

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 450**

51 Int. Cl.:

C07F 7/28 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2016 PCT/US2016/022597**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2016 WO16149336**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2016 E 16765636 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 3271959**

54 Título: **Preparación de complejos de catecolato de titanio en solución acuosa utilizando tetracloruro de titanio u oxiclورو de titanio**

30 Prioridad:

16.03.2015 US 201562133610 P
15.03.2016 US 201615071047

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

04.11.2020

73 Titular/es:

LOCKHEED MARTIN ENERGY, LLC (50.0%)
6801 Rockledge Drive
Berthesda MD 20817, US y
TRONOX LLC (50.0%)

72 Inventor/es:

KING, EVAN R.;
PICKETT, BRIAN D.;
GOODMAN, MALCOLM y
FU, GUOYI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 791 450 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

Preparación de complejos de catecolato de titanio en solución acuosa utilizando tetracloruro de titanio u oxiclورو de titanio

5

Campo

La presente descripción generalmente se refiere al almacenamiento de energía y, más específicamente, a baterías de flujo y métodos para preparar materiales activos para baterías de flujo.

10

Antecedentes

Los sistemas de almacenamiento de energía electroquímica, tales como baterías, supercondensadores y similares, se han propuesto ampliamente para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala. Se han considerado diversos diseños de batería, incluidas las baterías de flujo, para este propósito. En comparación con otros tipos de sistemas de almacenamiento de energía electroquímica, las baterías de flujo pueden ser ventajosas, particularmente para aplicaciones a gran escala, debido a su capacidad de desacoplar los parámetros de densidad de potencia y densidad de energía entre sí.

15

20

Las baterías de flujo generalmente incluyen materiales activos negativos y positivos en soluciones electrolíticas correspondientes, que fluyen por separado a través de lados opuestos de una membrana o separador en una celda electroquímica que contiene electrodos negativos y positivos. La batería de flujo se carga o descarga a través de reacciones electroquímicas de los materiales activos que se producen dentro de las dos semiceldas. Como se emplea en la presente memoria, los términos "material activo", "material electroactivo", "material redox-activo" o variantes de los mismos se referirán sinónimamente a materiales que experimentan un cambio en el estado de oxidación durante el funcionamiento de una batería de flujo o como un sistema de almacenamiento de energía electroquímica (es decir, durante la carga o descarga). Aunque las baterías de flujo son muy prometedoras para las aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala, a menudo se han visto afectadas por un rendimiento de almacenamiento de energía peor de lo esperado. (p. ej., eficiencia energética de ida y vuelta) y ciclo de vida limitado, entre otros factores. A pesar de los importantes esfuerzos de investigación, aún no se han desarrollado tecnologías de baterías de flujo comercialmente viables.

25

30

Los materiales activos con una base de metal a menudo pueden ser deseables para su uso en baterías de flujo y otros sistemas de almacenamiento de energía electroquímica. Aunque se pueden utilizar iones metálicos no ligados (p. ej., sales disueltas de un metal redox-activo) como material activo, a menudo puede ser más deseable utilizar compuestos de coordinación para este propósito. Como se emplea en la presente memoria, los términos "complejo de coordinación", "compuesto de coordinación", "complejo metal-ligando" y variantes relacionadas del mismo se referirán sinónimamente a un compuesto que tiene al menos un enlace dativo formado entre un centro metálico y un ligando donador. El centro metálico puede alternar entre una forma oxidada y una forma reducida en una solución electrolítica, donde las formas oxidadas y reducidas representan estados de carga completa o descarga completa, dependiendo de la semicelda concreta en la que está presente el compuesto de coordinación.

35

40

Debido a sus propiedades electroquímicas favorables, los complejos de coordinación de titanio pueden ser particularmente útiles para su inclusión como al menos uno de los materiales activos dentro de una batería de flujo, particularmente como material activo en contacto con el electrodo negativo de una batería de flujo. Los complejos de coordinación de titanio que contienen al menos un ligando catecolato (es decir, complejos de catecolato de titanio) pueden ser particularmente útiles para este propósito. Desde varios puntos de vista de comercialización, los métodos de producción acuosa para complejos de catecolato de titanio que utilizan materiales de bajo coste pueden ser altamente deseables. Las rutas convencionales para preparar complejos de catecolato de titanio típicamente implican el uso de varias fuentes reactivas de titanio (IV), tales como oxisulfato de titanio, tetrakis(isopropóxido) de titanio y tetracloruro de titanio. Como resultado, los dos primeros compuestos son bastante costosos y no son muy adecuados para operaciones a escala comercial. El tetracloruro de titanio, en cambio, es relativamente barato, pero la alta reactividad con el agua de esta sustancia ha impedido convencionalmente su utilización como material de partida en métodos acuosos para formar complejos de coordinación de titanio. En particular, el tetracloruro de titanio reacciona con el agua en condiciones acuosas típicas para formar cloruro de hidrógeno y dióxido de titanio, el último de los cuales no se considera un precursor adecuado para formar complejos de coordinación de titanio.

45

50

55

En vista de lo anterior, los métodos acuosos para formar complejos de coordinación de titanio, particularmente complejos de catecolato de titanio, utilizando materiales de partida de bajo coste serían altamente deseables en la técnica. La presente descripción satisface la necesidad anterior y también proporciona ventajas relacionadas.

60

El documento WO 2014/018593 A1 describe bajo referencia a Julian A. Davies et al., "Electroceraamics from Source Materials via Molecular Intermediates: BaTiO₃ from TiO₂ via (Ti(catecholate)₃)₂⁻", J. Am. Ceram. Soc., vol. 73, núm. 5, 1 de mayo de 1990, páginas 1429-1430 la preparación de Na₂Ti(catecolato)₃.

Compendio

5 En algunas realizaciones, la presente descripción proporciona métodos para preparar complejos de catecolato de titanio. Los métodos incluyen: combinar uno o más ligandos catecolato y oxiclورو de titanio en una solución acuosa, y hacer reaccionar uno o más ligandos catecolato con el oxiclورو de titanio en la solución acuosa para formar un complejo de catecolato de titanio.

10 En otras diversas realizaciones, la presente descripción proporciona composiciones que contienen complejos de catecolato de titanio que pueden carecer de un contraión metálico. Las composiciones incluyen un complejo de catecolato de titanio que tiene la fórmula $\text{HgTi}(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, L_1 , L_2 y L_3 son ligandos, y g es 1 o 2. Al menos uno de L_1 , L_2 y L_3 es un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido.

15 En otras realizaciones más, la presente descripción proporciona baterías de flujo que incorporan una solución electrolítica que contiene un complejo de catecolato de titanio que puede carecer de un contraión metálico.

20 Lo anterior ha esbozado de manera bastante amplia las características de la presente descripción para que la descripción detallada que sigue se pueda entender mejor. A continuación, se describirán características y ventajas adicionales de la descripción. Estas y otras ventajas y características se harán más evidentes a partir de la siguiente descripción.

Breve descripción de los dibujos

25 Para una comprensión más completa de la presente descripción, y las ventajas de la misma, ahora se hace referencia a las siguientes descripciones que se tomarán junto con los dibujos adjuntos que describen realizaciones específicas de la descripción, en donde:

La FIGURA 1 representa un esquema de una batería de flujo ilustrativa;

30 La FIGURA 2 muestra un voltamograma cíclico ilustrativo de una solución 0,1 M de $\text{Na}^+/\text{K}^+\text{Ti}(\text{catecolato})_3$ a varias velocidades de exploración, donde el complejo se preparó utilizando TiOCb que se generó *in situ*; y

35 La FIGURA 3 muestra un espectro ilustrativo UV/VIS de una solución de $\text{Na}^+/\text{K}^+\text{Ti}(\text{catecolato})_3$, donde el complejo se preparó utilizando TiOCl_2 que fue generado *in situ*, en comparación con el obtenido en una solución orgánica utilizando tetrakis(isopropóxido) de titanio.

Descripción detallada

La presente descripción se refiere a métodos para formar complejos de catecolato de titanio en una solución acuosa.

40 La presente descripción se puede entender más fácilmente haciendo referencia a la siguiente descripción tomada en relación con las figuras y ejemplos adjuntos, todos los cuales forman parte de esta descripción. Además, la terminología utilizada en la presente memoria tiene el propósito de describir realizaciones concretas a modo de ejemplo solamente y no se pretende que sea limitante a menos que se especifique lo contrario.

45 También se debe apreciar que ciertas características de la presente descripción se pueden describir en la presente memoria en el contexto de realizaciones separadas para mayor claridad, pero también se pueden proporcionar combinadas entre sí en una sola realización. Es decir, a menos que sea obviamente incompatible o se excluya específicamente, se considera que cada realización individual se puede combinar con otra u otras realizaciones cualesquiera y se considera que la combinación representa otra realización distinta. Por el contrario, varias características de la presente descripción que se describen en el contexto de una sola realización por razones de brevedad también se pueden proporcionar por separado o en cualquier subcombinación. Finalmente, aunque una realización concreta se puede describir como parte de una serie de etapas o parte de una estructura más general, cada etapa o subestructura también se puede considerar una realización independiente en sí misma.

55 A menos que se indique lo contrario, se debe entender que cada elemento individual en una lista y cada combinación de elementos individuales en esa lista se debe interpretar como una realización distinta. Por ejemplo, se debe interpretar que una lista de realizaciones presentadas como "A, B o C" incluye las realizaciones "A", "B", "C", "A o B", "A o C" "B o C" o "A, B o C".

60 En la presente descripción, las formas singulares de los artículos "un", "uno", "una", "el" y "la" también incluyen las referencias plurales correspondientes, y la referencia a un valor numérico concreto incluye al menos ese valor concreto, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "un material" es una referencia a al menos uno de tales materiales y equivalentes de los mismos.

En general, el uso del término "aproximadamente" indica aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se buscan obtener por el objeto de estudio y se deben interpretar de una manera dependiente del contexto basada en la funcionalidad. En consecuencia, un experto con un conocimiento práctico normal de la técnica podrá interpretar un grado de variación caso por caso. En algunos casos, el número de cifras significativas utilizadas cuando se expresa un valor concreto puede ser una técnica representativa para determinar la varianza permitida por el término "aproximadamente". En otros casos, se pueden utilizar gradaciones en una serie de valores para determinar el intervalo de la varianza permitido por el término "aproximadamente". Adicionalmente, todos los intervalos en la presente descripción son inclusivos y combinables, y las referencias a los valores establecidos en los intervalos incluyen todos los valores dentro de ese intervalo.

Como se discutió anteriormente, los métodos convencionales para producir complejos de catecolato de titanio pueden implicar el uso de materiales de partida costosos, que pueden ser problemáticos para operaciones de producción a gran escala y/o incompatibles con las condiciones de reacción acuosas. El tetracloruro de titanio es una fuente de titanio de coste relativamente bajo, pero la alta reactividad de este material con el agua ha impedido convencionalmente su uso en métodos acuosos para sintetizar complejos de titanio. Si bien el tetracloruro de titanio se puede usar en métodos de síntesis no acuosos, la necesidad de disolventes orgánicos sustancialmente anhidros en tales métodos puede ser problemática en términos de coste y aumento de escala. Aunque los complejos de catecolato de titanio pueden ser materiales activos particularmente deseables para baterías de flujo, actualmente no se cree que se conozcan métodos acuosos sintéticos escalables y de bajo coste para estos complejos. Además, los métodos sintéticos disponibles actualmente ofrecen pocas oportunidades para purificar adicionalmente los complejos de catecolato de titanio antes de su uso. Por lo tanto, queda un margen considerable para mejorar la tecnología de batería de flujo basada en complejos de catecolato de titanio. A continuación, se proporciona una descripción a modo de ejemplo de baterías de flujo ilustrativas, su uso y características de funcionamiento.

En contraste con los métodos convencionales para sintetizar complejos de coordinación de titanio, específicamente complejos de catecolato de titanio, los autores de la presente invención descubrieron que el oxiclورو de titanio (TiOCl_2) se puede utilizar como una fuente de titanio conveniente y de coste relativamente bajo para formar tales complejos en soluciones acuosas, especialmente en condiciones ácidas. En virtud del descubrimiento de los autores de la presente invención de que el oxiclورو de titanio se puede utilizar con éxito para formar complejos de catecolato de titanio, los autores de la presente invención también descubrieron una ruta por la cual el tetracloruro de titanio, incluso de menor coste, se puede utilizar como un precursor indirecto para sintetizar tales complejos de coordinación. Si bien el tetracloruro de titanio reacciona con agua en condiciones de reacción típicas para producir dióxido de titanio y cloruro de hidrógeno, en condiciones de baja temperatura (p. ej., entre aproximadamente -10°C y aproximadamente -40°C) en presencia de cantidades limitadas de agua, el tetracloruro de titanio puede formar oxiclورو de titanio como producto de reacción. Los autores de la presente invención descubrieron que este producto de reacción se puede utilizar con modificaciones adicionales limitadas para formar complejos de catecolato de titanio, como se comenta en la presente memoria. Es decir, los autores de la presente invención descubrieron que el tetracloruro de titanio se puede utilizar para generar oxiclورو de titanio *in situ* en el curso de la síntesis de complejos de catecolato de titanio en soluciones acuosas. Por lo tanto, tanto el oxiclورو de titanio como el tetracloruro de titanio permiten realizar procedimientos sintéticos acuosos de bajo coste y respetuosos con el medio ambiente para la realización de complejos de catecolato de titanio, lo que permite eliminar o minimizar el uso de disolventes orgánicos.

Sorprendentemente, los autores de la presente invención descubrieron que la síntesis de complejos de catecolato de titanio puede tener lugar en condiciones ácidas utilizando oxiclورو de titanio como fuente de titanio. Normalmente, los complejos de catecolato de titanio se mantienen en solución alcalina debido a su mayor estabilidad a tales valores de pH. Los valores de pH alcalino también pueden desprotonar ligandos catecolato para facilitar su coordinación con el titanio y otros metales. Por lo tanto, el hecho de que la coordinación de ligandos catecolato con titanio ocurra bajo condiciones ácidas es sorprendente. Adicionalmente, las condiciones de reacción ácidas pueden, al menos en algunos casos, promover la precipitación de una forma protonada de los complejos de catecolato de titanio que se pueden aislar y purificar, si se desea. Al precipitar los complejos de catecolato de titanio, se puede evitar en gran medida la inestabilidad potencial, y puede ser necesario neutralizar menos ácido clorhídrico en el curso de la preparación de una solución electrolítica para su uso. Los métodos sintéticos convencionales, en contraste, a menudo proporcionan soluciones de complejos de catecolato de titanio en forma de sal de metal alcalino, que a continuación se utilizan generalmente directamente sin someterse a una purificación adicional. El complejo de catecolato de titanio aislado y/o purificado se puede convertir a continuación en una forma de sal más soluble para su incorporación a una batería de flujo. La forma aislada y/o purificada de los complejos de catecolato de titanio puede tener menos materiales extraños, tales como ácidos o iones cloruro, de lo que es posible por otros métodos sintéticos, al menos sin realizar operaciones de purificación laboriosas en el complejo de catecolato de titanio inicial. Por lo tanto, los métodos de la presente descripción ofrecen la oportunidad adicional de mejorar el rendimiento de la batería de flujo a través del acceso fácil a soluciones electrolíticas de alta pureza que contienen complejos de catecolatos de titanio. Las soluciones electrolíticas de alta pureza pueden ser deseables para mejorar la durabilidad y el rendimiento de funcionamiento de las baterías de flujo y los sistemas electroquímicos relacionados. No obstante, si se pueden tolerar sales extrañas u otros materiales en el uso final previsto del

complejo de catecolato de titanio, la forma protonada del complejo de catecolato de titanio se puede utilizar directamente.

5 Aunque los ligandos catecolato pueden producir complejos de titanio con propiedades electroquímicas deseables, estos ligandos son relativamente hidrófobos y pueden conducir a soluciones electrolíticas que tienen concentraciones relativamente bajas de material activo. Los ligandos catecolato sustituidos que portan uno o más grupos solubilizantes pueden conducir a soluciones electrolíticas que tienen concentraciones más altas de material activo. Ventajosamente, los métodos de la presente descripción que utilizan oxiclورو de titanio o tetraclورو de titanio son totalmente compatibles tanto con ligandos catecolato no sustituidos como con varios tipos de ligandos catecolato sustituidos. Por consiguiente, los métodos de la presente descripción pueden proporcionar una mejora adicional en el rendimiento de la batería de flujo al permitir que se preparen soluciones electrolíticas de mayor concentración. A continuación, se proporciona una discusión adicional de ligandos catecolato sustituidos adecuados. Ventajosamente, tales ligandos catecolato sustituidos se pueden producir sintéticamente mediante series relativamente simples de reacciones orgánicas.

15 Por consiguiente, la presente descripción proporciona diversos métodos dirigidos a la preparación de complejos de catecolato de titanio utilizando oxiclورو de titanio o tetraclورو de titanio como fuente de titanio.

20 En diversas realizaciones, los métodos de la presente descripción pueden incluir combinar uno o más ligandos catecolato y oxiclورو de titanio en una solución acuosa, y hacer reaccionar los uno o más ligandos catecolato con el oxiclورو de titanio en la solución acuosa para formar un complejo de catecolato de titanio.

25 El término "oxiclورو de titanio" puede ser referido como sinónimo de "solución que comprende hidroc্লورو de clورو de titanio (IV)". Tales soluciones se describen con el número CAS 92334-13-3 y están disponibles de varios proveedores, tales como Cristal. Típicamente, tales soluciones exhiben un pH de aproximadamente 1 o menos. Por consiguiente, en algunas realizaciones, se puede utilizar una solución de oxiclورو de titanio para preparar la solución acuosa a partir de la cual se forma posteriormente el complejo de catecolato de titanio. La formación del complejo de catecolato de titanio puede tener lugar posteriormente empleando las condiciones adicionales establecidas a continuación.

30 En algunas u otras realizaciones, el oxiclورو de titanio se puede formar *in situ* durante el suministro de la solución acuosa. Más específicamente, el oxiclورو de titanio se puede formar *in situ* a partir de tetraclورو de titanio. Por consiguiente, en algunas realizaciones, los métodos de la presente descripción pueden incluir combinar tetraclورو de titanio con agua en condiciones en las que el tetraclورو de titanio reacciona con el agua para formar el oxiclورو de titanio. Las condiciones adecuadas para formar oxiclورو de titanio a partir de tetraclورو de titanio se exponen con más detalle a continuación. Opcionalmente, en algunas u otras realizaciones, los métodos de la presente descripción pueden incluir diluir el oxiclورو de titanio para formar la solución acuosa. La dilución, por ejemplo, se puede utilizar para alcanzar un pH deseado en la solución acuosa para formar el complejo de catecolato de titanio. Los ácidos y/o bases acuosos también se pueden utilizar para ajustar el valor de pH, como se comenta más adelante.

35 En general, la reacción entre el tetraclورو de titanio y el agua prosigue hasta el oxiclورو de titanio en presencia de cantidades limitadas de agua y/o a bajas temperaturas de reacción. El clورو de hidrógeno también se forma como un co-producto en este procedimiento. Las condiciones adecuadas para formar una solución acuosa de oxiclورو de titanio a partir de tetraclورو de titanio se describen con más detalle en La Patente de Estados Unidos Núm. 3.425.796. Las condiciones más concretas para producir oxiclورو de titanio pueden incluir enfriar el tetraclورو de titanio de aproximadamente -25°C a aproximadamente -30°C, o incluso a aproximadamente -40°C, y añadir hielo a una velocidad tal que no haya sustancialmente agua líquida presente y no elevar la temperatura de la mezcla de reacción por encima del punto de fusión del hielo. El hielo picado, raspado o en escamas puede ser particularmente adecuado para controlar la velocidad de reacción y maximizar la cantidad de área superficial de reactivo sólido. A medida que se añade el hielo, se puede formar una fase espumosa, semisólida. La agitación se puede realizar para facilitar la eliminación del co-producto de clورو de hidrógeno gaseoso. Incluso con la eliminación del clورو de hidrógeno gaseoso, una solución de oxiclورو de titanio producida tras la dilución con agua puede tener un pH de menos de aproximadamente 1. En algunas realizaciones, el pH de la solución de oxiclورو de titanio se puede ajustar con una base acuosa antes de añadir los uno o más ligandos catecolato para promover la formación del complejo. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el pH puede elevarse a un intervalo entre aproximadamente 3 y aproximadamente 4.

40 En algunas realizaciones de la presente descripción, el tetraclورو de titanio se puede hacer reaccionar con el agua a una temperatura inferior a aproximadamente 0°C. En realizaciones más específicas, el tetraclورو de titanio se puede hacer reaccionar con el agua a una temperatura que oscila entre aproximadamente -10°C y aproximadamente -40°C, o a una temperatura que oscila entre aproximadamente -20°C y aproximadamente -30°C, o a una temperatura que oscila entre aproximadamente -25°C y aproximadamente -30°C. Las temperaturas dentro de los intervalos anteriores se pueden mantener con refrigeración, mezclas de hielo-sal o baños criogénicos, según lo

considere apropiado un experto en la técnica.

En realizaciones más específicas, los métodos de la presente descripción pueden incluir enfriar tetracloruro de titanio a una temperatura inferior a aproximadamente 0°C, particularmente en un intervalo entre aproximadamente -10°C y aproximadamente -40°C y añadir agua al tetracloruro de titanio enfriado. Más concretamente, se puede añadir agua en forma de hielo al tetracloruro de titanio enfriado. El tetracloruro de titanio también puede estar en forma sólida a estas temperaturas.

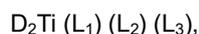
Una vez que el tetracloruro de titanio y el agua se han combinado y se ha hecho reaccionar para formar el oxiclورو de titanio, el oxiclورو de titanio se puede diluir adicionalmente con agua para formar la solución acuosa en algunas realizaciones de la presente descripción. La concentración de oxiclورو de titanio en la solución acuosa se puede determinar, al menos en parte, si se desea mantener el complejo de catecolato de titanio en solución o precipitarlo. Por ejemplo, las soluciones de oxiclورو de titanio superiores pueden ser más favorables para promover la precipitación. Las concentraciones adecuadas de oxiclورو de titanio en la solución acuosa pueden variar entre aproximadamente 0,1 M y aproximadamente 3 M, o entre aproximadamente 0,5 M y aproximadamente 2,5 M, o entre aproximadamente 1 M y aproximadamente 2 M.

Como se comentó anteriormente, los valores de pH producidos de las soluciones de oxiclورو de titanio a menudo pueden ser aproximadamente 1 o menos. Por consiguiente, en algunas realizaciones, los métodos de la presente descripción pueden incluir la elevación del pH de la solución acuosa que contiene el oxiclورو de titanio antes de formar el complejo de catecolato de titanio. Tal ajuste de pH puede tener lugar con una base antes de que se añada al menos un ligando catecolato a la solución acuosa. La base añadida puede estar en forma sólida o líquida. En algunas realizaciones, el pH de la solución acuosa puede variar entre aproximadamente 3 y aproximadamente 6, o entre aproximadamente 3 y aproximadamente 5, o entre aproximadamente 3 y aproximadamente 4, o entre aproximadamente 4 y aproximadamente 5. Tales valores de pH modestamente ácidos pueden promover precipitación de una forma protonada o "libre de sal" del complejo de catecolato de titanio en algunos casos, como se comenta más adelante.

En diversas realizaciones, el oxiclورو de titanio se puede combinar con la solución acuosa o generar *in situ* dentro de la solución acuosa antes de que se añadan uno o más ligandos catecolato a la misma. Por consiguiente, en realizaciones más específicas, los métodos de la presente descripción pueden incluir combinar los uno o más ligandos catecolato con la solución acuosa después de que se haya formado el oxiclورو de titanio. Al tener el oxiclورو de titanio presente en la solución acuosa y listo para experimentar complejación antes de que se añada al menos un ligando catecolato, se puede minimizar el tiempo durante el cual están presentes los ligandos libres potencialmente inestables.

En algunas realizaciones, la combinación de uno o más ligandos catecolato con la solución acuosa puede incluir la adición de uno o más ligandos catecolato a la solución acuosa. Los uno o más ligandos catecolato se pueden añadir a la solución acuosa en forma sólida o disolver en una solución (p. ej., una solución en agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico miscible con agua). En otras realizaciones, la combinación de los uno o más ligandos catecolato con la solución acuosa puede incluir la adición de la solución acuosa a los uno o más ligandos catecolato. Nuevamente, los uno o más ligandos catecolato pueden estar en forma sólida o disueltos en solución en tales realizaciones. En las realizaciones anteriores, se considera que las suspensiones acuosas de uno o más ligandos catecolato constituyen una forma sólida.

En realizaciones más específicas, el complejo de catecolato de titanio producido por los métodos de la presente descripción puede tener la fórmula



en donde D es H, NH_4^+ , NR_4^+ (R=alquilo), Li^+ , Na^+ , K^+ , o cualquier combinación de los mismos; y L_1 , L_2 y L_3 son ligandos, siendo al menos uno de L_1 , L_2 o L_3 un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido. Estos términos se referirán en la presente memoria a las formas no unidas y unidas a metales de estas sustancias. Los complejos de catecolato de titanio que tienen este tipo de fórmula se pueden obtener cuando cada uno de L_1 , L_2 y L_3 son ligandos quelantes. Como se comenta en la presente memoria, la forma protonada (es decir, D=H) de los complejos de catecolato de titanio a veces se puede obtener directamente a partir de la solución acuosa en condiciones ligeramente ácidas. En realizaciones adicionales, se puede obtener una forma de sal de los complejos de catecolato de titanio haciendo reaccionar la forma protonada producida inicialmente con una o más bases acuosas. Las bases acuosas que contienen cationes monovalentes (p. ej., NH_4^+ , Li^+ , Na^+ o K^+) pueden ser particularmente ventajosas para la incorporación a la solución electrolítica de una batería de flujo. Otras bases acuosas, incluidas las que contienen cationes divalentes, pueden ser adecuadas para diversas aplicaciones alternativas. Si la forma protonada del complejo de catecolato de titanio precipita, se puede añadir a la base acuosa y experimentar reacción y disolución para formar una forma de sal alternativa. Si no se produce precipitación, la base acuosa se puede añadir a la solución acuosa en la que ocurrió la reacción hasta que se haya alcanzado un pH deseado y se haya producido

una forma de sal diferente *in situ*.

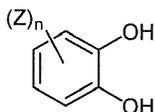
En realizaciones alternativas, D puede ser un ion metálico divalente, un catión metálico trivalente o un catión tetraalquilamonio. Aunque los cationes metálicos monovalentes tales como los cationes de metales alcalinos (p. ej., Li^+ , Na^+ , K^+ , o cualquier combinación de los mismos) pueden ser deseables para su inclusión en la solución electrolítica de una batería de flujo, otras formas de contraiones pueden ser deseables para otros fines. Por ejemplo, las formas de contraiones alternativas pueden ser deseables para propósitos de purificación en algunos casos. La conversión en una forma de contraión monovalente puede tener lugar después del aislamiento y la purificación, si fuera necesario.

En algunas realizaciones, uno de L_1 , L_2 y L_3 puede ser un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido. En algunas realizaciones, dos de L_1 , L_2 y L_3 puede ser un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido. En otras realizaciones más, cada uno de L_1 , L_2 y L_3 puede ser un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido. Se puede utilizar cualquier combinación de ligandos catecolato y ligandos catecolato sustituidos en las realizaciones anteriores. Por ejemplo, los complejos de catecolato de titanio pueden contener un ligando catecolato sustituido y dos ligandos catecolato no sustituidos en algunas realizaciones de la presente descripción. A continuación, se presentan otros ligandos adecuados que pueden presentarse junto con los ligandos catecolato y/o los ligandos catecolato sustituidos.

Como se emplea en la presente memoria, el término "catecolato sustituido" se referirá a un compuesto de catecol (es decir, 1,2-dihidroxibenceno) en el que al menos una posición del anillo aromático se ha sustituido con un grupo funcional adicional, tal como un grupo funcional heteroatómico. Como se emplea en la presente memoria, el término "grupo funcional heteroatómico" se referirá a cualquier agrupación de átomos que contenga O, N o S. Los grupos funcionales heteroátomo pueden mejorar la solubilidad de los ligandos catecolato y sus complejos de coordinación de titanio resultantes. Algunos ejemplos adecuados de catecolatos sustituidos con heteroátomos se analizan en detalle a continuación.

En algunas realizaciones, los ligandos catecolato sustituidos adecuados pueden incluir, por ejemplo, compuestos de catecol que contienen uno o más grupos funcionales alquilo, alquenilo, alquinilo, ácido carboxílico, éster carboxílico, amida, formilo, ciano, halo, hidroxilo, sulfonato, ácido sulfónico, fosfonato o ácido fosfónico. En algunas realizaciones, los ligandos catecolato sustituidos adecuados pueden contener un grupo funcional. En algunas realizaciones, los ligandos catecolato sustituidos que contienen un solo grupo funcional pueden tener el grupo funcional presente en la posición 4 del anillo aromático. Sin embargo, los ligandos catecolato sustituidos pueden soportar funcionalidad en cualquier posición de anillo abierto. En algunas u otras realizaciones, los ligandos catecolato sustituidos adecuados pueden contener dos grupos funcionales adicionales. En realizaciones más concretas, los ligandos catecolato sustituidos adecuados pueden contener uno o dos grupos de ácido sulfónico. Los ligandos catecolato que contienen grupos de ácido sulfónico pueden ser particularmente deseables para aumentar la solubilidad de los complejos de catecolato de titanio. Los hidroxicatecoles y los carboxicatecoles pueden tener un interés similar a este respecto.

En algunas u otras realizaciones más concretas, los ligandos catecolato sustituidos adecuados para su uso en los métodos de la presente descripción pueden incluir aquellos que tienen una estructura

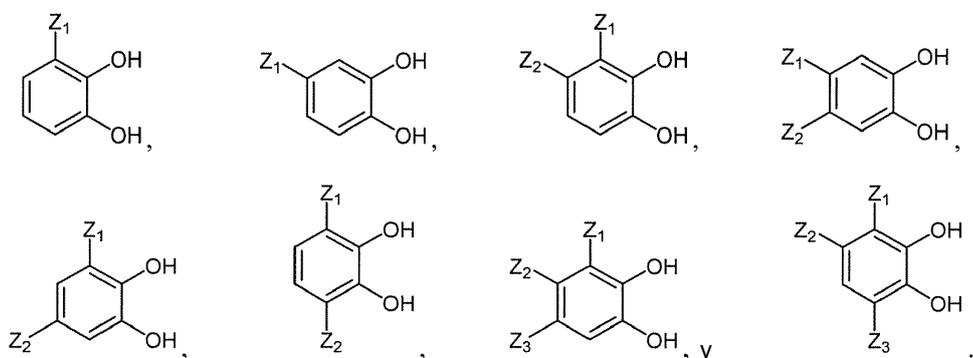


en forma neutra o en forma de sal. Z es un grupo funcional heteroatómico seleccionado del grupo que consiste en $A^1R^{A^1}$, $A^2R^{A^2}$, $A^3R^{A^3}$, CHO y ácido sulfónico. La variable n es un número entero que oscila entre 1 y 4, de modo que uno o más Z están unidos al ligando catecolato sustituido en una posición del anillo aromático abierto. Cada Z es igual o diferente cuando hay más de un Z presente. A^1 es $-(\text{CH}_2)_a-$ o $-(\text{CHOR})(\text{CH}_2)_a-$, R^{A^1} es $-\text{OR}^1$ o $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_bR^1$, a es un número entero que oscila entre 0 y aproximadamente 6, con la condición de que R^1 no es H cuando a es 0 y R^{A^1} es $-\text{OR}^1$, y b es un número entero que oscila entre 1 y aproximadamente 10. A^2 es $-(\text{CH}_2)_c-$ o $-\text{CH}(\text{O}^2)(\text{CH}_2)_d-$, R^{A^2} es $-\text{NR}^3R^4$, un aminoácido unido al carbono, o $-\text{C}(=\text{O})\text{XR}^5$, X es $-\text{O}-$ o $-\text{NR}^6-$, c es un número entero que oscila entre 0 y aproximadamente 6, y d es un número entero que oscila entre 0 y aproximadamente 4. A^3 es $-\text{O}-$ o $-\text{NR}^2-$, R^{A^3} es $-(\text{CHR}^7)_e\text{O}^1$, $-(\text{CHR}^7)_e\text{NR}^3R^4$, $-(\text{CHR}^7)_e\text{C}(=\text{O})\text{XR}^5$, o $-\text{C}(=\text{O})(\text{CHR}^7)_fR^8$, e es un número entero que oscila entre 1 y aproximadamente 6, con la condición de que e no sea 1 cuando A^3 es $-\text{O}-$, y f es un número entero que oscila entre 0 y aproximadamente 6. R es H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ sustituido con heteroátomo o carboxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$. R^1 es H, metilo, etilo, un poliol $\text{C}_2\text{-C}_6$ unido a través de un enlace éter o un enlace éster, o carboxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$. R^2 , R^3 , R^4 y R^6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ sustituido con heteroátomo. R^5 es H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ sustituido con heteroátomo, un poliol $\text{C}_2\text{-C}_6$ unido a través de un enlace éster, un hidroxiaácido unido a través de un enlace éster, un ácido poliglicólico unido a través de un enlace éster, un aminoalcohol unido a través de un enlace éster o un enlace amida, un

aminoácido unido a través de un enlace éster o un enlace amida, o $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b\text{R}^1$. R^7 es H u OH. R^8 es H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ sustituido con heteroátomo, un poliol $\text{C}_2\text{-C}_6$ unido a través de un enlace éter o un enlace éster, un hidroxíácido unido a través de un enlace éter o un enlace éster, un ácido poliglicólico unido a través de un enlace éter o un enlace éster, un aminoalcohol unido a través de un enlace éter, un enlace éster, o un enlace amida, un aminoácido unido a través de un enlace éter, un enlace éster, o un enlace amida, un aminoácido unido a carbono, o $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_b\text{R}^1$.

Con respecto al término "forma de sal", se debe entender que este término se refiere a cualquier funcionalidad en Z que pueda ser protonada o desprotonada. De manera similar, el término "forma neutra" se debe entender para Z no cargado. Para cualquier estructura química concreta de ligandos catecolato sustituidos mostrados en la presente memoria aquí, la forma de "ligando libre" protonada se mostrará como una cuestión de conveniencia.

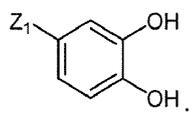
Los ligandos catecolato sustituidos de la presente descripción pueden tener uno, dos, tres o cuatro grupos funcionales heteroatómicos Z que sustituyen las posiciones abiertas del anillo aromático. Cuando hay más de un Z presente, cada grupo funcional heteroatómico Z puede ser igual o diferente. En realizaciones más específicas, el ligando catecolato sustituido puede tener uno, dos o tres grupos funcionales heteroatómicos Z, de modo que su estructura se encuentre entre las que se muestran a continuación.



En realizaciones aún más específicas, el ligando catecolato sustituido puede tener una funcionalidad Z, de modo que su estructura está entre



En realizaciones aún más específicas, el ligando catecolato sustituido puede tener la fórmula



Como se indicó anteriormente, Z puede incluir varios grupos funcionales heteroatómicos que pueden mejorar la solubilidad de los ligandos catecolato sustituidos y sus compuestos de coordinación. A continuación, se muestran ejemplos ilustrativos de diversas clases de ligandos catecolato sustituidos que incorporan tales grupos funcionales heteroatómicos.

En algunas realizaciones, Z puede ser $\text{A}^1\text{R}^{\text{A}1}$, en donde A^1 es $-(\text{CH}_2)_a-$ o $-(\text{CHOR})(\text{CH}_2)_a-$, $\text{R}^{\text{A}1}$ es $-\text{OR}^1$ o $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_b\text{R}^1$, a es un número entero que oscila entre 0 y aproximadamente 6, y b es un número entero que oscila entre 1 y aproximadamente 10. Cuando A^1 es $-(\text{CH}_2)_a-$ y a es 0, se debe entender que $\text{R}^{\text{A}1}$ se une directamente al anillo aromático del catecolato sustituido. Del mismo modo, cuando A^1 es $-(\text{CHOR})(\text{CH}_2)_a-$ y a es 0, se debe entender que $\text{R}^{\text{A}1}$ está unido indirectamente al anillo aromático por un grupo intermedio $-(\text{CHOR})$. En algunas realizaciones de la presente descripción, a puede ser 0. En otras diversas realizaciones de la presente descripción, a puede oscilar entre 1 y 6, o entre 1 y 4, o entre 0 y 4, o entre 1 y 3.

En los ligandos catecolato sustituidos de la presente descripción, R es H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ sustituido con heteroátomo o carboxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ y R^1 es H, metilo, etilo, un alquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$, un alquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$ sustituido con heteroátomo, un poliol $\text{C}_2\text{-C}_6$ unido a través de un enlace éter o un enlace éster, o carboxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$. Es decir, al

menos una porción de R^{A1} se puede definir por una estructura de poliol que está unida a través de un enlace de éter o un enlace de éster al resto de la estructura de R^{A1} a A^1 , o al anillo aromático del ligando catecolato sustituido. Los polioles ilustrativos y sus diversos modos de unión se comentan adicionalmente más adelante. Los grupos alquilo C_1 - C_6 ilustrativos que pueden estar presentes en cualquiera de las diversas realizaciones de la presente descripción pueden incluir, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, 2,2-dimetilbutilo, hexilo, isohexilo y similares. Como se emplea en la presente memoria, el término "alquilo C_1 - C_6 sustituido con heteroátomo" se referirá a un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que en el que se han reemplazado uno o más de sus átomos de hidrógeno por un grupo funcional que contiene oxígeno o nitrógeno. " C_1 - C_6 sustituido con heteroátomo" también se referirá a un grupo alquilo de cadena lineal o cadena ramificada en el que se han reemplazado uno de sus átomos de carbono de la cadena principal y sus átomos de hidrógeno acompañantes por un grupo funcional que contiene oxígeno o nitrógeno.

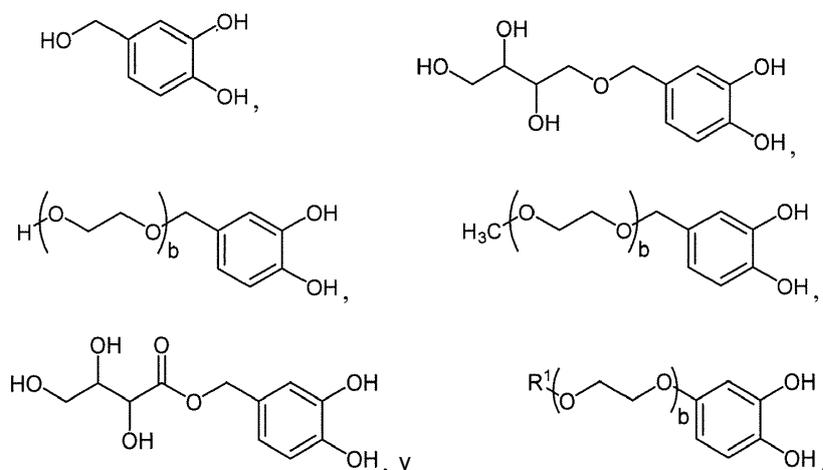
En algunas realizaciones, con respecto a A^1R^{A1} , se debe hacer la siguiente salvedad: R^1 no es H cuando a es 0 y R^{A1} es $-OR^1$.

Como se emplea en la presente memoria, el término "poliol" se referirá a cualquier compuesto que tenga dos o más grupos funcionales alcohol. La funcionalidad heteroatómica adicional, tal como las aminas y los ácidos carboxílicos, puede estar presente opcionalmente dentro de un poliol. Por lo tanto, el término "poliol" también abarca análogos aminoalcohol e hidroxiaácido de glicoles no modificados y polioles superiores. Como se emplea en la presente memoria, el término "poliol superior" se referirá a un poliol que tiene más de dos grupos funcionales alcohol. Los polioles ilustrativos que pueden estar presentes dentro de R^{A1} incluyen cualquier poliol C_2 - C_6 , incluidos glicoles, polioles superiores y monosacáridos. Al igual que con el término "poliol", se debe entender que el término "monosacárido" también incluye tanto el monosacárido de base como los correspondientes alcoholes de azúcar, ácidos de azúcar y desoxiazúcares del monosacárido de base, incluyendo cualquier forma de cadena abierta o cerrada de estos materiales.

Los polioles ilustrativos que pueden estar presentes en las diversas realizaciones de la presente descripción incluyen, por ejemplo, 1,2-etanodiol (etilenglicol), 1,2-propanodiol (propilenglicol), 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, glicerol, eritritol, treitol, arabitol, xilitol, ribitol, manitol, sorbitol, galacitol, fucitol, iditol, inositol, glicolaldehído, gliceraldehído, 1,3-dihidroxiacetona, eritrosa, treosa, eritrosa, ribosa, eritrosa, lixosa, xilosa, ribulosa, xilulosa, alosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, talosa, psicosa, fructosa, sorbosa, tagatosa, desoxirribosa, ramnosa, fucosa, ácido glicérico, ácido xilónico, ácido glucónico, ácido ascórbico, ácido glucurónico, ácido galacturónico, ácido idurónico, ácido tartárico, ácido galactarico y ácido glucárico. Cualquier forma enantiomérica y/o diastereomérica de estos compuestos también está incluida dentro del término "poliol" en la presente descripción, así como sus formas de anillo abierto o cerrado, si se formaran.

Las realizaciones más concretas con respecto a A^1R^{A1} pueden incluir, por ejemplo, aquellas en los que a es 0 o 1, A^1 es $-(CH_2)_a$ y R^{A1} es $-OR^1$, haciéndose la salvedad anterior en algunas realizaciones; y a es 0 o 1, A^1 es $-(CH_2)_a$ y R^{A1} es $-(OCH_2CH_2O)_bR^1$.

En realizaciones aún más concretas con respecto a A^1R^{A1} , los ligandos catecolato sustituidos adecuados pueden incluir los siguientes:



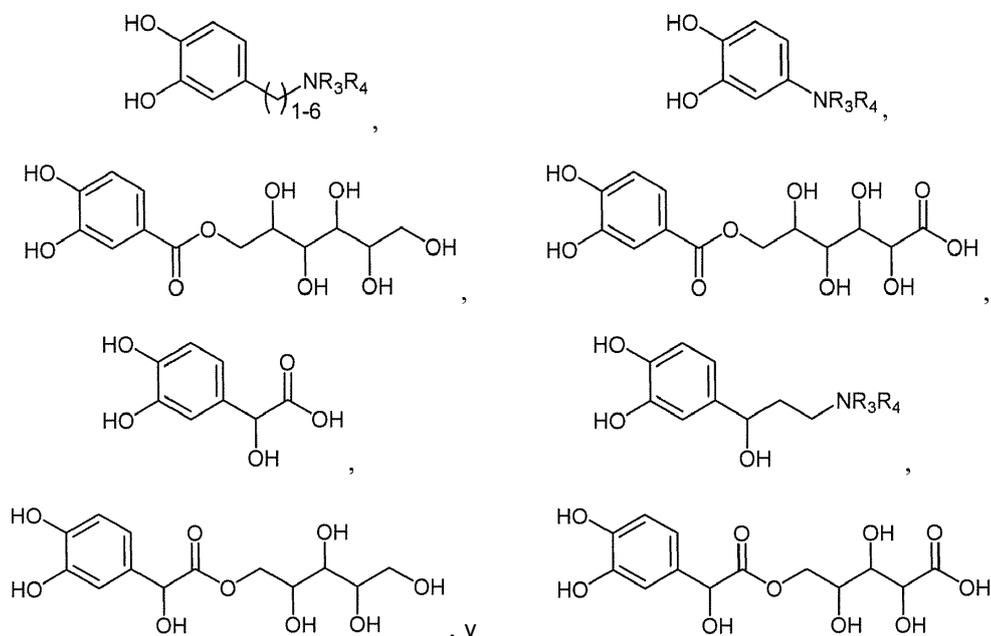
En algunas realizaciones, Z puede ser A^2R^{A2} , en donde A^2 es $-(CH_2)_c$ o $-(CH_2O^2)(CH_2)_d$, R^{A2} es $-NR^3R^4$, un aminoácido unido al carbono, o $-C(=O)XR^5$, X es $-O-$ o $-NR^6$, c es un número entero que oscila entre 0 y aproximadamente 6, d es un número entero que oscila entre 0 y aproximadamente 4. R^2 , R^3 , R^4 y R^6 se seleccionan

independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₆ o alquilo C₁-C₆ sustituido con heteroátomo. Del mismo modo, R⁵ es H, alquilo C₁-C₆, alquilo C₁-C₆ sustituido con heteroátomo, un poliol C₂-C₆ unido a través de un enlace éster, un hidroxiaácido unido a través de un enlace éster, un ácido poliglicólico unido a través de un enlace éster, un aminoalcohol unido a través de un enlace éster o un enlace amida, un aminoácido unido a través de un enlace éster o un enlace amida, o -(CH₂CH₂O)_bR¹, en donde R¹ se define como antes. En algunas realizaciones, c puede oscilar entre 0 y 4, o entre 1 y 5, o entre 1 y 4, o entre 1 y 3. En algunas realizaciones, d puede oscilar entre 0 y 3, o entre 0 y 2, o entre 1 y 3.

Con respecto a los aminoácidos conectados al carbono, los aminoácidos pueden estar conectados al carbono por su carbono alfa en diversas realizaciones (es decir, adyacente a las funcionalidades carboxilato y amino). Como se emplea en la presente memoria, el término "aminoácido" se referirá a cualquier grupo de átomos que contenga al menos un grupo amina y un grupo ácido carboxílico, opcionalmente en forma protegida. En realizaciones más específicas, el término "aminoácido" se referirá a aminoácidos de origen natural en sus formas D o L, incluidos los oligómeros de los mismos. Los aminoácidos ilustrativos que pueden estar presentes de manera natural pueden incluir, por ejemplo, arginina, histidina, lisina, ácido aspártico, ácido glutámico, serina, treonina, asparragina, glutamina, cisteína, glicina, prolina, alanina, valina, isoleucina, leucina, metionina, fenilalanina, tirosina y triptófano, así como sus derivados sintéticos. Estos aminoácidos y otros pueden estar presentes en formas unidas a éster o unidas a amida como se comenta adicionalmente más adelante.

Las realizaciones más concretas con respecto a A²R^{A2} puede incluir, por ejemplo, aquellos en los que A² es -(CH₂)_c, c es un número entero que oscila entre 1 y 6, o entre 1 y 3, y R^{A2} es -NR³R⁴ en el que R³ y R⁴ son H o CH₃; A² es -(CH₂)_c, c es 0 y R^{A2} es -NR³R⁴ en el que R³ y R⁴ son H o CH₃; A² es -(CH₂)_c, c es 0 y R^{A2} es -C(=O)XR⁵ en el que X es O y R⁵ es un poliol C₂-C₆ unido a través de un enlace éster, un hidroxiaácido unido a través de un enlace éster, un ácido poliglicólico unido a través de un enlace éster, un aminoalcohol unido a través de un enlace éster o un aminoácido unido a través de un enlace éster; A² es -CH(O²)(CH₂)_d, R² es H, d es un número entero entre 1 y 4, y R^{A2} es -NR³R⁴ en el que R³ y R⁴ son H o CH₃; y A² es -CH(O²)(CH₂)_d, R² es H, d es un número entero entre 1 y 4, y R^{A2} es -C(=O)XR⁵ en el que X es O y R⁵ es un poliol C₂-C₆ unido a través de un enlace éster, un hidroxiaácido unido a través de un enlace éster, un ácido poliglicólico unido a través de un enlace éster, un aminoalcohol unido a través de un enlace éster o un aminoácido unido a través de un enlace éster.

En realizaciones aún más concretas con respecto a A²R^{A2}, los ligandos catecolato sustituidos adecuados pueden incluir lo siguiente:



En algunas realizaciones, Z puede ser A³R^{A3}, en donde A³ es -O- o -NR²-, R^{A3} es -(CHR⁷)_eO¹, -(CHR⁷)_eNR³R⁴, -(CHR⁷)_eC(=O)XR⁵, o -(C=O)(CHR⁷)_eR⁸, e es un número entero entre 1 y aproximadamente 6, f es un número entero entre 0 y aproximadamente 6, R⁷ es H u OH, y R⁸ es h, alquilo C₁-C₆, alquilo C₁-C₆ sustituido con heteroátomo, un poliol C₂-C₆ unido a través de un enlace éter o un enlace éster, un hidroxiaácido unido a través de un enlace éter o un enlace éster, un aminoalcohol unido a través de un enlace éter, un enlace éster, o un enlace amida, un aminoácido unido a través de

un enlace éter, un enlace éster, o un enlace amida, un aminoácido unido al carbono, o $-(OCH_2CH_2O)_bR^1$. En otras diversas realizaciones de la presente descripción, e puede oscilar entre 2 y 6, o entre 1 y 4, o entre 1 y 3. En otras diversas realizaciones de la presente descripción, f puede oscilar entre 1 y 6, o entre 1 y 4, o entre 0 y 4, o entre 1 y 3.

5

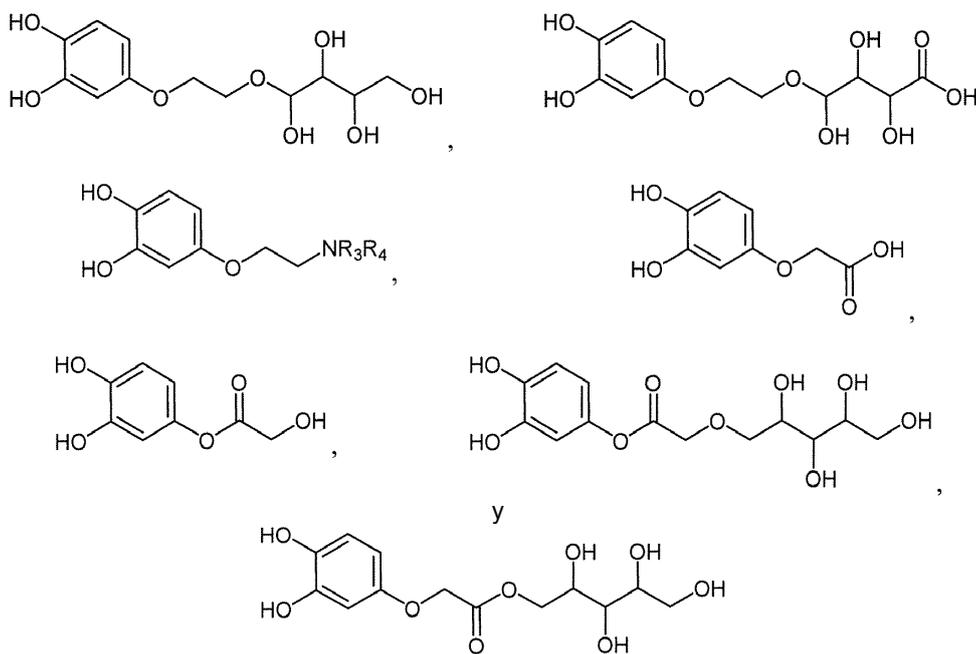
Con respecto a $A^3R^{A^3}$, se debe hacer la siguiente salvedad: e no es 1 cuando A^3 es -O-.

10

Las realizaciones más concretas con respecto a $A^3R^{A^3}$ pueden incluir, por ejemplo, aquellos en los que A^3 es -O-, R^{A^3} es $-(CHR^7)_eO^1$, y e es un número entero que oscila de 2 a 6; A^3 es -O-, R^{A^3} es $-(CHR^7)_eNR^3R^4$, y e es un número entero que oscila de 1 a 6; A^3 es -O-, R^{A^3} es $-(CHR^7)_eC(=O)OR^5$, y e es un número entero que oscila de 2 a 6; y A^3 es -O-, R^{A^3} es $-C(=O)(CHR^7)_fR^6$ y f es un número entero que oscila de 0 a 6 o de 1 a 6.

15

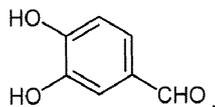
En realizaciones aún más concretas con respecto a $A^3R^{A^3}$, los ligandos catecolato sustituidos adecuados pueden incluir los siguientes:



20

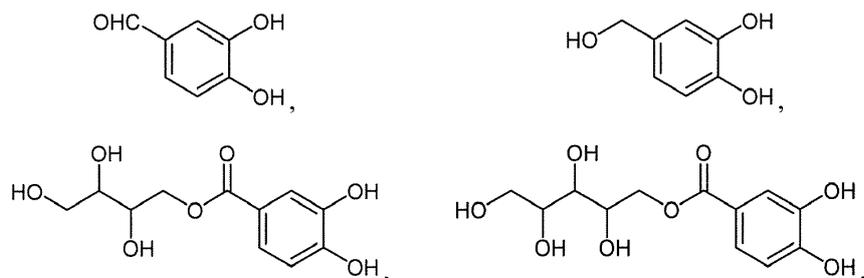
En otras realizaciones más de la presente descripción, el ligando catecolato sustituido de la presente descripción puede tener uno o más Z que es CHO, como se muestra en la estructura ejemplar a continuación.

25

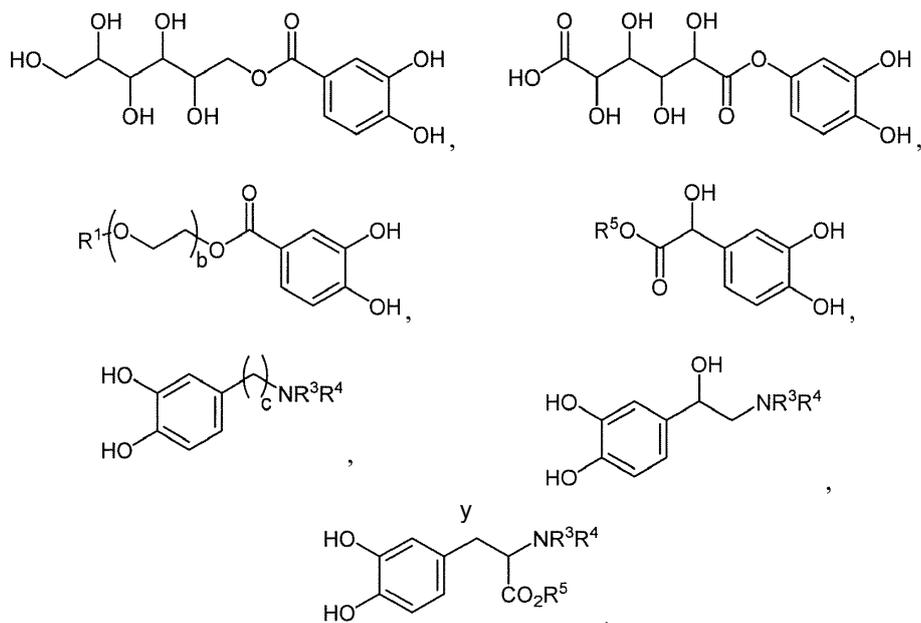


30

En otras realizaciones más específicas de la presente descripción, el ligando catecolato sustituido puede tener una estructura seleccionada entre las siguientes:

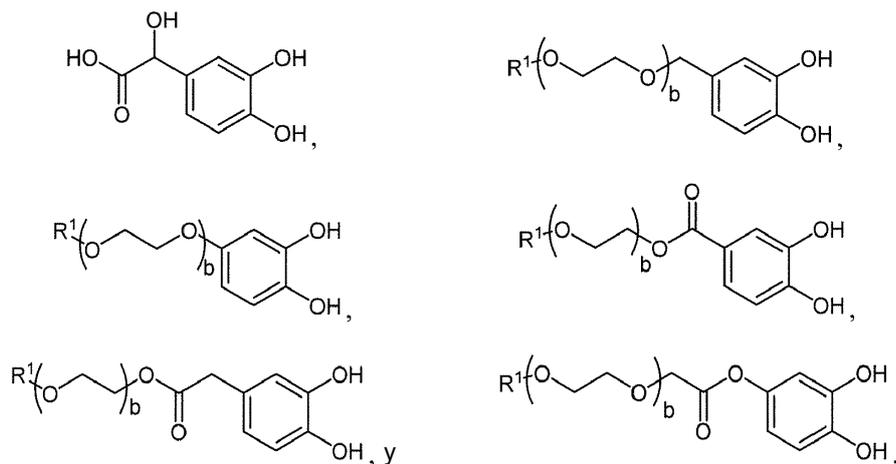


35



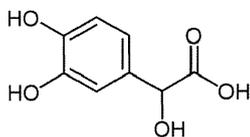
5

10 En otras realizaciones más específicas de la presente descripción, el ligando catecolato sustituido puede tener una estructura seleccionada entre las siguientes



15

20 En otras realizaciones más de la presente descripción, el ligando catecolato sustituido puede ser ácido 3,4-dihidroximandelico, que tiene la estructura



20

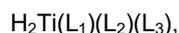
En realizaciones más específicas, el complejo de catecolato de titanio puede tener la fórmula



en donde D es H, NH_4^+ , NR_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , o cualquier combinación de los mismos; y L_1 , L_2 y L_3 son ligandos, siendo al menos uno de L_1 , L_2 o L_3 un ligando catecolato sustituido. Los ligandos catecolato sustituidos adecuados incluyen los descritos anteriormente. En algunas realizaciones, cada uno de L_1 , L_2 y L_3 puede ser un ligando catecolato o un

30

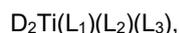
En algunas u otras realizaciones más específicas, el complejo de catecolato de titanio puede tener la fórmula



5 en donde L_1 , L_2 y L_3 son ligandos, y al menos uno de L_1 , L_2 y L_3 es un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido. Los ligandos catecolato sustituidos adecuados pueden incluir los descritos anteriormente. En algunas realizaciones, cada uno de L_1 , L_2 y L_3 puede ser un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido. Como se indicó anteriormente, tales complejos de catecolato de titanio se pueden aislar adecuadamente de la solución acuosa como un sólido en algunas realizaciones. Específicamente, tales complejos de catecolato de titanio pueden precipitarse de la solución acuosa a medida que se forman en muchos casos. Posteriormente, los complejos de catecolato de titanio precipitados se pueden aislar en forma sólida, tal como mediante decantación, filtración, 10 centrifugación o similares.

Al obtener un complejo de catecolato de titanio en forma sólida con la fórmula $\text{H}_2\text{Ti}(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, como se definió anteriormente, el complejo se puede purificar adicionalmente en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la forma sólida del complejo se puede lavar con agua o un disolvente de lavado adecuado en el que el complejo de catecolato de titanio es sustancialmente insoluble. En algunas u otras realizaciones, el complejo de catecolato de titanio se puede recrystalizar para efectuar su purificación adicional. En realizaciones alternativas, la forma sólida del complejo de catecolato de titanio se puede utilizar "tal como se formó" sin someterse a una purificación adicional. 15

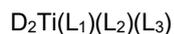
En algunas realizaciones, un complejo de catecolato de titanio en forma sólida con la fórmula $\text{H}_2\text{Ti}(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, como se definió anteriormente, se puede convertir adicionalmente en otra forma de sal en algunas realizaciones. Específicamente, en algunas realizaciones, los métodos de la presente descripción pueden incluir adicionalmente hacer reaccionar el complejo de catecolato de titanio con una base acuosa para formar una sal del complejo de catecolato de titanio. Las bases acuosas adecuadas pueden incluir, por ejemplo, hidróxido de amonio, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y similares, y cualquier combinación de las mismas. Las sales carbonato y bicarbonato correspondientes se pueden utilizar de manera similar. Por consiguiente, en tales realizaciones, el complejo de catecolato de titanio se puede obtener en una forma de sal que tiene la fórmula 20



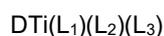
30 en donde D es NH_4^+ , NR_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , o cualquier combinación de los mismos; y L_1 , L_2 y L_3 son los ligandos definidos anteriormente. En algunas realizaciones, D puede ser una mezcla de cationes Na^+ y K^+ , tal como una mezcla aproximadamente 1:1 de estos cationes. Pueden ser particularmente deseables mezclas catiónicas, tales como una mezcla de Na^+ y K^+ , con el fin de aumentar la solubilidad de los complejos de catecolato de titanio. Además de los cationes monovalentes establecidos anteriormente, las bases acuosas que contienen cationes divalentes se pueden utilizar de manera relacionada, particularmente en los casos en que el complejo no está destinado a utilizarse en una solución electrolítica de una batería de flujo. 35

En diversas realizaciones, el complejo de catecolato de titanio se puede disolver en una solución acuosa que tiene un pH alcalino después de añadir la base acuosa. En algunas realizaciones, el pH alcalino puede encontrarse en un intervalo de aproximadamente 9 a aproximadamente 12, que puede ser particularmente deseable para promover la estabilidad y la solubilidad del complejo de catecolato de titanio. Estas condiciones de pH también pueden ser particularmente compatibles para su uso junto con baterías de flujo y sus diversos componentes. Otros intervalos de pH alcalino adecuados pueden incluir, por ejemplo, aproximadamente 7 a aproximadamente 7,5, o aproximadamente 7,5 a aproximadamente 8, o aproximadamente 8 a aproximadamente 8,5, o aproximadamente 8,5 a aproximadamente 9, o aproximadamente 9,5 a aproximadamente 10, o aproximadamente 10 a aproximadamente 10,5, o aproximadamente 10,5 a aproximadamente 11, o aproximadamente 11 a aproximadamente 11,5, o aproximadamente 11,5 a aproximadamente 12, o aproximadamente 12 a aproximadamente 12,5, o aproximadamente 12,5 a aproximadamente 13, o aproximadamente 13 a aproximadamente 13,5, o aproximadamente 13,5 a aproximadamente 14 . 40 45 50

En otras realizaciones más, los complejos de catecolato de titanio que tiene la fórmula



55 en donde D es H, NH_4^+ , NR_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , o cualquier combinación de los mismos puede experimentar una reducción para producir complejos de catecolato de titanio que tiene la fórmula

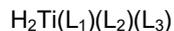


60 en donde D es H, NH_4^+ , NR_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , o cualquier combinación de los mismos; y L_1 , L_2 y L_3 se definen como antes. Es decir, las formas tanto oxidadas (es decir, Ti^{4+}) como reducidas (es decir, Ti^{3+}) de los complejos de catecolato de titanio se pueden producir de acuerdo con las diversas realizaciones de la presente descripción.

Por consiguiente, en realizaciones más específicas de la presente descripción, los métodos para formar un complejo

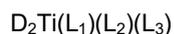
de catecolato de titanio pueden incluir: combinar oxiclورو de titanio y al menos aproximadamente 3 equivalentes de al menos un ligando catecolato o ligando catecolato sustituido en agua para formar una solución acuosa, y hacer reaccionar el al menos un ligando catecolato o ligando catecolato sustituido con el oxiclورو de titanio para producir

5



en donde L_1 , L_2 y L_3 son un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido. En algunas realizaciones, los métodos pueden incluir adicionalmente aislar el complejo de catecolato de titanio que tiene la fórmula $\text{H}_2\text{Ti}(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$ en forma de un sólido. En algunas u otras realizaciones adicionales, los métodos pueden incluir adicionalmente hacer reaccionar el complejo de catecolato de titanio que tiene la fórmula $\text{H}_2\text{Ti}(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$ con una base acuosa para formar un complejo de catecolato de titanio que tiene la fórmula

10

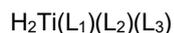


15

en donde D es NH_4^+ , NR_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , o cualquier combinación de los mismos, y L_1 , L_2 y L_3 son un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido.

De manera similar, en otras realizaciones más específicas de la presente descripción, los métodos para formar un complejo de catecolato de titanio pueden incluir: combinar tetracloruro de titanio y agua en condiciones en las que el tetracloruro de titanio reacciona con el agua para formar oxiclورو de titanio, formando una solución acuosa con el oxiclورو titanio, añadiendo al menos aproximadamente 3 equivalentes de al menos un ligando catecolato o ligando catecolato sustituido a la solución acuosa, y haciendo reaccionar el al menos un ligando catecolato o ligando catecolato sustituido con el oxiclورو de titanio para producir un compuesto que tiene la fórmula

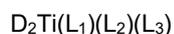
20



25

en donde L_1 , L_2 y L_3 son un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido. En algunas realizaciones, los métodos pueden incluir adicionalmente aislar el complejo de catecolato de titanio que tiene la fórmula $\text{H}_2\text{Ti}(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$ en forma de un sólido. En algunas u otras realizaciones adicionales, los métodos pueden incluir adicionalmente hacer reaccionar el complejo de catecolato de titanio que tiene la fórmula $\text{H}_2\text{Ti}(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$ con una base acuosa para formar un complejo de catecolato de titanio que tiene la fórmula

30



35

en donde D es NH_4^+ , NR_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , o cualquier combinación de los mismos, y L_1 , L_2 y L_3 son un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido.

En algunas realizaciones, los complejos de catecolato de titanio de la presente descripción pueden incluir otros ligandos combinados con al menos un ligando catecolato o ligando catecolato sustituido. Cualquier ligando que no sea un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido puede incluir, por ejemplo, ascorbato, citrato, glicolato, un poliol, gluconato, hidroxialcanoato, acetato, formiato, benzoato, malato, maleato, ftalato, sarcosinato, salicilato, oxalato, urea, poliamina, aminofenolato, acetilacetato y lactato. Cuando sea químicamente factible, se debe reconocer que los ligandos adicionales se pueden sustituir opcionalmente con al menos un grupo seleccionado entre alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, alqueno $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquino $\text{C}_1\text{-C}_6$, grupos arilo o heteroarilo de 5 o 6 miembros, un ácido borónico o un derivado del mismo, un ácido carboxílico o un derivado del mismo, ciano, haluro, hidroxilo, nitro, sulfonato, un ácido sulfónico o un derivado del mismo, un fosfonato, un ácido fosfónico o un derivado del mismo, o un glicol, tal como polietilenglicol. El alcanoato incluye cualquiera de las formas alfa, beta y gamma de estos ligandos. Las poliaminas incluyen, pero no se limitan a, etilendiamina, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA).

40

Otros ejemplos de ligandos monodentados que pueden estar presentes opcionalmente en los complejos de catecolato de titanio incluyen, por ejemplo, haluros, cianuro, carbonilo o monóxido de carbono, nitruro, oxo, hidroxilo, agua, sulfuro, tioles, piridina, pirazina y similares. Otros ejemplos de ligandos bidentados que pueden estar presentes opcionalmente en los complejos de catecolato de titanio de la presente descripción incluyen, por ejemplo, bipyridina, bipirazina, etilendiamina, dioles (incluyendo etilenglicol) y similares. Otros ejemplos de ligandos tridentados que pueden estar presentes opcionalmente en los compuestos de catecolato de titanio de la presente descripción incluyen, por ejemplo, terpiridina, dietilentriamina, triazaciclonoano, tris(hidroximetil)aminometano y similares. Otros ligandos aceptables pueden incluir quinonas, hidroquinonas, viológenos, acridinio, hidrocarburos aromáticos policíclicos y combinaciones de los mismos.

45

50

Como se comentó anteriormente, los métodos de la presente descripción pueden proporcionar complejos de catecolato de titanio que difieren en composición y/o pureza en comparación con los realizados mediante métodos sintéticos alternativos.

La FIGURA 1 representa un esquema de una batería de flujo ilustrativa. A diferencia de las tecnologías de baterías típicas (p. ej., ion litio, Ni-hidruro de metálico, plomo-ácido y similares), donde los materiales activos y otros componentes se alojan en un solo conjunto, las baterías de flujo transportan (p. ej., mediante bombeo) materiales de almacenamiento de energía activa redox desde tanques de almacenamiento a través de una pila electroquímica. Esta característica de diseño desacopla la energía del sistema de almacenamiento de energía eléctrica de la capacidad de almacenamiento de energía, lo que permite una considerable flexibilidad de diseño y optimización de costes.

Como se muestra en la FIGURA 1, el sistema de batería de flujo 1 incluye una celda electroquímica que presenta un separador 20 (p. ej., una membrana) que separa los dos electrodos 10 y 10' de la celda electroquímica. Los electrodos 10 y 10' se forman a partir de un material conductor adecuado, tal como un metal, carbono, grafito y similares. El tanque 50 contiene el primer material activo 30, que puede ciclarse entre un estado oxidado y reducido. Por ejemplo, el primer material activo 30 puede ser un complejo de catecolato de titanio.

La bomba 60 efectúa el transporte del primer material activo 30 desde el tanque 50 a la celda electroquímica. La batería de flujo también incluye adecuadamente el segundo tanque 50' que contiene el segundo material activo 40. El segundo material activo 40 puede ser el mismo material que el material activo 30, o puede ser diferente. Por ejemplo, el segundo material activo 40 puede ser ferricianuro/ferrocianuro, como se describió anteriormente. La segunda bomba 60' puede efectuar el transporte del segundo material activo 40 a la celda electroquímica. Las bombas también se pueden utilizar para efectuar el transporte de los materiales activos desde la celda electroquímica de regreso a los tanques 50 y 50' (no mostrado en la FIGURA 1). Otros métodos para efectuar el transporte de fluidos, tal como sifones, por ejemplo, también pueden transportar adecuadamente el primer y el segundo material activo 30 y 40 dentro y fuera de la celda electroquímica. También se muestra en la Figura 1 una fuente de energía o carga 70, que completa el circuito de la celda electroquímica y permite al usuario recolectar o almacenar electricidad durante su funcionamiento.

Se debe entender que la FIGURA 1 representa una realización específica, no limitante de una batería de flujo. De acuerdo con esto, las baterías de flujo compatibles con la esencia de la presente descripción pueden diferir en varios aspectos con respecto a la configuración de la Figura 1. Como ejemplo, un sistema de batería de flujo puede incluir uno o más materiales activos que son sólidos, gases y/o gases disueltos en líquidos. Los materiales activos se pueden almacenar en un tanque, en un recipiente abierto a la atmósfera, o simplemente ventilar a la atmósfera.

Como se emplea en la presente memoria, los términos "separador" y "membrana" se refieren a un material iónicamente conductor y eléctricamente aislante dispuesto entre los electrodos positivo y negativo de una celda electroquímica. El separador puede ser una membrana porosa en algunas realizaciones y/o una membrana ionomérica en otras diversas realizaciones. En algunas realizaciones, el separador se puede formar a partir de un polímero iónicamente conductor.

Las membranas poliméricas pueden ser electrolitos conductores de aniones o cationes. Cuando se describe como un "ionómero", el término se refiere a membranas poliméricas que contienen unidades repetitivas eléctricamente neutras y unidades repetitivas ionizadas, donde las unidades repetidas ionizadas son colgantes y están unidas covalentemente a la cadena principal del polímero. En general, la fracción de unidades ionizadas puede variar de aproximadamente 1 por ciento en moles a aproximadamente 90 por ciento en moles. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el contenido de unidades ionizadas es inferior a aproximadamente 15 por ciento en moles; y en otras realizaciones, el contenido iónico es mayor, tal como mayor que aproximadamente 80 por ciento en moles. En otras realizaciones más, el contenido iónico está definido por un intervalo intermedio, por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 80 por ciento en moles. Las unidades repetitivas ionizadas en un ionómero pueden incluir grupos funcionales aniónicos tales como sulfonato, carboxilato y similares. Estos grupos funcionales se pueden equilibrar mediante cationes mono-, di- o multivalentes, tales como metales alcalinos o alcalinotérreos. Los ionómeros también pueden incluir composiciones poliméricas que contienen residuos o sales de amonio cuaternario, sulfonio, fosfazenio y guanidinio anclados o embebidos. Los ejemplos adecuados serán familiares para los expertos que tenga un conocimiento práctico normal de la técnica.

En algunas realizaciones, los polímeros útiles como separador pueden incluir cadenas principales de polímeros altamente fluorados o perfluorados. Ciertos polímeros útiles en la presente descripción pueden incluir copolímeros de tetrafluoroetileno y uno o más comonómeros fluorados con funcionalidad ácido, que están disponibles comercialmente como electrolitos de polímero perfluorado NAFION™ de DuPont. Otros polímeros perfluorados útiles pueden incluir copolímeros de tetrafluoroetileno y FSO₂-CF₂CF₂CF₂CF₃-O-CF=CF₂, FLEMION™ y SELEMION™.

Además, también se pueden utilizar membranas sustancialmente no fluoradas que se modifican con grupos de ácido sulfónico (o grupos sulfonato intercambiados por cationes). Tales membranas pueden incluir aquellas con cadenas principales sustancialmente aromáticas tales como, por ejemplo, poliestireno, polifenileno, bifenilsulfona (BPSH) o termoplásticos tales como polietercetonas y polietersulfonas.

Las membranas porosas de tipo separador de batería también se pueden utilizar como separador. Debido a que no contienen capacidades inherentes de conducción iónica, tales membranas están típicamente impregnadas con aditivos para funcionar. Estas membranas contienen típicamente una mezcla de un polímero, una carga inorgánica y una porosidad abierta. Los polímeros adecuados pueden incluir, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polipropileno, difluoruro de polivinilideno (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE). Las cargas inorgánicas adecuadas pueden incluir material de matriz de carburo de silicio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, fosfuro de zinc y ceria.

Los separadores también se pueden formar a partir de poliésteres, polietercetonas, poli(cloruro de vinilo), polímeros de vinilo y polímeros de vinilo sustituidos. Estos se pueden utilizar solos o combinados con cualquier polímero descrito previamente.

Los separadores porosos son membranas no conductoras que permiten la transferencia de carga entre dos electrodos a través de canales abiertos llenos de electrolito. La permeabilidad aumenta la probabilidad de que agentes químicos (p. ej., materiales activos) pasen a través del separador de un electrodo a otro y causen contaminación cruzada y/o reducción de la eficiencia energética de la celda. El grado de esta contaminación cruzada puede depender, entre otras características, del tamaño (el diámetro efectivo y la longitud del canal) y el carácter (hidrofobia/hidrofilia) de los poros, la naturaleza del electrolito y el grado de humectación entre los poros y el electrolito.

La distribución del tamaño de poro de un separador poroso es generalmente suficiente para evitar sustancialmente el paso de materiales activos entre las dos soluciones electrolíticas. Las membranas porosas adecuadas pueden tener una distribución de tamaño de poro promedio de entre aproximadamente 0,001 nm y 20 micrómetros, más típicamente entre aproximadamente 0,001 nm y 100 nm. La distribución del tamaño de los poros en la membrana porosa puede ser sustancial. En otras palabras, una membrana porosa puede contener una primera pluralidad de poros con un diámetro muy pequeño (aproximadamente menos de 1 nm) y una segunda pluralidad de poros con un diámetro muy grande (aproximadamente más de 10 micrómetros). Los tamaños de poro más grandes pueden conducir a una mayor cantidad de paso de material activo. La capacidad de una membrana porosa para evitar sustancialmente el cruce de materiales activos puede depender de la diferencia relativa de tamaño entre el tamaño de poro promedio y el material activo. Por ejemplo, cuando el material activo es un centro metálico en un compuesto de coordinación, el diámetro promedio del compuesto de coordinación puede ser aproximadamente 50% mayor que el tamaño de poro promedio de la membrana porosa. Por otro lado, si una membrana porosa tiene tamaños de poro sustancialmente uniformes, el diámetro promedio del compuesto de coordinación puede ser aproximadamente 20% mayor que el tamaño de poro promedio de la membrana porosa. Del mismo modo, el diámetro promedio de un compuesto de coordinación aumenta cuando se coordina adicionalmente con al menos una molécula de agua. El diámetro de un compuesto de coordinación de al menos una molécula de agua generalmente se considera el diámetro hidrodinámico. En tales realizaciones, el diámetro hidrodinámico es generalmente al menos aproximadamente 35% mayor que el tamaño de poro promedio. Cuando el tamaño de poro promedio es sustancialmente uniforme, el radio hidrodinámico puede ser aproximadamente 10% mayor que el tamaño de poro promedio.

En algunas realizaciones, el separador también puede incluir materiales de refuerzo para una mayor estabilidad. Los materiales de refuerzo adecuados pueden incluir nailon, algodón, poliésteres, sílice cristalina, titania cristalina, sílice amorfa, titania amorfa, caucho, amianto, madera o cualquier combinación de los mismos.

Los separadores dentro de las baterías de flujo de la presente descripción pueden tener un espesor de membrana de menos de aproximadamente 500 micrómetros, menos de aproximadamente 300 micrómetros, menos de aproximadamente 250 micrómetros, menos de aproximadamente 200 micrómetros, menos de aproximadamente 100 micrómetros, menos de aproximadamente 75 micrómetros, menos de aproximadamente 50 micrómetros, menos de aproximadamente 30 micrómetros, menos de aproximadamente 25 micrómetros, menos de aproximadamente 20 micrómetros, menos de aproximadamente 15 micrómetros o menos de aproximadamente 10 micrómetros. Los separadores adecuados pueden incluir aquellos en los que la batería de flujo es capaz de funcionar con una eficiencia de corriente mayor que aproximadamente 85% con una densidad de corriente de 100 Ma/cm² cuando el separador tiene un grosor de 100 micrómetros. En realizaciones adicionales, la batería de flujo es capaz de funcionar con una eficiencia de corriente mayor que 99,5% cuando el separador tiene un espesor de menos de aproximadamente 50 micrómetros, una eficiencia de corriente mayor que 99% cuando el separador tiene un espesor de menos de aproximadamente 25 micrómetros, y una eficiencia de corriente de más del 98% cuando el separador tiene un espesor de menos de aproximadamente 10 micrómetros. En consecuencia, los separadores adecuados incluyen aquellos en los que la batería de flujo es capaz de funcionar con una eficiencia de voltaje superior a 60% con una densidad de corriente de 100 mA/cm². En realizaciones adicionales, los separadores adecuados pueden incluir aquellos en los que la batería de flujo es capaz de funcionar con una eficiencia de voltaje superior a 70%, superior a 80% o incluso superior a 90%.

La velocidad de difusión del primer y segundo materiales activos a través del separador puede ser inferior a aproximadamente 1×10^{-5} mol cm⁻² día⁻¹, menos de aproximadamente 1×10^{-6} mol cm⁻² día⁻¹, menos de

aproximadamente 1×10^{-2} mol cm^{-2} día⁻¹, menos de aproximadamente 1×10^{-9} mol cm^{-2} día⁻¹, menos de aproximadamente 1×10^{-11} mol cm^{-2} día⁻¹, menos de aproximadamente 1×10^{-13} mol cm^{-2} día⁻¹, o menos de aproximadamente 1×10^{-15} mol cm^{-2} día⁻¹ (en donde en un día están comprendidos 86400 segundos).

5 Las baterías de flujo también pueden incluir un circuito eléctrico externo en comunicación eléctrica con el primer y segundo electrodos. El circuito puede cargar y descargar la batería de flujo durante la operación. La referencia al signo de la carga iónica neta del primer, segundo o ambos materiales activos se relaciona con el signo de la carga iónica neta en las formas oxidadas y reducidas de los materiales activos redox en las condiciones de la batería de flujo operativo. Otras realizaciones ilustrativas de una batería de flujo proporcionan que (a) el primer material activo
10 tenga una carga neta positiva o negativa asociada y sea capaz de proporcionar una forma oxidada o reducida a lo largo de un potencial eléctrico en un intervalo del potencial operativo negativo del sistema, tal que la forma oxidada o reducida resultante del primer material activo tenga el mismo signo de carga (positiva o negativa) que el primer material activo y la membrana ionomérica también tenga una carga iónica neta del mismo signo; y (b) el segundo material activo tenga una carga neta positiva o negativa asociada y sea capaz de proporcionar una forma oxidada o reducida a lo largo de un potencial eléctrico en un intervalo del potencial operativo positivo del sistema, tal que la forma oxidada o reducida resultante del segundo material activo tenga el mismo signo de carga (signo positivo o negativo) que el segundo material activo y la membrana ionomérica también tenga una carga iónica neta del mismo signo; o tanto (a) como (b). Las cargas correspondientes del primer y/o segundo materiales activos y la membrana ionomérica pueden proporcionar una alta selectividad. Más específicamente, la coincidencia de carga puede
20 proporcionar menos de aproximadamente 3%, menos de aproximadamente 2%, menos de aproximadamente 1%, menos de aproximadamente 0,5%, menos de aproximadamente 0,2% o menos de aproximadamente 0,1% del flujo molar de iones que pasan a través de la membrana ionomérica atribuible al primer o segundo material activo. El término "flujo molar de iones" se referirá a la cantidad de iones que pasan a través de la membrana ionomérica, equilibrando la carga asociada con el flujo de electricidad/electrones externos. Es decir, la batería de flujo es capaz de funcionar o funciona con exclusión sustancial de los materiales activos por la membrana ionomérica.
25

Las baterías de flujo que incorporan las soluciones electrolíticas de la presente descripción pueden tener una o más de las siguientes características de funcionamiento: (a) cuando, durante la operación de la batería de flujo, el primer o segundo material activo comprende menos de aproximadamente el 3% del flujo molar de iones que pasan a través de la membrana ionomérica; (b) cuando la eficiencia de la corriente de ida y vuelta es mayor que aproximadamente 70%, mayor que aproximadamente 80% o mayor que aproximadamente 90%; (c) cuando la eficiencia de la corriente de ida y vuelta es mayor que aproximadamente 90%; (d) cuando el signo de la carga iónica neta del primer, segundo o ambos materiales activos es el mismo en las formas oxidadas y reducidas de los materiales activos y coincide con el de la membrana ionomérica; (e) cuando la membrana ionomérica tiene un espesor de menos de aproximadamente 100 μm , menos de aproximadamente 75 μm , menos de aproximadamente 50 μm , o menos de aproximadamente 250 μm ; (f) cuando la batería de flujo es capaz de funcionar a una densidad de corriente superior a aproximadamente 100 mA/cm² con una eficiencia de voltaje de ida y vuelta superior a 60% aproximadamente; y (g) cuando la densidad de energía de las soluciones electrolíticas es mayor que aproximadamente 10 Wh/L, mayor que aproximadamente 20 Wh/L, o mayor que aproximadamente 30 Wh/L.
40

En algunos casos, un usuario puede desear proporcionar voltajes de carga o descarga más altos que los disponibles en una sola celda de batería. En tales casos, se pueden conectar varias celdas de batería en serie de modo que el voltaje de cada celda sea aditivo. Esto forma una pila bipolar. Se puede emplear un material eléctricamente conductor, pero no poroso (p. ej., una placa bipolar) para conectar celdas de batería adyacentes en una pila bipolar, lo que permite el transporte de electrones, pero evita el transporte de fluidos o gases entre celdas adyacentes. Los compartimentos de electrodos positivos y los compartimentos de electrodos negativos de las celdas individuales se pueden conectar de manera fluida a través de múltiples de fluidos positivos y negativos comunes en la pila. De esta manera, las celdas individuales se pueden apilar en serie para producir un voltaje apropiado para aplicaciones de CC o conversión a aplicaciones de CA.
50

En realizaciones adicionales, las celdas, pilas de celdas o baterías pueden incorporarse a sistemas de almacenamiento de energía más grandes, incluyendo adecuadamente tuberías y controles útiles para el funcionamiento de estas grandes unidades. Las tuberías, el control y otros equipos adecuados para tales sistemas son conocidos en la técnica y pueden incluir, por ejemplo, tuberías y bombas en comunicación fluida con las cámaras respectivas para mover soluciones electrolíticas dentro y fuera de las cámaras respectivas y tanques de almacenamiento para mantener electrolitos cargados y descargados. Las celdas, las pilas de celdas y las baterías de esta descripción también pueden incluir un sistema de gestión de operaciones. El sistema de gestión de la operación puede ser cualquier dispositivo controlador adecuado, tal como una computadora o microprocesador, y puede contener circuitos lógicos que establezcan la operación de cualquiera de las diversas válvulas, bombas, circuitos de circulación y similares.
60

En realizaciones más específicas, un sistema de batería de flujo puede incluir una batería de flujo (que incluye una celda o pila de celdas); tanques de almacenamiento y tuberías para contener y transportar las soluciones electrolíticas; equipo y soporte lógico de control (que puede incluir sistemas de seguridad); y una unidad de

acondicionamiento de energía. La pila de celdas de la batería de flujo logra la conversión de los ciclos de carga y descarga y determina la potencia máxima. Los tanques de almacenamiento contienen los materiales activos positivos y negativos, y el volumen del tanque determina la cantidad de energía almacenada en el sistema. El soporte lógico de control, el equipo y los sistemas de seguridad opcionales incluyen adecuadamente sensores, equipos de mitigación y otros controles y salvaguardas electrónicos/de equipo para garantizar un funcionamiento seguro, autónomo y eficiente del sistema de batería de flujo. Se puede utilizar una unidad de acondicionamiento de energía en el extremo frontal del sistema de almacenamiento de energía para convertir la energía entrante y saliente en voltaje y corriente que sean óptimos para el sistema de almacenamiento de energía o la aplicación. Para el ejemplo de un sistema de almacenamiento de energía conectado a una red eléctrica, en un ciclo de carga, la unidad de acondicionamiento de energía puede convertir la electricidad de CA entrante en electricidad de CC a un voltaje y corriente apropiados para la pila de celdas. En un ciclo de descarga, la pila produce energía eléctrica de CC y la unidad de acondicionamiento de energía la convierte en energía eléctrica de CA al voltaje y frecuencia apropiados para aplicaciones de red.

Cuando no se defina de otra manera en la presente memoria o sea entendido por alguien con conocimiento práctico normal en la técnica, las definiciones en los siguientes párrafos serán aplicables a la presente descripción.

Como se emplea en la presente memoria, el término "densidad de energía" se referirá a la cantidad de energía que se puede almacenar, por unidad de volumen, en los materiales activos. La densidad de energía se refiere a la densidad de energía teórica del almacenamiento de energía y se puede calcular mediante la Ecuación 1:

$$\text{Densidad de energía} = (26,8 \text{ A-h/mol}) \times \text{OCV} \times [e] \quad (1)$$

donde OCV es el potencial de circuito abierto al 50% del estado de carga, (26,8 A-h/mol) es la constante de Faraday, y $[e]$ es la concentración de electrones almacenados en el material activo con un estado de carga de 99%. En caso de que los materiales activos sean en gran medida una especie atómica o molecular tanto para el electrolito positivo como para el negativo, $[e]$ puede calcularse mediante la Ecuación 2 como:

$$[e] = [\text{materiales activos}] \times N / 2 \quad (2)$$

donde $[\text{materiales activos}]$ es la concentración molar del material activo en el electrolito negativo o positivo, el que sea menor, y N es el número de electrones transferidos por molécula de material activo. El término relacionado "densidad de carga" se referirá a la cantidad total de carga que contiene cada electrolito. Para un electrolito dado, la densidad de carga se puede calcular mediante la Ecuación 3

$$\text{Densidad de carga} = (26,8 \text{ A-h/mol}) \times [\text{material activo}] \times N \quad (3)$$

donde $[\text{material activo}]$ y N se definen como antes.

Como se emplea en la presente memoria, el término "densidad de corriente" se referirá a la corriente total que pasa en una celda electroquímica dividida por el área geométrica de los electrodos de la celda y es referida comúnmente en unidades de mA/cm².

Como se emplea en la presente memoria, el término "eficiencia de corriente" (I_{ef}) se puede describir como la razón entre la carga total producida al descargar una celda y la carga total que pasa durante la carga. La eficiencia de corriente puede ser una función del estado de carga de la batería de flujo. En algunas realizaciones no limitantes, la eficiencia de corriente se puede evaluar en un intervalo de estado de carga de aproximadamente 35% a aproximadamente 60%.

Como se emplea en la presente memoria, el término "eficiencia de voltaje" se puede describir como la razón del potencial de electrodo observado, a una densidad de corriente dada, respecto al potencial de semicelda para ese electrodo (x 100%). Las eficiencias de voltaje se pueden describir para un paso de carga de la batería, un paso de descarga o una "eficiencia de voltaje de ida y vuelta". La eficiencia de voltaje de ida y vuelta ($V_{eff, rt}$) a una densidad de corriente dada se puede calcular a partir del voltaje de la celda en la descarga ($V_{descarga}$) y el voltaje en la carga (V_{carga}) utilizando la ecuación 4:

$$V_{EFF,RT} = V_{descarga} / V_{carga} \times 100\% \quad (4)$$

Como se emplea en la presente memoria, los términos "electrodo negativo" y "electrodo positivo" son electrodos definidos entre sí, de modo que el electrodo negativo funciona o está diseñado o destinado a funcionar a un potencial más negativo que el electrodo positivo (y viceversa), independientemente de los potenciales reales a los que funcionen, tanto en ciclos de carga como de descarga. El electrodo negativo puede o funcionar o no realmente o estar diseñado o destinado a funcionar a un potencial negativo con relación a un electrodo de hidrógeno reversible. El electrodo negativo está asociado con una primera solución electrolítica y el electrodo positivo está asociado con

una segunda solución electrolítica, como se describe en la presente memoria. Las soluciones electrolíticas asociadas con los electrodos negativo y positivo se pueden describir como “negolitos” y “posolitos”, respectivamente.

Ejemplos

5 Se preparó un complejo de catecolato de titanio haciendo reaccionar tetracloruro de titanio y agua bajo las condiciones descritas en La Patente de Estados Unidos Núm. 3.425.796 para formar una solución acuosa de oxiclورو de titanio. Se añadieron tres equivalentes de catecol a la solución acuosa, y el pH se ajustó a 3 con porciones equimolares de NaOH y KOH. Con el tiempo, la forma protonada del complejo de tris(catecolato) de titanio precipitó de la solución acuosa. Después del aislamiento del sólido, el pH se elevó a 11 con porciones equimolares de NaOH y KOH en H₂O, y la forma mixta Na⁺/K⁺ de la forma del complejo de tris(catecolato) de titanio se obtuvo en una solución alcalina.

15 La FIGURA 2 muestra un voltamograma cíclico ilustrativo de una solución 0,1 M de Na⁺/K⁺Ti(catecolato)₃ a diversas velocidades de exploración, donde el complejo se preparó utilizando TiOCl₂ que fue generado *in situ*. Los voltamogramas cíclicos se generaron utilizando un electrodo de trabajo de disco de carbono vítreo, un contraelectrodo de alambre de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La solución electrolítica también contenía Na₂SO₄ 0,1 M y se tamponó con fosfato 5 mM a un pH de 11. Se produjo una reducción de oxidación reversible a -0,51 V frente a RHE, que era compatible con la obtenida a partir de complejos preparados por otros métodos.

20 La FIGURA 3 muestra un espectro ilustrativo UV/VIS de una solución de Na⁺/K⁺Ti(catecolato)₃, donde el complejo se preparó utilizando TiOCl₂ que fue generado *in situ*, en comparación con el obtenido en una solución orgánica utilizando tetrakis(isopropóxido) de titanio. Los espectros para las dos muestras fueron casi idénticos, excepto por ligeras diferencias en la región de 220-350 nm. Se cree que estas diferencias surgen debido a una impureza mínima de catecol en el método de preparación de oxiclورو de titanio.

25

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:

5 combinar uno o más ligandos catecolato y oxiclورو de titanio en una solución acuosa; y hacer reaccionar uno o más ligandos catecolato con el oxiclورو de titanio en la solución acuosa utilizando condiciones ácidas para formar un complejo de catecolato de titanio.

2. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:

10 combinar tetracloruro de titanio con agua en condiciones bajo las cuales el tetracloruro de titanio reacciona con el agua para formar el oxiclورو de titanio; y opcionalmente diluir el oxiclورو de titanio para formar la solución acuosa.

15 3. El método de la reivindicación 2, en donde el tetracloruro de titanio reacciona con el agua a una temperatura inferior a 0°C.

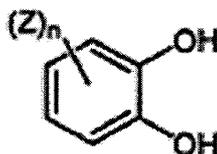
4. El método de la reivindicación 3, en donde el agua se añade al tetracloruro de titanio en forma de hielo y el tetracloruro de titanio también está en forma sólida.

20 5. El método de la reivindicación 2, en donde el tetracloruro de titanio reacciona con el agua a una temperatura que oscila entre -10°C y -40°C.

6. El método de la reivindicación 2, en donde los uno o más ligandos catecolato se combinan con la solución acuosa después de que se haya formado el oxiclورو de titanio.

7. El método de la reivindicación 1, en donde al menos una porción de los uno o más ligandos catecolato comprende un ligando catecolato sustituido.

30 8. El método de la reivindicación 7, en donde el ligando catecolato sustituido tiene la estructura



en forma neutra o en forma de sal;

35 en donde n es un número entero que oscila entre 1 y 4, de modo que uno o más Z están unidos al ligando catecolato sustituido en una posición del anillo aromático abierto, siendo cada Z igual o diferente cuando está presente más de un Z; y

40 en donde Z es un grupo funcional heteroatómico seleccionado del grupo que consiste en A^1R^{A1} , A^2R^{A2} , A^3R^{A3} y CHO;

en donde A^1 es $-(CH_2)_a-$ o $-(CHOR)(CH_2)_a-$, R^{A1} es $-OR^1$ o $-(OCH_2CH_2O)_bR^1$, a es un número entero que oscila entre 0 y 6, con la condición de que R^1 no es H cuando a es 0 y R^{A1} es $-OR^1$ y b es un número entero que oscila entre 1 y 10;

45 en donde R es H, alquilo C₁-C₆, alquilo C₁-C₆ sustituido con heteroátomo o carboxialquilo C₁-C₆; y

en donde R^1 es H, metilo, etilo, un poliol C₂-C₆ unido a través de un enlace éter o un enlace éster, o carboxialquilo C₁-C₆;

en donde A^2 es $-(CH_2)_c-$ o $-CH(O^2)(CH_2)_d-$, R^{A2} es $-NR^3R^4$, un aminoácido unido al carbono, o $-C(=O)XR^5$, X es $-O-$ o $-NR^6-$, c es un número entero que oscila entre 0 y 6, y d es un número entero que oscila entre 0 y 4;

50 en donde R^2 , R^3 , R^4 y R^6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₆ o alquilo C₁-C₆ sustituido con heteroátomo; y

en donde R^3 es H, alquilo C₁-C₆, alquilo C₁-C₆ sustituido con heteroátomo, un poliol C₂-C₆ unido a través de un enlace éster, un hidroxilácido unido a través de un enlace éster, un ácido poliglicólico unido a través de un enlace éster, un aminoalcohol unido a través de un enlace éster o un enlace amida, un aminoácido unido a través de un enlace éster o un enlace amida, o $-(CH_2CH_2O)_fR^1$; y

55 en donde A^3 es $-O-$ o $-NR^2-$, R^{A3} es $-(CHR^7)_eO^1$, $-(CHR^7)_eNR^3R^4$, $-(CHR^7)_eC(=O)XR^5$, o $-C(=O)(CHR^7)_fR^8$, e es un número entero entre 1 y 6, con la condición de que e no sea 1 cuando A^3 es $-O-$, y f es un número entero que oscila entre 0 y 6;

en donde R^7 es H u OH; y

en donde R^8 es H, alquilo C₁-C₆, alquilo C₁-C₆ sustituido con heteroátomo, un poliol C₂-C₆ unido a través de

un enlace éter o un enlace éster, un hidroxiaácido unido a través de un enlace éter o un enlace éster, un ácido poliglicólico unido a través de un enlace éter o un enlace éster, un aminoalcohol unido a través de un enlace éter, un enlace éster, o un enlace amida, un aminoácido unido a través de un enlace éter, un enlace éster, o un enlace amida, un aminoácido conectado al carbono, o $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^1$.

- 5 9. El método de la reivindicación 7, en donde el complejo de catecolato de titanio tiene la fórmula
- $$\text{D}_2\text{Ti}(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3);$$
- 10 en donde D es H, NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , o cualquier combinación de los mismos; y cada uno de L_1 , L_2 y L_3 es un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido, al menos uno de L_1 , L_2 y L_3 es un ligando catecolato sustituido.

10. El método de la reivindicación 1, en donde la solución acuosa tiene un pH que oscila entre 2,5 y 7.

- 15 11. El método de la reivindicación 10, en donde el complejo de catecolato de titanio se aísla de la solución acuosa en forma de un sólido.

12. El método de la reivindicación 1, en donde el complejo de catecolato de titanio tiene la fórmula

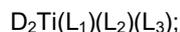


en donde cada uno de L_1 , L_2 y L_3 es un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido, y al menos uno de L_1 , L_2 y L_3 es un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido.

- 25 13. El método de la reivindicación 12, en donde el complejo de catecolato de titanio se aísla de la solución acuosa en forma de un sólido.

14. El método de la reivindicación 12, que comprende adicionalmente:

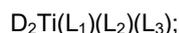
- 30 hacer reaccionar el complejo de catecolato de titanio con una base acuosa para formar una sal del complejo de catecolato de titanio que tiene la fórmula



- 35 en donde D es NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , o cualquier combinación de los mismos.

15. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:

- 40 hacer reaccionar el complejo de catecolato de titanio con una base acuosa para formar una sal del complejo de catecolato de titanio que tiene la fórmula



- 45 en donde D es NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , o cualquier combinación de los mismos; y L_1 , L_2 y L_3 son ligandos, siendo al menos uno de L_1 , L_2 y L_3 un ligando catecolato o un ligando catecolato sustituido.

50

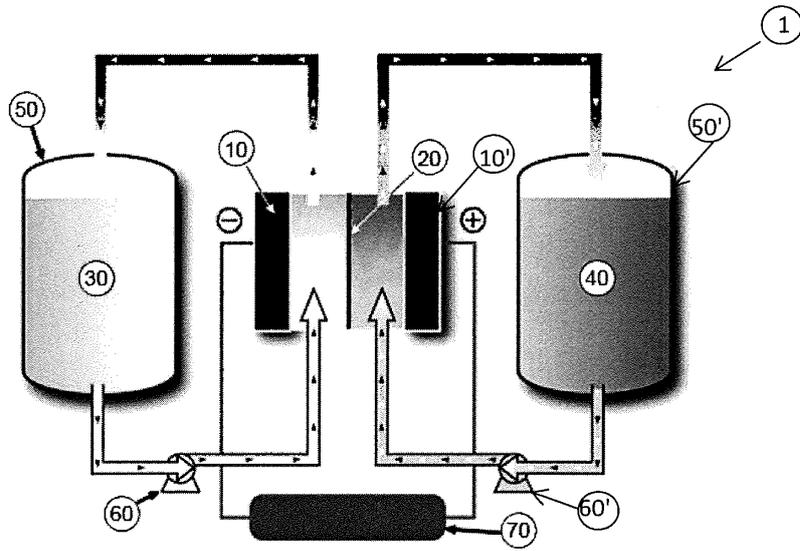


FIGURA 1

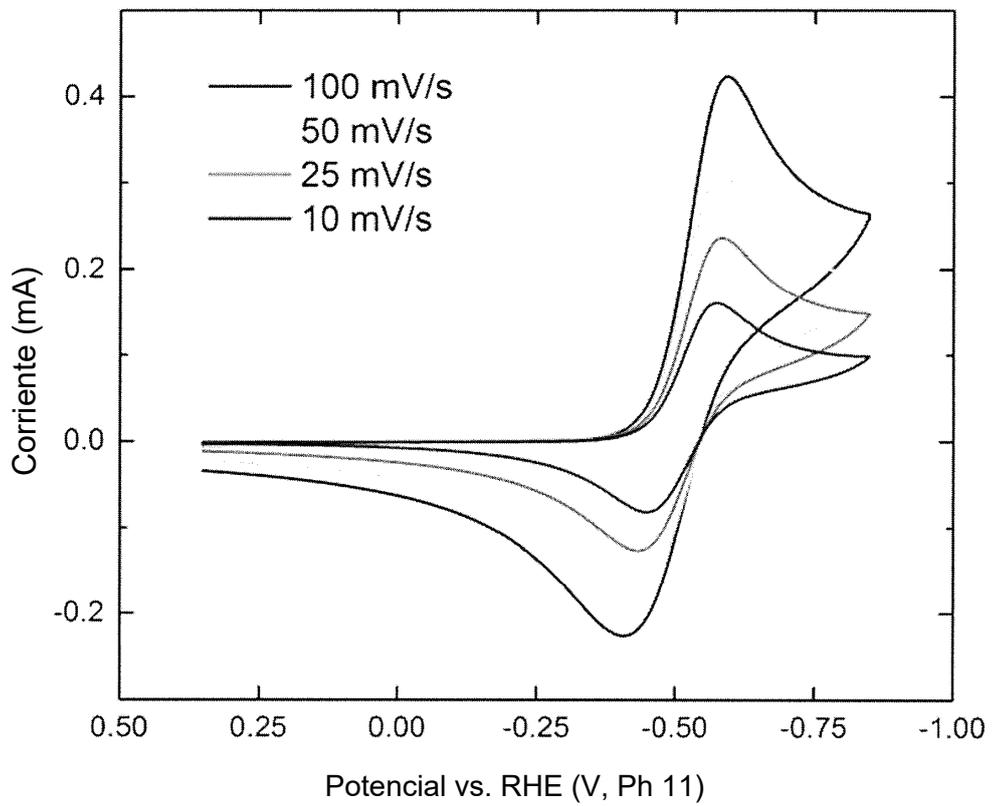


FIGURA 2

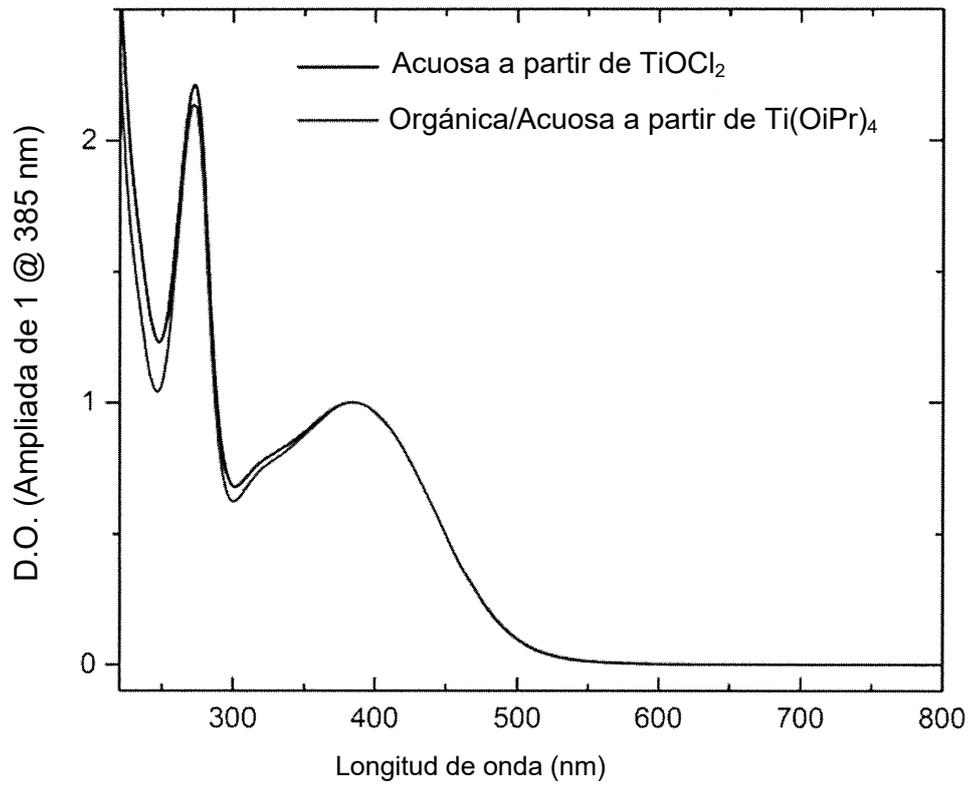


FIGURA 3