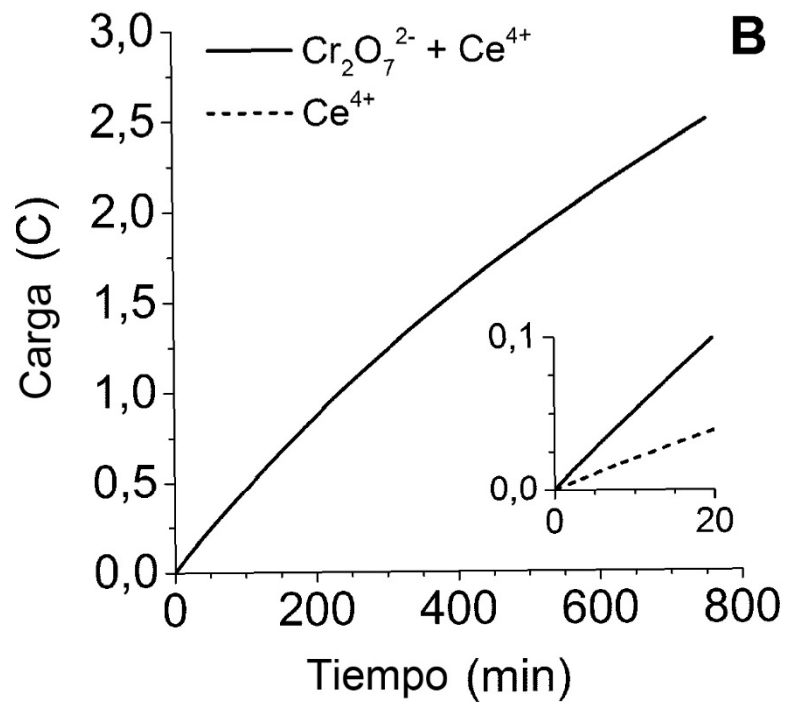


Fig. 9:

