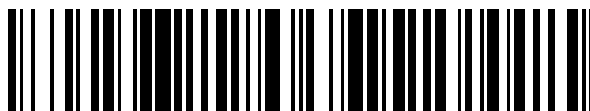


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 700**

51 Int. Cl.:

H01M 8/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2016 PCT/EP2016/056997**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16156451**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2016 E 16712888 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3278389**

54 Título: **Compuestos de electrolitos orgánicos para baterías de flujo redox**

30 Prioridad:

01.04.2015 EP 15382163

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

30.11.2020

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN CENTRO DE INVESTIGACIÓN
COOPERATIVA DE ENERGÍAS ALTERNATIVAS,
CIC ENERGIGUNE FUNDAZIOA (100.0%)
Parque Tecnológico de Álava, Albert Einstein 48,
Edificio CIC
01510 Miñano, Álava, ES**

72 Inventor/es:

**ARMAND, MICHEL;
CARRETERO-GONZÁLEZ, JAVIER;
CASTILLO MARTÍNEZ, ELIZABETH y
COYA, ESTÍBALIZ**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 796 700 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

Compuestos de electrolitos orgánicos para baterías de flujo redox

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de compuestos de electrolitos orgánicos, y, más particularmente, al campo de compuestos de electrolitos orgánicos adecuados para baterías de flujo redox.

Antecedentes

Preocupaciones sobre las consecuencias medioambientales de la quema de combustibles fósiles han llevado a un uso creciente de energía renovable generada a partir de fuentes tales como solar y eólica. Sin embargo, la naturaleza intermitente de tales fuentes de energía renovable ha hecho difícil integrar completamente estas fuentes de energía en redes de energía eléctrica y redes de distribución. Una solución para este problema ha sido emplear sistemas de almacenamiento de energía eléctrica (EES) a gran escala, que se considera ampliamente que son un enfoque eficaz para mejorar la fiabilidad, calidad de potencia y economía de energía renovable administrada a partir de fuentes solares o eólicas. Entre las tecnologías de EES a gran escala más prometedoras están las baterías de flujo redox. Las baterías de flujo redox son sistemas electroquímicos especiales que pueden almacenar y convertir repetidamente megavatios-horas (MWh) de energía eléctrica en energía química y energía química de vuelta en energía eléctrica cuando necesario.

Una configuración de célula electroquímica común en baterías de flujo redox incluye un electrodo positivo y un electrodo negativo en tanques separados y separados por una membrana de intercambio iónico, y dos disoluciones de electrolitos circulantes, corrientes de flujo de electrolitos positivos y negativos, denominadas en general "catolito" y "anolito", respectivamente. La conversión de energía entre energía eléctrica y potencial químico se produce instantáneamente en los electrodos una vez que las disoluciones de electrolitos empiezan a fluir a través de la célula. Las baterías de flujo redox pueden recargarse mediante la inversión del flujo de los fluidos redox y aplicación de corriente al reactor electroquímico. Las baterías de flujo redox comunes son aquéllas basadas en sistemas redox que comprenden sales de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ como anolito y $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ como catolito. Sin embargo, las membranas selectivas de iones que separan los electrodos no son totalmente impermeables a cationes de cromo, y tras algún tiempo de funcionamiento, las especies de cromo se difunden al compartimento de hierro y viceversa, disminuyendo la vida útil de la batería de flujo redox.

Aún así, las baterías de flujo redox son la tecnología de EES a gran escala preferida puesto que su capacidad (energía) y su corriente (potencia) pueden disociarse fácilmente, y por tanto aumentarse fácilmente a escala. Es decir, la energía puede aumentarse aumentando el número o tamaño de los tanques mientras que la energía se controla controlando el número y tamaño de los colectores de corriente en lugar de cambiando el tamaño de los depósitos de electrolitos. Sin embargo ambos enfoques implican el uso de tanques pesados y enormes entre otros problemas tales como bombas grandes. Por tanto, está desarrollándose una extensa investigación para optimizar la energía y potencia de las baterías de flujo redox usando la química correcta que maximiza la solubilidad de los pares redox en la disolución de electrolito. La mejora de la solubilidad es crucial debido a que la potenciación del transporte en masa de las especies iónicas reducidas y oxidadas conduce a carga y descarga en la batería de flujo a densidades de corriente más altas (potencia), y debido a que una concentración más alta de iones redox conduce a una densidad de energía más alta de la célula. La química redox basada en vanadio, usada ampliamente en baterías de flujo redox, presenta solubilidades de alrededor de 2 mol/l (1,26 V; 25-40 Wh/Kg). Aunque 8 mol/l de yoduro de cinc pueden disolverse en sistemas basados en electrolito de poliyoduro de cinc, éstos no son totalmente de tipo flujo redox ya que la deposición de cinc sólido impone un gran reactor electroquímico [B. Li *et al.*, Nature Communications 6, 6303 (2015)]. Limitaciones similares se aplican a sistemas cinc-bromo (1,2 V; 80 Wh/Kg) [M. Skyllas-Kazacos *et al.*, J. Electrochem. Soc. 158 (8) R55-R79 (2011)].

También se ha demostrado que la química basada en iones de Li aumenta la densidad de energía en baterías de flujo redox, por ejemplo, usando suspensiones espesas de alta densidad que contienen compuestos de intercalación de iones de litio de alta capacidad y alto y bajo voltaje como catolito y anolito, respectivamente en un disolvente orgánico [M. Duduta *et al.*, Adv. Energy Mater. 1, 511-516 (2011)]. Altas viscosidades y cuestiones de seguridad con respecto al uso de disolventes orgánicos inflamables en el electrolito líquido son desventajas destacadas de los sistemas anteriores. Alternativamente se ha propuesto el uso de electrolitos a base de agua que contienen iones activos redox alcalinos en el lado catolito separado por un electrolito sólido conductor de iones (cerámica) de metal alcalino metálico (es decir Li o Na) [Y. Lu *et al.*, J. Mater. Chem. 21, 10113 (2011)]. Sin embargo, se necesita mejorar la baja conductividad de ion de litio a través del electrolito de cerámica. Por lo tanto, baterías de flujo redox a base de agua, tales como de vanadio (VRB), aún son la química más extendida en baterías de flujo redox. Sin embargo, algunos de los materiales electroactivos usados en estas baterías de flujo redox acuosas son caros, difíciles de reciclar, escasos y tóxicos (es decir metales nobles como vanadio y la presencia de productos químicos altamente agresivos como ácido sulfúrico concentrado).

También se han propuesto como una alternativa compuestos carbonílicos que tienen grupos aceptores (es decir ceto-carbonilo) o donadores (es decir enol/alcohol, amina-N-H, tiol) conectados por una estructura principal de

carbono-carbono conjugado que permite la deslocalización de los electrones □ durante las reacciones de redox. Estos pares redox orgánicos experimentan reacciones de transferencia de electrones acopladas a protones múltiples y reversibles que tienen constantes de velocidad al menos un orden de magnitud superior a las de iones de vanadio. Sin embargo, se necesita usar dos moléculas orgánicas diferentes con el fin de tener las funcionalidades aceptora y donadora al mismo tiempo [B. Yang *et al.*, J. Electrochem. Soc. 161, (9) A1371-A1380, (2014). Además, estos compuestos presentan solubilidad limitada en agua [P. Fanjul-Bolado *et al.*, Electrochim. Acta 53, 3635-3642, 2008]. Esta baja solubilidad en agua puede superarse incorporando un grupo funcional sulfónico o hidroxilo a la estructura orgánica mediante reacciones químicas sencillas. La presencia de sustituyentes químicos también permite ajustar el potencial normal de reducción de la molécula orgánica y posiblemente ampliar la densidad de energía de la célula de flujo. Recientemente, Aziz y colaboradores [B. Huskinson *et al.*, Nature, 505, 195-198 (2014)] han mostrado una alta eficiencia de almacenamiento de energía en una batería de flujo a base de agua libre de metal usando derivados de ácido quinona-disulfónico de bajo coste, más específicamente un ácido 9,10-antraquinona-2,6-disulfónico oxidado como anolito en una célula orgánica-inorgánica híbrida. Sin embargo, el uso de bromo como oxidante en este sistema es una cuestión peligrosa debido a la toxicidad y corrosión. También se ha publicado recientemente en una célula orgánica completa ácido antraquinona-2,6-disulfónico y ácido 1,2-benzoquinona-3,5-disulfónico como anolito y catolito, respectivamente [B. Yang *et al.*, J. Electrochem. Soc. 161, 9, A1371-A1380, 2014]. En ambos documentos, se demostró una reacción de transferencia de electrones acoplada a dos protones para una solubilidad máxima de hasta 1 M para las moléculas de quinona en medios ácidos. Además, y como para los pares inorgánicos no hay una tasa de rechazo completo de la membrana para ambos restos orgánicos, entonces el anolito y catolito difundirán en última instancia el uno en el otro, disminuyendo por consiguiente la densidad de energía, aumentando de ese modo el tamaño de los tanques necesarios.

El uso de derivados de antraquinona también se describe en WO2015/032480, particularmente el compuesto sulfonato de 2-antraquinona, como un componente de electrolitos líquidos para sensores de gas electroquímicos para la detección de HN_3 o mezclas de gases que contienen NH_3 . Dicho derivado de antraquinona, así como polisulfonatos de índigo, también se han utilizado como mediadores redox en electrolitos redox acuosos para asegurar un buen equilibrio entre los centros redox y el electrodo de trabajo en células de combustible microbianas (Kengo Inoue *et al.*, Appl. Env. Microbiol., 2010, 76(12), 3999-4007).

En vista de lo anterior, hay una necesidad de desarrollar compuestos de electrolitos redox no tóxicos y de bajo coste con alta solubilidad en agua, rápida cinética y que impliquen reacciones redox de transferencia de electrones acopladas a protones múltiples y reversibles que puedan usarse de manera integral como el anolito y/o catolito, y por tanto reducir los escapes de membrana, con el fin de satisfacer las necesidades del mercado.

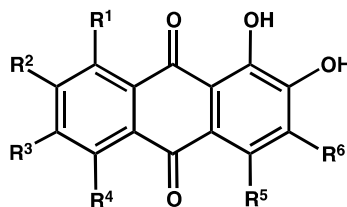
Breve descripción de la invención

Se ha desarrollado la presente invención en vista de los problemas y las necesidades del estado de la técnica descrito anteriormente. Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar compuestos de electrolitos redox libres de metal con alta solubilidad en agua y actividad electroquímica.

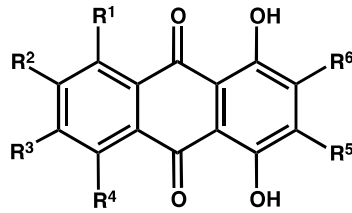
Los autores de la presente invención han encontrado que compuestos a base de colorantes de cuba que tienen funcionalidades aceptoras y donadoras en la misma molécula son compuestos altamente solubles en agua que presentan tres estados redox. También son respetuosos con el medioambiente, menos caros y fáciles de comercializar que los electrolitos redox usados actualmente puesto que son derivados de colorantes de cuba comerciales.

Estos compuestos a base de colorantes de cuba también se caracterizan por tener un patrón de sustitución particular que, como se demuestra en la parte experimental de esta descripción, proporciona a estos compuestos una mejor respuesta electroquímica que otros compuestos basados en colorantes que tienen diferente sustitución en la molécula.

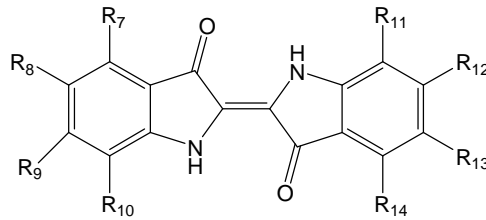
Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un electrolito orgánico redox que comprende un compuesto seleccionado de (i) o (iii):



(i)



(ii)



(iii)

5 sales e isómeros de los mismos;

en los que:

R₁-R₆ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos un átomo de O- o N- en la cadena alquílica, CO₂H, OH, NR¹⁵R¹⁶ y SO₃⁻M⁺;

10 siempre que al menos uno de R¹-R⁶ sea SO₃⁻M⁺ y

R₇-R₁₄ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos un átomo de O- o N- en la cadena alquílica, CO₂H, OH, NR¹⁵R¹⁶ y SO₃⁻M⁺;

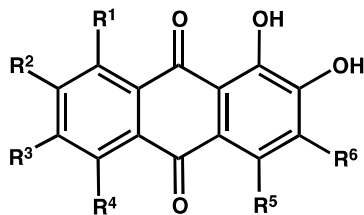
siempre que dos de R₇-R₁₄ sean SO₃⁻M⁺;

15 y donde:

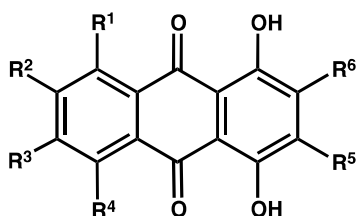
R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan independientemente de H y alquilo C₁-C₆; y

M⁺ es un catión seleccionado de H⁺, Li⁺, Na⁺, 1/2Mg⁺⁺, 1/2Ca⁺⁺, catión amonio, catión fosfonio, catión imidazolio y mezclas de los mismos.

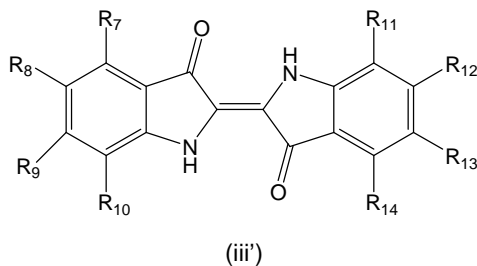
En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto seleccionado de (i') o (iii')



(i')



(ii')



sales e isómeros de los mismos;

5 en los que:

R₁-R₆ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos un átomo de O- o N- en la cadena alquílica, CO₂H, OH, NR¹⁵R¹⁶ y SO₃⁻M⁺;

siempre que al menos uno de R¹-R⁶ sea SO₃⁻M⁺ y

10 R₇-R₁₄ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos un átomo de O- o N- en la cadena alquílica, CO₂H, OH, NR¹⁵R¹⁶ y SO₃⁻M⁺;

siempre que dos de R₇-R₁₄ sean SO₃⁻M⁺;

y donde:

15 R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan independientemente de H y alquilo C₁-C₆; y

M⁺ es un catión seleccionado de catión amonio, catión fosfonio, catión imidazolio y mezclas de los mismos.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a una batería de flujo redox que comprende una célula de cátodo que comprende un cátodo y un catolito; una célula de ánodo que comprende un ánodo y un anolito; y una membrana de intercambio iónico dispuesta entre la célula de cátodo y la célula de ánodo, en la que uno del catolito o el anolito comprende el electrolito orgánico redox tal como se definió anteriormente.

Los compuestos comprendidos en el electrolito redox de la presente invención contienen grupos tanto donadores como aceptores en la misma estructura principal orgánica conjugada, permitiendo usar el mismo electrolito como anolito y catolito en la batería de flujo redox, reduciendo el precio del sistema y, por tanto, el coste de energía. Además, algunos de dichos compuestos permiten el uso de condiciones de funcionamiento no ácidas, permitiendo medios menos corrosivos que los logrados actualmente por ejemplo con sistemas a base de vanadio.

Por tanto, en un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una batería de flujo redox que comprende una célula de cátodo que comprende un cátodo y un catolito; una célula de ánodo que comprende un ánodo y un anolito; y opcionalmente una membrana de intercambio iónico dispuesta entre la célula de cátodo y el ánodo, en la que tanto el catolito como el anolito comprenden el mismo electrolito orgánico redox tal como se definió anteriormente.

Además, otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la batería de flujo redox definida anteriormente en el almacenamiento de energía.

Finalmente, otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de un electrolito orgánico redox tal como se definió anteriormente para la preparación de supercondensadores de flujo redox, pantallas electrocrómicas y células fotoquímicas.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1. Esquema de la batería de flujo redox de componente individual de la invención.

Figura 2. Intercambio iónico. (a) Curvas de valoración ácido-base obtenidas durante la síntesis de los compuestos TKEN electroquímicamente activos; y (b)-(d) espectros IR de las sales sulfonadas de índigo, alizarina y quinizarina con cationes H⁺ (línea continua), TKEN⁺ (línea de rayas y puntos) y TKMP⁺ (línea de rayas).

Figura 3. Solubilidad de las sales activas redox. Concentración máxima de cada colorante orgánico que contiene carbonilo en diferentes medios acuosos a temperatura ambiente. Derivados de (a) índigo y (b) bis-quinonas.

Figura 4. Mediciones de células con tres electrodos de derivados de índigo. Voltamogramas cíclicos de derivados de índigo en disoluciones acuosas a diferentes pH en los que: (a) es el primer ciclo de índigo y carmín de índigo en disolución tamponada acuosa de BR a pH 7; (b) es el carmín de índigo protonado en BR pH 3 y 9 (ciclos 1 y 10); (c) es el carmín de índigo protonado en agua desionizada pH 6,5 y BR pH 7; (d) es el índigo-TKEN (parte superior) e índigo-TKMP (parte inferior) en disolución de BR a pH 7 (d); y (e) es una comparativa entre carmín de índigo e índigo tri- y tetra-sulfonado. Se usó Pt como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia; velocidad de barrido = 200 mV s⁻¹.

Figura 5. Caracterización electroquímica de los derivados de bisquinonas usando una configuración de célula con tres electrodos. Voltamogramas cíclicos en una disolución acuosa que contiene HClO₄ 0,1 M en los que: (a) se refiere a quinizarina y quinizarina-SO₃Na; (b) se refiere a alizarina y alizarina roja S.; (c) se refiere a quinizarina protonada y sometida a intercambio; (d) se refiere a alizarina roja S. protonada y sometida a intercambio con cationes fosfonio y amonio sustituido con tetra-hidroxilo; y (e) se refiere a una comparativa entre alizarina y quinizarina con respecto a sal sódica de ácido antraquinona-2-sulfúrico y antrarufina 1,5-dihidroxi-antraquinona. (Se usó Pt como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia; velocidad de barrido = 200 mV s⁻¹).

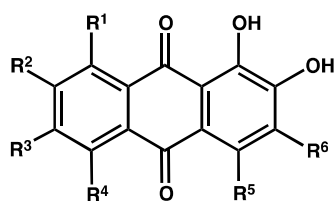
Figura 6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para sales derivadas de TKEN. Perfiles de DSC correspondientes al primer ciclo de calentamiento-enfriamiento para derivados de sal (a) TKEN-Br, (b) carmín de índigo-TKEN, (c) alizarina roja S.-TKEN (d) y quinizarina-SO₃-TKEN.

Descripción detallada de la invención

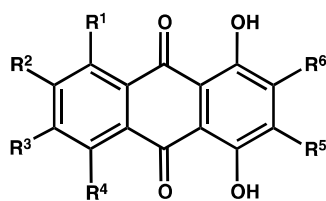
A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado tal como lo entiende normalmente un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta descripción.

Electrolito orgánico redox

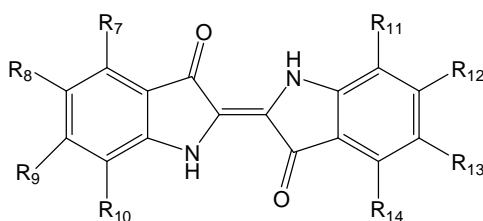
La presente invención se refiere a un electrolito orgánico redox que comprende un compuesto seleccionado de (i) o (iii):



(i)



(ii)



(iii)

sales e isómeros de los mismos;

en los que:

R₁-R₆ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con al menos un

halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos un átomo de O- o N- en la cadena alquílica, CO₂H, OH, NR¹⁵R¹⁶ y SO₃⁻M⁺; siempre que al menos uno de R¹-R⁶ sea SO₃⁻M⁺ y

R₇-R₁₄ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos un átomo de O- o N- en la cadena alquílica, CO₂H, OH, NR¹⁵R¹⁶ y SO₃⁻M⁺;

siempre que dos de R₇-R₁₄ sean SO₃⁻M⁺;

y donde:

R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan independientemente de H y alquilo C₁-C₆; y

M⁺ es un catión seleccionado de H⁺, Li⁺, Na⁺, 1/2Mg⁺⁺, 1/2Ca⁺⁺, catión amonio, catión fosfonio, catión imidazolio y mezclas de los mismos.

En el contexto de la presente invención, el término "sal" debe entenderse como cualquier forma del compuesto de electrolito redox tal como se definió anteriormente en una forma iónica o cargada y acoplada a un contraión (un catión o anión). Ejemplos no limitativos de sales adecuadas son sales de metales alcalinos, de metales alcalinos térreos, sales de amonio o sales de fosfonio.

En el contexto de la presente invención, el término "isómero" tal como se usa en el presente documento incluye isómeros constitucionales e isómeros zwitteriónicos.

Los isómeros constitucionales se refieren a tautómeros. Específicamente, el término "tautómero" se refiere a uno de dos o más isómeros estructurales de un compuesto que existen en equilibrio y se convierten fácilmente de una forma isomérica a otra. En el caso particular de los compuestos (i) y (ii) usados en la invención, el par tautomérico ceto-enol (equilibrio entre las formas ceto y enol) puede estar presente. La interconversión en isómeros constitucionales (tautómeros) se produce mediante reacciones químicas ácido-base intramoleculares con la migración de un protón y el ajuste de un enlace sencillo y un doble enlace adyacente.

Además, los compuestos usados en la invención pueden existir como isómeros zwitteriónicos. En el caso particular de los compuestos de fórmula (iii) usados en la invención, las moléculas zwitteriónicas correspondientes pueden estar presentes, que son eléctricamente neutras, que contienen cargas positivas y negativas localizadas en átomos de nitrógeno y oxígeno, respectivamente.

En el contexto de la presente invención, el término "alquilo C₁-C₆" se refiere a un grupo monovalente derivado de un hidrocarburo alifático saturado de cadena lineal o ramificada, y que tiene entre 1 y 6 átomos de carbono. Los grupos alquilo incluyen, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo y hexilo.

En el contexto de la presente invención, "al menos un halógeno" se refiere a un grupo en el que al menos un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo se ha reemplazado por flúor, cloro, bromo o yodo.

En el contexto de la presente invención, "al menos un átomo de O- o N- en la cadena de alquilo" se refiere a un átomo de N u O intercalado en la cadena de alquilo, es decir, ubicado entre dos átomos de carbono de un grupo alquilo.

Los compuestos orgánicos de fórmula (i)-(iii) son derivados de colorantes de cuba. Los colorantes de cuba son una clase de colorantes que se clasifican como tales debido al método por el que se aplican. La coloración de cuba es un procedimiento que se refiere a la coloración que tiene lugar en un cubo o una cuba. Los colorantes de cuba más comunes son derivados de colorante de índigo y de antraquinonas (por ejemplo, derivados halogenados o metilados).

Los compuestos de fórmula (i) y (ii) son derivados de antraquinona. Los colorantes de antraquinona (también denominados antracenediona o dioxaantraceno) son colorantes formados por un compuesto orgánico aromático con fórmula C₁₄H₈O₂. Varios isómeros son posibles, cada uno de los cuales puede considerarse un derivado de quinona. Sin embargo, el término antraquinona se refiere casi invariablemente a un isómero específico, 9,10-antraquinona en el que los grupos ceto se ubican en el anillo central. Los colorantes sintéticos a menudo se derivan de este isómero 9,10-antraquinona, tales como alizarina (1,2-dihidroxi-9,10-antraquinona) y quinizarina (1,4-dihidroxi-9,10-antraquinona).

Particularmente, el compuesto de fórmula (i) es un derivado de alizarina, y por tanto, se caracteriza por tener dos grupos hidroxilo en las posiciones 1 y 4 de la molécula, además de tener al menos un grupo sustituyente -SO₃M⁺ en cualquier otra posición.

El compuesto de fórmula (ii) es un derivado de quinizarina, y por tanto, se caracteriza por tener dos grupos hidroxilo en las posiciones 1 y 4 de la molécula, además de tener al menos un grupo sustituyente -SO₃M⁺ en cualquier otra posición.

El patrón de sustitución particular en los compuestos de fórmula (i) y (ii) ha mostrado proporcionar un aumento significativo en su respuesta electroquímica cuando se comparan con derivados de antraquinona que tienen sustituyentes hidroxilo en otras posiciones de la molécula.

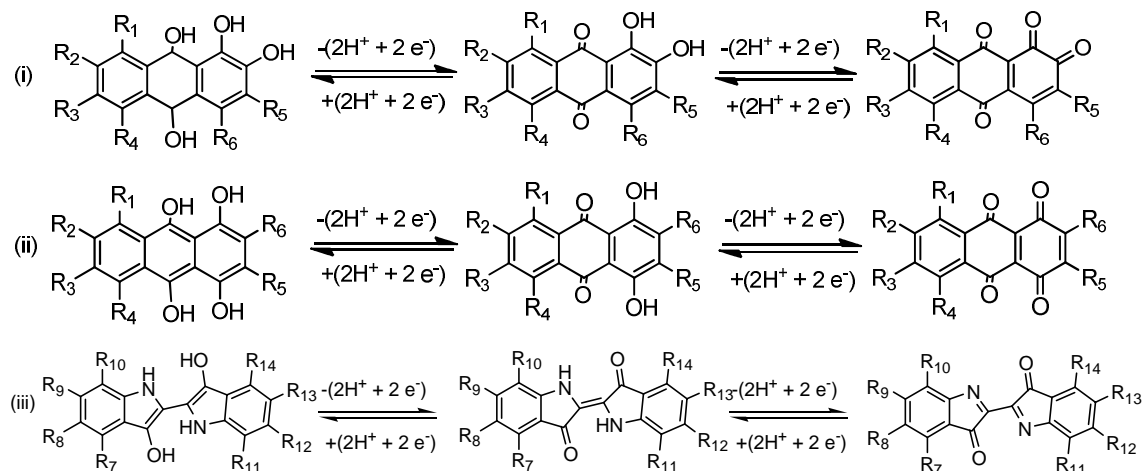
Los colorantes de índigo son colorantes formados por un compuesto orgánico, 2,2'-bis(2,3-dihidro-3-oxoindolilideno) con un color azul distintivo (índigo), históricamente extraído de plantas, pero casi todos los colorantes de índigo producidos hoy son sintéticos.

Particularmente, el compuesto de fórmula (iii) es un derivado de índigo que tiene dos grupos sulfonato.

Los derivados de índigo de fórmula (iii) que tiene dos grupos sulfonato también proporcionan una respuesta electroquímica mejorada cuando se comparan con los derivados de índigo que tienen más de dos sustituyentes sulfonato.

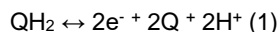
Según los datos experimentales proporcionados más abajo, y a diferencia de los resultados con otros derivados de antraquinonas e índigo, el uso de derivados de sulfonato de antraquinona que tienen sustituyentes hidroxilo en las posiciones 1,2 y 1,4, así como el uso de derivados de disulfonato de índigo, proporciona dos picos redox simétricos en las medidas de voltametría, resultando así en reacciones redox reversibles.

Para los compuestos de fórmula (i)-(iii), los grupos donadores (-OH o -NH-) y aceptores (C=O) de densidad de electrones unidos por enlaces conjugados en su estructura molecular producen especies resonantes híbridas tras aplicarse estímulos externos (cromismo). Se ha demostrado en la presente invención que al aplicar un potencial electroquímico, los compuestos de fórmula (i)-(iii) pueden reducirse tanto oxidarse de manera reversible, desarrollando dos conjuntos de picos redox altamente reversibles de transferencia de dos protones-electrones rápida (esquema 1). Ambos procedimientos están separados por aproximadamente 1 V, debido a la deslocalización de carga óptima a lo largo de la extensa conjugación en su estructura molecular.



Esquema 1. Tres etapas redox. Los grupos donadores (-OH para compuestos (i) y (ii) y -NH para compuestos (iii)) y aceptores (-C=O) conectados a través de enlaces conjugados permiten tres etapas redox de modo que pueden observarse dos reacciones electroquímicas reversibles que implican transferencias de protones-electrones.

Por tanto, las estructuras principales moleculares descritas anteriormente se caracterizan por tener tres etapas redox, de modo que se observan las dos siguientes reacciones reversibles de transferencia acopladas de dos protones-electrones en una molécula individual:



en las que QH₂ representa cualquiera de los compuestos de fórmula (i)-(iii) usados en la invención.

Por tanto, se transfieren al menos dos electrones en cada procedimiento redox, lo que significa que para la misma solubilidad, la capacidad de estos compuestos se duplica en comparación con electrolitos tradicionales basados en compuestos de vanadio. Además, la diferencia de voltaje entre oxidación y reducción es de tan sólo 1 V en lugar de 1,4 V en sistemas basados en compuestos de vanadio, lo que significa que el aumento de potencial en la densidad de energía es aproximadamente del 40%.

En una realización particular, en el compuesto de fórmula (i) y (ii), R¹-R⁶ se seleccionan independientemente de hidrógeno; alquilo C1-C6, opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o

opcionalmente tiene al menos un átomo de O- y N- en la cadena alquílica; CO₂H; OH; y SO₃M⁺, siempre que al menos uno de R¹-R⁶ sea SO₃M⁺.

En otro particular, en el compuesto de fórmula (i), R¹-R⁵ son todos H, y R⁶ es SO₃M⁺, en el que M⁺ se selecciona de H⁺, Li⁺, Na⁺, un catión amonio y un catión fosfonio.

- 5 Más preferiblemente, en esta realización particular, M⁺ se selecciona de H⁺, Li⁺, Na⁺, [N(CH₂CH₂OH)₄]⁺, [CH₃N(CH₂CH₂OH)₃]⁺, [(CH₃)₂N(CH₂CH₂OH)₂]⁺ y [P(CH₂OH)₄]⁺. Incluso más preferiblemente, M⁺ se selecciona de H⁺, Li⁺, Na⁺, [N(CH₂CH₂OH)₄]⁺ y [P(CH₂OH)₄]⁺.

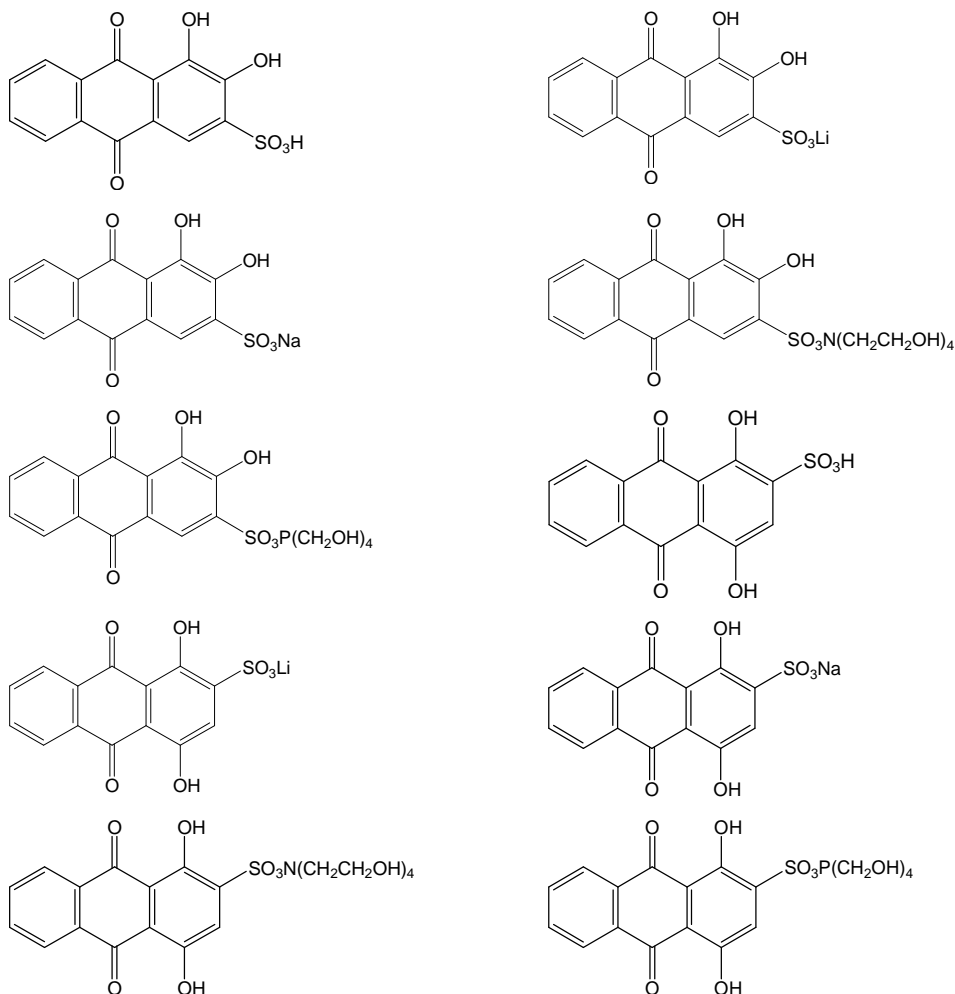
En otra realización particular, en el compuesto de fórmula (ii), R¹-R⁵ son todos H, y R⁶ es SO₃M⁺, en el que M⁺ se selecciona de H⁺, Li⁺, Na⁺, un catión amonio y un catión fosfonio.

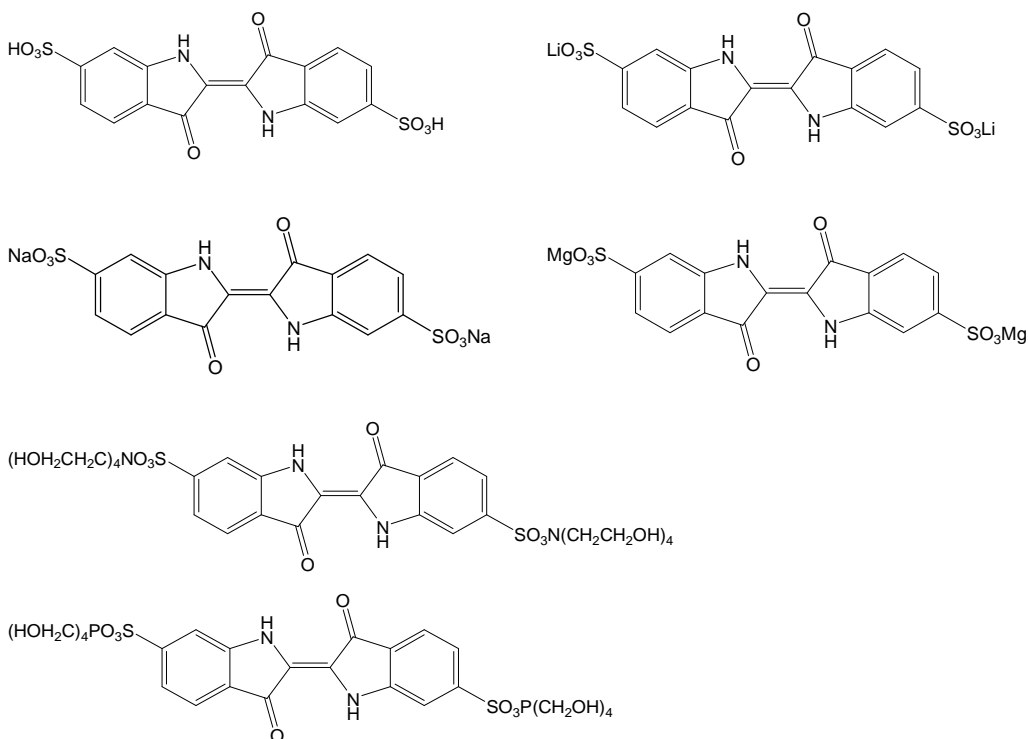
- 10 Más preferiblemente, en esta realización particular, M⁺ se selecciona de H⁺, Li⁺, Na⁺, [N(CH₂CH₂OH)₄]⁺, [CH₃N(CH₂CH₂OH)₃]⁺, [(CH₃)₂N(CH₂CH₂OH)₂]⁺ y [P(CH₂OH)₄]⁺. Incluso más preferiblemente, M⁺ se selecciona de H⁺, Li⁺, Na⁺, [N(CH₂CH₂OH)₄]⁺ y [P(CH₂OH)₄]⁺.

- 15 En otra realización particular, en el compuesto de fórmula (iii), R⁹ y R¹² son SO₃M⁺. En una realización más preferida, R⁷-R⁸, R¹⁰-R¹¹ y R¹³-R¹⁴ son todos H, y R⁹ y R¹² son SO₃M⁺, en los que M⁺ se selecciona independientemente de H⁺, Li⁺, Na⁺, 1/2 Mg⁺⁺, un catión amonio y un catión fosfonio.

Más preferiblemente, en esta realización particular, M⁺ se selecciona de H⁺, Li⁺, Na⁺, 1/2 Mg⁺⁺, [N(CH₂CH₂OH)₄]⁺, [CH₃N(CH₂CH₂OH)₃]⁺, [(CH₃)₂N(CH₂CH₂OH)₂]⁺ y [P(CH₂OH)₄]⁺. Incluso más preferiblemente, M⁺ se selecciona de H⁺, Li⁺, Na⁺, 1/2 Mg⁺⁺, [N(CH₂CH₂OH)₄]⁺ y [P(CH₂OH)₄]⁺.

- 20 En una realización preferida, el electrolito orgánico redox comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:





En una realización particular, el electrolito orgánico redox de la presente invención está en una fase líquida, o bien con o bien sin un disolvente separado.

5 En una realización preferida, el electrolito orgánico redox de la presente invención está en una fase líquida que forma una disolución de electrolito.

En el contexto de la presente invención, el término “disolución de electrolito” se refiere a una disolución eléctricamente conductora que comprende un electrolito sólido disuelto en un medio líquido.

Por tanto, en esta realización particular, el electrolito orgánico redox de la presente invención comprende un compuesto seleccionado de un compuesto (i), (ii) y (iii) tal como se mencionó anteriormente y un disolvente.

10 Los ejemplos de disolventes pueden incluir un disolvente acuoso, un disolvente no acuoso o una mezcla de los mismos. Los ejemplos del disolvente acuoso puede incluir agua, así como disoluciones acuosas de al menos un compuesto seleccionado de HClO_4 , H_3BO_3 , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, K_2HPO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , HNO_3 , KNO_3 , HCl , NaOH , KOH y NaNO_3 y mezclas de los mismos. Los ejemplos de disolventes no acuosos incluyen acetonitrilo, γ -butirolactona (“GBL”), un carbonato cíclico (tal como carbonato de propileno (“PC”), carbonato de etileno (“EC”) y carbonato de butileno), N-metil-2-pirrolidona (“NMP”), N,N-dimetilformamida (“DMF”), N,N-dimetilacetamida (“DMA”), dimetilsulfóxido (“DMSO”), dimetilsulfona (DMSO_2), sulfolano, clorobenceno, ciclopentanona, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, metanol, etanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, sus mono o di-metil éteres, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol y mezclas de los mismos.

20 En una realización preferida, la disolución de electrolito tal como se definió anteriormente comprende agua como disolvente.

De hecho, la presencia de al menos un grupo SO_3^-M^+ en los compuestos usados en el electrolito de la invención, y particularmente el catión M^+ , permite mejorar la solubilidad en agua de dichos compuestos. Por tanto, en los compuestos orgánicos (i)-(ii), al menos uno de R_1 - R_6 se selecciona de un grupo sulfonilo SO_3^-M^+ , en el que M^+ es un catión seleccionado de H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , $1/2\text{Mg}^{++}$, $1/2\text{Ca}^{++}$, catión amonio, catión fosfonio, catión imidazolio y mezclas de los mismos, mientras que en los compuestos orgánicos (iii), al menos dos de R_7 - R_{14} son un grupo sulfonilo SO_3^-M^+ , en los que M^+ es un catión seleccionado entre H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , $1/2\text{Mg}^{++}$, $1/2\text{Ca}^{++}$, catión amonio, catión fosfonio, catión imidazolio y mezclas de los mismos.

30 Dicho grupo funcional SO_3^-M^+ puede incorporarse en los colorantes alizarina, quinizarina e índigo para obtener compuestos de fórmula (i)-(iii) mediante reacciones químicas sencillas conocidas por los expertos en la técnica, tales como las descritas en la parte experimental de este documento.

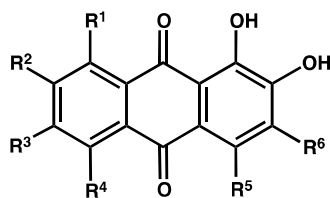
Mediante la selección óptima del contracación M^+ , puede aumentarse adicionalmente la solubilidad en agua de los compuestos (i)-(iii) usados en el electrolito de la presente invención.

5 También se ha demostrado que la solubilidad total de los compuestos de fórmula (i)-(iii) en agua puede potenciarse adicionalmente hasta 1,5 M, mientras se mantiene una transferencia de carga reversible y una gran ventana de potencial electroquímico. La ventaja de una célula de flujo redox de componente individual altamente soluble en agua es un aumento en la densidad de energía y reducción de los tamaños de tanque de almacenamiento.

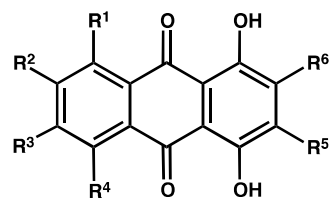
10 Todos estos hallazgos son de alta importancia debido a que el mismo electrolito puede usarse como catolito y anolito en una célula de flujo redox 1 V, mientras se presenta solubilidad y estabilidad química muy altas en medios acuosos, fomentando por tanto tecnologías de almacenamiento de energía actuales en las que el electrolito y el material de electrodo están en forma líquida tal como, por ejemplo, en baterías de flujo redox.

En otra realización particular, el electrolito orgánico redox de la presente invención comprende un compuesto seleccionado de un compuesto (i), (ii) y (iii) tal como se mencionó anteriormente en el estado fundido.

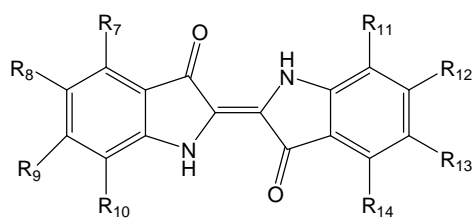
15 Otro aspecto de la presente invención se refiere a algunos de los compuestos de fórmula (i)-(iii). Particularmente, la invención se refiere también a un compuesto seleccionado de:



(i')



(ii')



(iii')

sales e isómeros de los mismos;

25 en los que:

R^1 - R^6 se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos uno de átomo de O- y N- en la cadena de alquilo, CO_2H , OH, $NR^{15}R^{16}$ y $SO_3^-M^+$;

siempre que al menos uno de R^1 - R^6 sea $SO_3^-M^+$;

30 R_7 - R_{14} se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos uno de átomo de O- y N- en la cadena de alquilo, CO_2H , OH, $NR^{15}R^{16}$ y $SO_3^-M^+$;

siempre que dos de R_7 - R_{14} sean $SO_3^-M^+$;

y en los que:

R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan independientemente de H y alquilo C₁-C₆; y

M⁺ es un catión seleccionado de un catión amonio, un catión fosfonio y un catión imidazolio.

5 Se ha encontrado que el intercambio de los protones (H⁺) que contrarrestan la carga negativa del grupo sulfónico unido a la estructura de las moléculas por un catión orgánico M⁺, que es no quelable e higroscópico, tal como el definido en los compuestos de fórmula (i')-(iii') de la invención, conduce a la creación de sales hidrosolubles que se funden cerca de la temperatura ambiente.

10 En una realización particular, en el compuesto de fórmula (i') R¹-R⁶ se seleccionan independientemente de hidrógeno; alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos uno de átomo de O- y N- en la cadena de alquilo; CO₂H; OH; y SO₃⁻M⁺, siempre que al menos uno de R¹-R⁶ sea SO₃⁻M⁺.

En otro particular, en el compuesto de fórmula (i'), R¹-R⁵ son todos H, y R⁶ es SO₃⁻M⁺, donde M⁺ es un catión seleccionado de un catión amonio, un catión fosfonio, y un catión imidazolio.

15 En otra realización particular, en el compuesto de fórmula (iii') R₉ y R₁₂ son SO₃⁻M⁺, incluso más preferiblemente R₇-R₈, R₁₀-R₁₁ y R₁₃-R₁₄ son todos H, y R₉ y R₁₂ son SO₃⁻M⁺, donde M⁺ se selecciona independientemente de un catión amonio y un catión fosfonio.

En una realización particular, en los compuestos de fórmula (i') y (iii') tal como se definieron anteriormente, M⁺ se selecciona de [N(CH₂CH₂OH)₄]⁺, [CH₃N(CH₂CH₂OH)₃]⁺, [(CH₃)₂N(CH₂CH₂OH)₂]⁺ y [P(CH₂OH)₄]⁺. Incluso más preferiblemente, M⁺ se selecciona de [N(CH₂CH₂OH)₄]⁺ y [P(CH₂OH)₄]⁺.

20 Batería de flujo redox

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una batería de flujo redox que comprende una célula de cátodo que comprende un cátodo y un catolito; una célula de ánodo que comprende un ánodo y un anolito; y una membrana de intercambio iónico dispuesta entre la célula de cátodo y el ánodo, en la que uno del catolito o el anolito comprende el electrolito orgánico redox tal como se definió anteriormente.

25 En una realización particular, la batería de flujo redox comprende además un tanque de catolito y un tanque de anolito en la que el tanque de catolito y el tanque de anolito están cada uno respectivamente en comunicación de fluido con la célula de cátodo y la célula de ánodo.

30 La figura 1 muestra un diagrama que ilustra esquemáticamente una batería de flujo redox según la presente invención. Haciendo referencia a la figura 1, la batería de flujo redox incluye una célula de cátodo (X) y una célula de ánodo (Y), que se dividen por una membrana de intercambio iónico (Z). La célula de cátodo (X) y la célula de ánodo (Y) incluyen respectivamente un cátodo (C) y un catolito (C') y un ánodo (A) y un anolito (A'). La célula de cátodo (X) está conectada a un tanque de cátodo (B) para proporcionar y descargar el catolito (C'). De manera similar, la célula de ánodo (Y) está conectada a un tanque de ánodo (B') para suministrar y descargar un anolito (A'). La membrana de intercambio iónico (Z) evita que los iones de materiales activos del catolito (C') y el anolito (A') se mezclen entre sí.

La batería de flujo redox se descarga conectándola a un circuito externo que tiene una carga eléctrica para hacer que una corriente fluya hacia fuera, y se carga conectándola a una fuente de energía externa para hacer que la corriente fluya hacia dentro.

40 Como membrana de intercambio iónico, puede usarse sin ninguna limitación una membrana de intercambio iónico que se usa en una batería de flujo redox típica. Los ejemplos no limitativos de membranas de intercambio catiónico incluyen una membrana de intercambio catiónico obtenida mediante sulfonación de un copolímero de estireno-divinilbenceno, una membrana de intercambio catiónico que introduce un ácido sulfónico o un grupo lateral carboxílico usando un copolímero de tetrafluoroetileno y perfluorosulfonil etoxivinil éter (membrana Nafion[®] de DuPont, membranas Flemion[®] de Asahi Glass) como base, una membrana de intercambio catiónico formada a partir de un copolímero de tetrafluoroetileno y un perfluorovinil éter que tiene un grupo carboxilo en una cadena lateral, o una membrana de intercambio catiónico que introduce un grupo ácido sulfónico usando un copolímero de poliéter-sulfona aromático como base.

50 Los ejemplos no limitativos de membrana de intercambio aniónico incluyen membrana de intercambio aniónico obtenida mediante introducción de un grupo clorometilo en un copolímero de estireno-divinilbenceno que es una base, seguido por aminación; una membrana de intercambio aniónico obtenida mediante una formación de una sal de piridinio cuaternario de un copolímero de vinilpiridina-divinilbenceno, o una membrana de intercambio aniónico obtenida mediante introducción de un grupo clorometilo en un copolímero de polisulfona aromático que es una base, seguido por aminación. Membranas de intercambio aniónico disponibles comercialmente son NEO-SEPTA-AMEX, NEOSEPTA-AHA, NEOSEPTA-ACS, que se fabrican por Astom; Cybron ionan MA3475, que se fabrica por Lanxess;

FAS, FAN, FAB, FAA, FAD, que se fabrican por FuMa-atech; y PC 100D, PC200D, PC-SA que se fabrican por Polymerchemie Altmeier; membrana Nafion® de DuPont, membranas Flemion® de Asahi Glass, membranas Dowex® de Dow chemical; y Amberlite® de Rohm & Haas.

5 En la batería de flujo redox de la presente invención, el mismo electrolito orgánico redox puede usarse como el catolito y como el anolito, haciendo que las fugas de la membrana sea una cuestión sin importancia. De hecho, puede diseñarse una batería de flujo redox sin membrana usando microfluídica. Además, la membrana de intercambio iónico puede reemplazarse por un separador microporoso, como Celgard®, o de Tonen®.

10 Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a una batería de flujo redox que comprende una célula de cátodo que comprende un cátodo y un catolito; y una célula de ánodo que comprende un ánodo y un anolito; y opcionalmente una membrana de intercambio iónico dispuesta entre la célula de cátodo y la célula de ánodo, en la que tanto el catolito como el anolito comprenden el mismo compuesto de electrolito redox tal como se definió anteriormente.

15 En esta realización particular, la batería de flujo redox puede comprender además un tanque de catolito y un tanque de anolito conectados respectivamente a la célula de cátodo y la célula de ánodo para transferir los fluidos.

Otra realización particular se refiere a la batería de flujo redox tal como se definió anteriormente, en la que al menos uno del catolito y el anolito comprenden además un electrolito de soporte. Los electrolitos de soporte pueden optimizar las interacciones entre las moléculas de electrolito orgánico y las moléculas de disolvente que rompen los enlaces intermoleculares maximizando la solubilidad, mientras se alcanza un mecanismo de transporte de protones rápido ajustando el pH. Los ejemplos de electrolito de soporte pueden ser al menos uno seleccionado de LiBF₄, LiPF₆, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N LiC₄F₉SO₃, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂) (en los que x e y son números enteros en el intervalo de 0 ≤ x,y ≤ 4), NaBF₄, NaPF₆, Na₂SO₄, TEAPF₆, TBAPF₆, TEABF₄, TBABF₄, ácidos minerales como ácido sulfúrico y ácido perclórico, y bases como KOH, tampones de Britton-Robinson, acetato de sodio, imidazol y tampones de metanosulfonamida.

25 En una realización preferida, el electrolito de soporte tal como se definió anteriormente está en una concentración de 0,1 y 1 M.

En una realización preferida, la batería de flujo redox tal como se definió anteriormente tiene una densidad de energía de entre 10 y 60 Wh/kg.

30 En una realización preferida, la batería de flujo redox tal como se definió anteriormente tiene una densidad de corriente de entre 10 y 20000 A/m².

Otro aspecto de la invención es el uso de la batería de flujo redox tal como se definió anteriormente en almacenamiento de energía.

La batería de flujo redox de la invención puede ser adecuada no sólo para el almacenamiento de energía de energía renovable sino también en teléfonos móviles, ordenadores portátiles y vehículos eléctricos.

35 Además, también puede aplicarse el electrolito orgánico redox novedoso y respetuoso con el medio ambiente de la invención que comprende los compuestos de fórmula (i), (ii) y (iii), no sólo a baterías de flujo redox, sino también a otros sistemas electroquímicos como supercondensadores de flujo redox, pantallas electrocromáticas y células fotoquímicas (células solares sensibilizadas con colorante y células fotogeneradoras).

Ejemplos

40 Materiales y métodos

Se registraron espectros infrarrojos con transformada de Fourier-reflexión total atenuada (ATR-FTIR) en un espectrómetro Vertex 70 (Bruker) en el intervalo de longitud de onda de 4000-400 cm⁻¹. Se llevaron a cabo mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un instrumento de TA Instruments modelo Q2000 en una cuba de Al sellada a una velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹ en el intervalo de temperatura de entre -80°C y 100°C. Se realizaron las mediciones de voltametría cíclica en un microelectrodo de cavidad (CME) con un área de superficie de contacto electroquímica de alrededor de una fracción de mm² y una disminución óhmica procedente de la masa del electrolito que puede despreciarse, permitiendo el uso de altas velocidades de barrido [C. Cachet-Vivier *et al.*; *Electrochim. Acta* 47, 181-189 (2001)]. Se estudiaron las muestras electroquímicamente usando una célula con configuración de tres electrodos en DI-H₂O y los diferentes electrolitos de soporte con un alambre de platino como contraelectrodo y Ag/AgCl o Hg/HgO como electrodo de referencia dependiendo del pH ácido o básico de los medios respectivamente.

Preparación de los ejemplos 1-6

Ejemplo 1: Preparación de derivados de sal de sodio de ácido sulfonado.

Se trataron 2 g (8,4 mmol) de quinizarina comercial (Sigma-Aldrich) con sulfito de sodio (Na_2SO_3 , 5 g, 40 mmol) y óxido de cobre (CuO , 1 g, 12 mmol) a reflujo con agua durante 24 horas según el procedimiento dado a conocer en P.G. Marshall, J. Chem. Soc. 3206-3208 (1931). Se acidificó la disolución con ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido y se filtró mientras se sometía a ebullición. Se añadió una pequeña cantidad de NaCl a la porción filtrada.

5 Tras el enfriamiento, se extrajo la sal de sodio orgánica sulfonada mediante centrifugación (15 min, 10000 rpm) como una mezcla de placas y agujas de color naranja-rojo. Se secó la sal de sodio orgánica sulfonada sólida a vacío a 70°C durante 48 horas. El compuesto resultante es la sal de sodio del ácido 1,4-dihidroxi-9,10-dioxo-2-antracenosulfónico, también referida a quinizarina- SO_3Na .

Se adquirieron comercialmente derivados de sal de sodio de ácido sulfonado de alizarina e índigo respectivamente denominados alizarina roja S. (sal de sodio del ácido 3,4-dihidroxi-9,10-dioxo-2-antracenosulfónico) y carmín de índigo o carmín de índigo- SO_3Na (sal de disodio de ácido 3,3'-dioxo-2,2'-bis-indoliden-5,5'-disulfónico) de Sigma Aldrich.

Ejemplo 2: Intercambio iónico de hidrógeno de derivados de sal de sodio de ácido sulfonado.

Se purgaron las sales de sodio orgánicas sulfonadas obtenidas en el ejemplo 1 tres veces a través de una columna que contenía la forma de hidrógeno de la resina Amberlyst[®] 15 (Sigma-Aldrich) para convertirlas en sus análogos de ácido protónico. Se acondicionó previamente la resina Amberlyst[®] haciendo pasar en primer lugar 250 ml de H_2SO_4 0,1 M y en segundo lugar H_2O desionizada (DI- H_2O) (~250 ml) hasta que el pH de la disolución de la salida de la columna era de 7. Después de eso, se introdujeron 100 ml de una disolución acuosa que contenía ~1 gramo de sal de sodio en la columna. Se repitió todo el procedimiento (acondicionamiento + lavado con DI + paso de sal de Na). Entonces, se eliminó el disolvente a presión reducida y se secó el sólido recogido a vacío a 70°C durante 48 horas. El compuesto resultante se refiere a quinizarina- SO_3H .

También se retiraron iones de sodio de derivados de sal de sodio de ácido sulfonado de alizarina e índigo comerciales siguiendo el mismo procedimiento que anteriormente, resultando compuestos alizarina- SO_3H (también referido a alizarina S. roja- H^+) e índigo- SO_3H (también referido a carmín de índigo- H^+), respectivamente.

25 Ejemplo 3: Síntesis de bromuro de tetrakis(hidroxietyl)amonio $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4^+, \text{Br}^-]$ (TKEN-Br).

Se mezcló trietanolamina (1 g, 6,77 mmol) con 2-bromo-etanol (0,84 g, 6,77 mmol) en un vial de 25 ml con agitación durante 5 días a 50°C usando una placa calefactora con un baño de silicio. Después de eso, se retiró el agitador magnético del vial de reacción y se colocó el vial en un horno a 70°C durante 5 días más. Mientras todavía estaba caliente, se enfrió el producto líquido y luego se solidificó la sal de bromuro de amonio, $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4^+, \text{Br}^-]$, para dar un sólido blanco tipo ceroso. Se almacenó el sólido en una nevera a 8°C hasta su uso.

Ejemplo 4. Síntesis de hidróxido de tetrakis(hidroxietyl)amonio $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4^+, \text{OH}^-]$ (TKEN-OH) mediante intercambio de hidróxido.

Se realizó intercambio químico de aniones bromuro por hidróxido usando un intercambio en columna que contenía una resina fuertemente básica (Dowex-Chloride 1x8, Sigma-Aldrich). En primer lugar se activó la resina básica con 250 ml de una disolución acuosa de KOH 0,1 M seguido por 250 ml de DI- H_2O . Entonces se purgó una disolución acuosa que contenía 1,5 g de $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4^+, \text{Br}^-]$ (ejemplo 3) tres veces a través de la columna que se activó cada vez antes de eso. Tras el intercambio, se eliminó el disolvente mediante evaporación rotatoria a presión reducida y entonces se secó la sal de TKEN-OH a 70°C a vacío durante 48 horas. Se almacenó la sal en una nevera a 8°C hasta su uso. Debe tenerse cuidado especial durante el procedimiento de secado de TKEN-OH debido a la posibilidad de descomposición térmica a temperaturas superiores a 100°C [Doumaux, JR. A. R., Barnes, R. K. Reactions of Hydroxide Tetrakis(2-hydroxyethyl)ammonium. Journal of Organic Chemistry 38, 3630-3632 (1971)].

Ejemplo 5. Síntesis de sales redox basadas en TKEN mediante reacción ácido-base (valoración).

Se llevó a cabo la preparación de sales neutras estequiométricas altamente solubles en agua que contenían el catión orgánico TKEN mediante simple reacción de valoración entre la sal de TKEN-OH básica (forma OH) y la forma ácida (forma H) de los compuestos orgánicos sulfonados (quinizarina- SO_3H , alizarina- SO_3H e índigo- SO_3H del ejemplo 2). Se siguió la evolución del pH durante la síntesis de reacción ácido-base mediante un medidor de pH sumergido en una disolución acuosa 0,1 M de los cationes (forma OH) o aniones (forma H) mientras se añadía gota a gota la disolución del contraión. El subproducto de la reacción era agua. Se eliminó el disolvente a presión reducida y se secó la sal sólida a vacío a 70°C durante 48 horas. Después de eso, se eliminó el disolvente mediante destilación a vacío y se secaron las sales basadas en TKEN a vacío a 70°C .

Así, los productos resultantes son quinizarina- $\text{SO}_3\text{-TKEN}$; alizarina S. roja-TKEN y carmín de índigo-TKEN.

Ejemplo 6. Síntesis de sales neutras basadas en TKMP mediante intercambio catiónico.

Se realizó la síntesis de las sales análogas de TKMP usando sal de cloruro de tetrakis(hidroxietyl)fosfonio en las siguientes etapas: i) purgar 0,5 ml de una disolución acuosa de cloruro de tetrakis(hidroxietyl)fosfonio comercial (al 80% en H_2O , Sigma-Aldrich) a través de una columna que contenía una resina de intercambio ácida

Amberlyst® 15 en forma de hidrógeno (Sigma-Aldrich). Tiene lugar un intercambio químico entre el ion hidrógeno en la resina y los cationes fosfonio con formación posterior de ácido clorhídrico; ii) lavar la resina haciendo pasar 250 ml de DI-H₂O a través de la columna hasta lograr pH =7; iii) purgar dos veces 100 ml de una disolución acuosa que contiene un exceso de las sales de sodio sulfónicas del ejemplo 1 (quinizarina-SO₃Na, alizarina-SO₃Na e índigo-SO₃Na) a través de la columna para maximizar el grado de reacción lo más posible entre los cationes basados en fosfonio anclados y los aniones orgánicos.

Así, los productos resultantes son quinizarina-SO₃-TKMP; alizarina S. roja-TKMP y carmín de índigo-TKMP.

Ejemplo 7. Pruebas de caracterización

La figura 2a muestra pares de curvas de valoración ácido-base correspondientes a la síntesis de quinizarina-SO₃-TKEN (Q-TKEN), alizarina roja S.-TKEN (A-TKEN) y carmín de índigo-TKEN (I-TKEN). Se realizaron curvas de valoración o bien con un pH básico correspondiente a una disolución acuosa de partida de la sal de hidróxido de amonio básico (0,01-0,02 M) y entonces seguido por goteo de una disolución acuosa (0,01-0,02 M) del colorante orgánico protonado hasta pH 7 o bien viceversa. De manera interesante, ambas metodologías dieron la misma razón [catión/anión] a pH 7 para cada sal, que es el pH en el que se considera que la síntesis es completa.

En la figura 2(b-d) también se muestra la correspondiente caracterización mediante espectroscopía de infrarrojos de los derivados de TKEN y TKMP de índigo-SO₃⁻, alizarina-SO₃⁻ y quinizarina-SO₃⁻ protonados. Se observa claramente una banda ancha que oscila entre 3300-2000 cm⁻¹ correspondiente a vibración de -OH debido a la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares como consecuencia de la presencia de moléculas de agua (agua de cristalización) en los tres compuestos protonados. Además, también se demuestra una banda débil muy común claramente evidente también correspondiente a la vibración de -OH de las moléculas de agua a 1640-1615 cm⁻¹. Los espectros IR de las sales que contienen TKEN (curva de rayas y puntos) muestran una banda nítida que oscila entre aproximadamente 3500 y 3100 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de -OH debido a enlaces intramoleculares normalmente de alcoholes. Además, también se demuestra claramente la desaparición de la banda débil pero nítida a 1640-1615 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de -OH debido a cristalización de moléculas de agua para las tres sales basadas en TKEN. En el caso de las sales de TKMP la banda de vibración correspondiente a la vibración intramolecular de restos -OH es menos pronunciada para A-TKMP e incluso insignificante para Q-TKMP; sin embargo, se demuestra una banda de vibración más estrecha (3200-2200 cm⁻¹), la desaparición de la vibración de -OH relativamente débil y nítida a 1640-1615 cm⁻¹ y la aparición de nuevos picos débiles y más anchos para las sales tanto de A-TKMP como de Q-TKMP, los más probablemente correspondientes a una coordinación intermolecular diferente (número y entorno) de las moléculas de agua. Para la sal de I-TKMP (figura 2b) se observa una banda ancha en el mismo intervalo que para los homólogos de bis-quinona (3200-2200 cm⁻¹) correspondiente a una banda de vibración de -OH de moléculas de agua de cristalización. La vibración de -OH débil y nítida a 1640 cm⁻¹ no cambió la posición pero se vuelve un poco más ancha.

Ejemplo 8. Estudios de solubilidad.

Se llevaron a cabo estos en viales de vidrio de 25 ml de volumen en los que se disolvió una masa del compuesto de electrolito orgánico que oscilaba entre 15-30 mg aproximadamente en DI-H₂O y también en los diferentes electrolitos de soporte. Se realizó el procedimiento en las siguientes etapas: tras la adición del sólido, se añadió un pequeño volumen (habitualmente empezando a partir de 25 μ l) usando una micropipeta, se agitó vigorosamente la suspensión manualmente hasta que se observó la completa homogenización de los medios en todo el vial (parte inferior y paredes). Después de eso, se dejan los viales en reposo durante la noche. El día siguiente, se evaluó la posible precipitación en la parte inferior del vial. Si apareció algo de sólido, se continuó la adición de más volumen de disolvente y/o electrolito de soporte hasta que el sólido desapareció completamente. Entonces, se mezclaron con rotación los viales durante la noche para asegurarse de que se logró la completa solubilidad para un determinado volumen. Sólo se calculó el valor de concentración final para las muestras que mostraron una disolución estable tras varias semanas.

La figura 3 muestra la solubilidad de los compuestos orgánicos que logran actividad redox reversible, con la excepción de carmín de índigo-TKEN (I-TKEN) en DI-H₂O y la serie de índigo en HClO₄ 0,1 M, que se incluyen para fines de comparación. La figura 3a muestra las propiedades de solubilidad de compuestos de índigo en diferentes electrolitos de soporte a base de agua. Se demuestra claramente una mejora de la solubilidad mediante intercambio de los contraiones de la forma sulfonada. Se obtuvieron los valores de concentración más altos de hasta 0,76 M para I-TKEN disuelto en DI-H₂O pura y en tampón BR acuoso a pH=7 (BR-7), lo que significa que puede lograrse una alta solubilidad en un medio neutro. Para comparación, en la figura 3a también se trazan valores de solubilidad en HClO₄ 0,1 M. La figura 3b muestra los resultados de solubilidad para las muestras de bis-quinona disueltas en HClO₄ 0,1 M. Se obtuvieron valores altos de aproximadamente ~1,5 M tanto para alizarina roja S. protonada (A-H) como para el análogo sometido a intercambio con el catión tetrahidroxil-fosfonio A-TKMP. Sin embargo, sorprendentemente se obtuvo una solubilidad diferente para los derivados de quinizarina en comparación con los derivados de alizarina (sólo se diferencian en los grupos -OH que están en posición orto frente a para). Además, no se observó precipitación en ninguna de las disoluciones que contenían estas sales neutras altamente solubles en agua incluso tras 6 meses desde su preparación.

Teniendo en cuenta el procedimiento de dos electrones-protones que tiene lugar en las presentes moléculas redox, para una cantidad constante de gramos de sal la optimización de la concentración final será un equilibrio entre el peso molecular y la densidad de empaquetamiento de los compuestos orgánicos en la disolución de electrolito. Los mayores valores de concentración y posteriormente de densidad de energía electroquímica almacenados en los presentes sistemas se lograrán cuanto más alta sea la densidad de empaquetamiento y más bajo sea el peso molecular de la molécula. Se midió la densidad experimental de las presentes disoluciones que contienen las sales neutras redox. Se midieron densidades de 1,04 g/ml, 1,00 g/ml y 0,95 g/ml para disoluciones 1,23 M de alizarina-SH en H₂O, 1,17 M de alizarina-SH en H₂O y 1,46 M de alizarina-SH en HClO₄ 0,1 M respectivamente. Los valores de solubilidad logrados son significativos en comparación con la concentración de las baterías de vanadio convencionales, que es de ~1,5 M en células redox de vanadio.

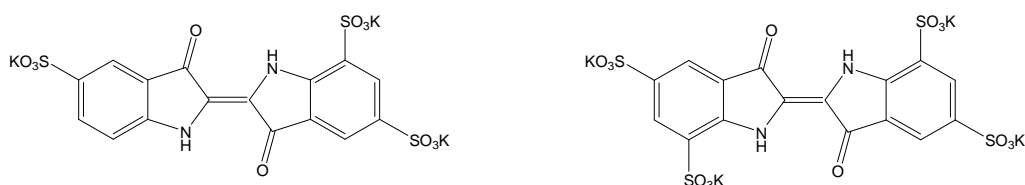
Ejemplo 9. Mediciones de voltametría cíclica

Se cargó la microcavidad con una mezcla homogénea de material activo (50% en peso) y carbón super C-65 (50% en peso) aplicando presión contra un mortero de ágata. Se limpió la cavidad sumergiendo el electrodo en etanol en un baño con ultrasonidos entre experimentos. Para el CME, pueden usarse velocidades de barrido aproximadamente un orden de magnitud mayores sin la distorsión habitualmente observada en células convencionales [R. Lin *et al.*, J. Electrochem. Soc. 1, A7-A12 (2009)]. Se realizaron todos los experimentos que usan CME tres veces para la misma muestra para comprobar la fiabilidad. Se encontró que todos los resultados obtenidos eran completamente reproducibles. Se realizaron experimentos de voltametría cíclica desde 10 mV/s hasta 1 V/s usando un potencióstato/galvanostato de múltiples canales (VMP3, Biologic). Con el fin de realizar una comparación directa entre las diferentes muestras, se normalizaron todos los valores de corriente con respecto a valores de corriente medidos en la región de comportamiento capacitivo puro. Al hacer esto, se normalizó la región lineal del voltamograma cíclico de todo el electrodo a la misma capacitancia que debía proceder del 50% de carbón y entonces se obtienen corrientes relativas comparables que proceden de reacciones de Faraday (transferencia acoplada de protón-electrón) de cada compuesto orgánico en los diferentes electrolitos.

Derivados de índigo

La figura 4 muestra el CEM para compuestos de la familia de índigo medido en DI-H₂O no tamponada y medios de tampón BR acuoso a diferentes pH. La figura 4a muestra dos picos de reducción a potencial positivo (0,31 V) y negativo (-0,44 V) frente a electrodo de referencia de Ag/AgCl para índigo (línea continua) sometido a ciclos en tampón BR a pH = 7. Ambos pares de picos se desplazaron de manera anódica aproximadamente 80 mV para carmín de índigo-Na⁺ (línea discontinua) como consecuencia del carácter electroceptor de los grupos sulfónicos. De manera interesante, se obtuvo mejor eficiencia de carga para la forma sulfonada. La figura 4c muestra los voltamogramas cíclicos para carmín de índigo protonado-H⁺ (I-H) en tampón BR a pH = 7 (línea de rayas y puntos) y en DI-H₂O pura (línea continua). Ambas muestras presentaron una separación máxima de ~1 V, alta reversibilidad redox y un voltaje de circuito abierto ubicado simétricamente entre los dos picos redox indicando una electroquímica casi perfecta para una sal redox que muestra valores de solubilidad relativamente altos de ~0,4 M en tampón BR a pH = 7 y ~0,6 M en DI-H₂O pura. El desplazamiento anódico de ~170 mV demostrado en DI-H₂O se debió principalmente al pH~6 ligeramente más ácido. Los estudios de voltametría cíclica mostrados en la figura 4b confirmaron la dependencia del pH para carmín de índigo-H⁺. Los ciclos electroquímicos de I-H en tampón BR a pH=3 (línea discontinua) demostraron un par de picos de reducción reversible separados por ~0,75 V aunque a pH = 9 (línea continua) la onda a mayor potencial mostró un comportamiento casi reversible durante los primeros ciclos, volviéndose entonces más reversible a medida que se desplaza al potencial menor durante los ciclos y estabilizándose en el ciclo 10 con ambos picos separados por ~0,8 V. El motivo de tal cambio en el potencial de onda puede ser la basificación gradual de la superficie de contacto de electrodo cercano como consecuencia del aumento de la disolución de la sal de I-H ácida durante los ciclos. La intensidad de corriente máxima para el I-H sometido a ciclos a pH =3 y pH =9 es menor que cuando se sometió a ciclos a pH neutro en disolución tamponada de BR acuoso. La figura 4d representa los ciclos 1^o y 10^o de las voltametrías cíclicas para carmín de índigo-TKEN (parte superior) y carmín de índigo-TKMP (parte inferior) registradas en una disolución tamponada de BR acuoso a pH =7. Aunque la intensidad máxima disminuye ligeramente y hay un sobrepotencial mayor en comparación con la fase I-H protonada mostrada en la figura 4c, el voltamograma cíclico para ambas sales redox novedosas consistió en dos conjuntos reversibles de picos redox separados por 1 V. Es importante señalar que se encontraron valores de concentración de hasta 0,76 M para carmín de índigo-TKEN y que con la adición de estas buenas propiedades electroquímicas hace que estas sales sean un material altamente deseado para usarse como analito de bajo coste en sistemas electroquímicos que funcionan a pH neutro. Debido a tener una diferencia de voltaje de 1 V entre procedimientos redox frente a 1,4 V de VRB, será posible lograr la misma densidad de energía con carmín de índigo-TKEN que con especies redox de vanadio mientras se usan disoluciones de electrolitos aproximadamente dos veces menos concentradas, de sales orgánicas de coste más bajo y usando una membrana menos cara estable a pH neutro.

Además, con fines comparativos, los voltamogramas cíclicos de derivados de índigo que tienen tres y cuatro sustituyentes sulfonato también fueron testados. Los compuestos particulares fueron:



Como se muestra en la figura 4(e), derivados de índigo trisulfonato y tetrasulfonato no mostraron tales picos de alto voltaje simétricos como el derivado de índigo disulfonato (carmin de índigo), estando la reducción del pico separada en dos picos.

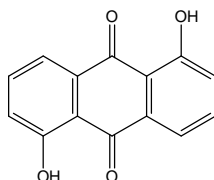
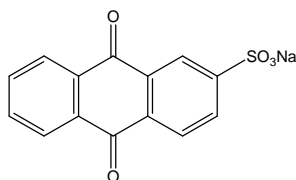
5 Derivados de antraceno

La figura 5 muestra la actividad electroquímica de las bisquinonas (derivados de quinizarina y alizarina) en una disolución acuosa de HClO_4 0,1 M. Aunque ambas presentaron alta reversibilidad de transferencia de carga, la intensidad máxima relativa para quinizarina original (no sulfonada) (figura 5a, línea continua) fue aproximadamente dos veces la de la alizarina de isómero isoelectrónico menos simétrico (figura 5b, línea continua). La sulfonación de ambas quinonas (figura 5a y 5b, líneas discontinuas) provocó una disminución de intensidad y desplazó el potencial redox al que se produjeron las reacciones de dos electrones-protones lo que confirma que la sulfonación de quinizarina fue satisfactoria. Se observan desplazamientos de ~ 100 mV y ~ 50 mV en quinizarina y alizarina respectivamente para el estado de oxidación inferior pero sólo de ~ 15 mV y ~ 35 mV respectivamente para el superior en comparación con la molécula original. La presencia de grupos de electroattractores aumenta el potencial de reducción correspondiente a ambas etapas redox (la molécula se vuelve más oxidante) tal como se muestra para la molécula de carmin de índigo. La disminución de intensidad de los picos para las bis-quinonas sulfonadas puede estar relacionada con los cambios de enlaces de hidrógeno intramoleculares que provoca la presencia del grupo sulfonato en alfa del grupo hidroxilo. Los enlaces de hidrógeno intramoleculares desempeñan un papel fundamental en la limitación de la transferencia de acoplamiento electrón-protón y refleja la importancia de la posición de los dos grupos hidroxilo en la molécula que induce a una competición entre los átomos de hidrógeno restantes y el protón entrante para la interacción con el oxígeno de carbonilo.

Se mantuvo la electroquímica casi intacta en todas las sales de quinizarina sulfonadas independientemente del catión que contrarresta la carga (figura 5c) mientras que hay cambios importantes en la intensidad de los procedimientos redox cuando se cambia el catión en las alizarinas sulfonadas (figura 5d). Los picos redox intermedios observados en compuestos de alizarina (figura 5d) se deben probablemente a la asociación entre dos o más de las moléculas planas (interacción tipo π y donador/aceptor) del tipo quinhidrona y el pico catódico nítido a $\sim 0,4$ V debido al atrapamiento de quinona en el estado oxidado.

Se observan procedimientos redox menos pronunciados en las muestras más solubles, 1,6 M para alizarina S. roja- H^+ y alizarina S. roja-TKMP en comparación con los procedimientos redox muy bien definidos de derivados de quinizarina menos solubles (menos de 0,4 M). Dado el hecho de que las mediciones electroquímicas se realizaron en un electrodo de microcavidad con muestras en polvo mezcladas con carbón conductor en el estado sólido, la nitidez del pico puede verse afectada por la transferencia de electrones más relajada en las muestras altamente solubles. Por tanto en tales condiciones una célula de flujo de 1 V puede funcionar con dos disoluciones 1,6 M de alizarina S. roja- H^+ o alizarina S. roja-TKEN. Debido a que la solubilidad es similar a la de baterías redox basadas en vanadio (VRB), el voltaje es menor, 1 V frente a 1,4 V de VRB, pero el número de electrones por especie activa es el doble, puede almacenarse 1,4 veces más densidad de energía en esta célula, que aunque también funciona en medios ácidos, pH 1, (a pesar de que es igualmente soluble en BR pH 7, no es electroquímicamente activa) puede ser una opción menos cara. Además la ventaja de voltaje reducida evita la descomposición del electrolito en el estado cargado.

También con fines comparativos, los voltagramas cíclicos de derivados de antraquinona en los que no hay presentes grupos hidroxilo o tienen grupos hidroxilo en diferentes posiciones que los de la presente invención también fueron testados. Los compuestos particulares fueron:



Sal de sodio de ácido antraquinona-2-sulfónico

Antrafurina 1,5-dihidroxiantraquinona

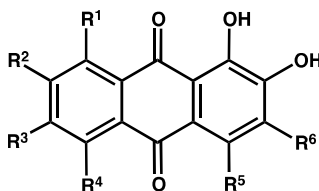
Como se muestra en la Figura 5(e), dichos derivados de antraquinona comparativos no proporcionaron dos picos redox simétricos a diferencia de los derivados empleados en la presente invención.

Ejemplo 10. Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

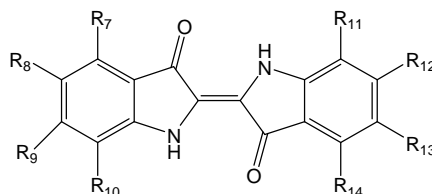
5 La figura 6 muestra el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para algunas sales que contienen TKEN. De manera interesante, algunas de ellas como carmín de índigo-TKEN (segunda curva empezando en la parte superior) y alizarina S. roja-TKEN (tercera curva empezando en la parte superior) se funden cerca de la temperatura ambiente (TA). El uso de líquidos iónicos activos redox puede reforzar la energía del sistema si sólo se usa el analito activo redox sin la necesidad de disolventes.

REIVINDICACIONES

1. Electrolito orgánico redox que comprende un compuesto seleccionado de:



(i)



(iii)

donde en el compuesto de fórmula (i):

- 10 R_1 - R_6 se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos un átomo de O- o N- en la cadena alquílica, CO_2H , OH, $NR^{15}R^{16}$ y $SO_3^-M^+$;

siempre que al menos uno de R^1 - R^6 sea $SO_3^-M^+$ y

donde M^+ es un catión seleccionado de catión amonio, catión fosfonio, catión imidazolio y mezclas de los mismos;

- 15 donde en el compuesto de fórmula (iii):

R_7 - R_{14} se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos un átomo de O- o N- en la cadena alquílica, CO_2H , OH, $NR^{15}R^{16}$ y $SO_3^-M^+$;

siempre que dos de R_7 - R_{14} sean $SO_3^-M^+$ y

- 20 donde:

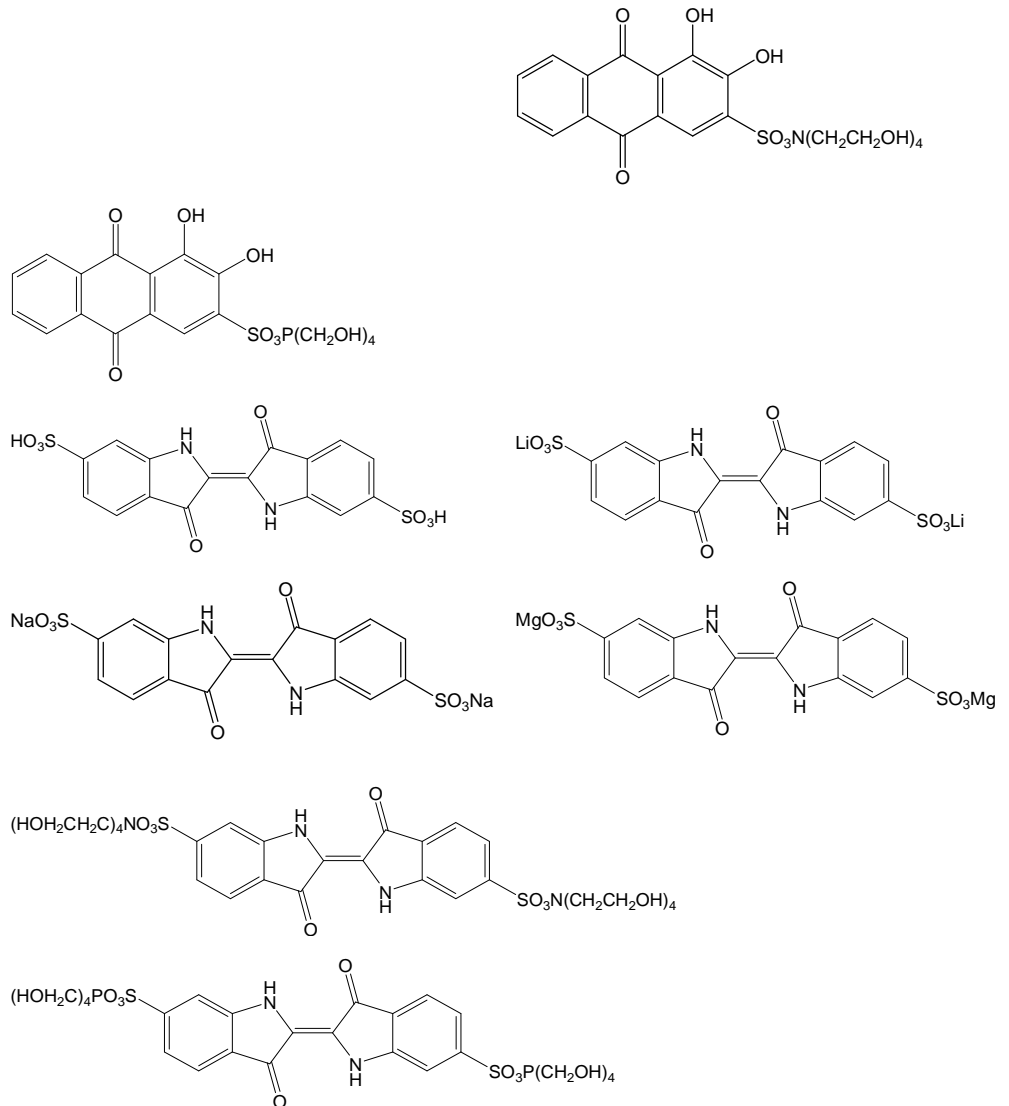
R^{15} y R^{16} se seleccionan independientemente de H y alquilo C_1 - C_6 ; y

M^+ es un catión seleccionado de H^+ , Li^+ , Na^+ , $1/2Mg^{++}$, $1/2Ca^{++}$, catión amonio, catión fosfonio, catión imidazolio y mezclas de los mismos.

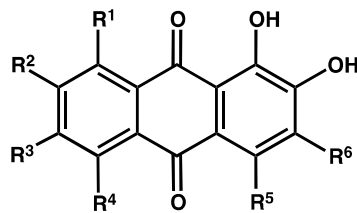
- 25 2. Electrolito orgánico redox según la reivindicación 1, en el que en el compuesto de fórmula (i), R^1 - R^5 son todos H, y R^6 es $SO_3^-M^+$, en el que M^+ se selecciona de $[N(CH_2CH_2OH)_4]^+$, $[CH_3N(CH_2CH_2OH)_3]^+$, $[(CH_3)_2N(CH_2CH_2OH)_2]^+$ y $[P(CH_2OH)_4]^+$.

3. Electrolito orgánico redox según la reivindicación 1, en el que en el compuesto de fórmula (iii), R^7 - R^8 , R^{10} - R^{11} y R^{13} - R^{14} son todos H, y R^9 y R^{12} son $SO_3^-M^+$, en los que M^+ se selecciona independientemente de H^+ , Li^+ , Na^+ , $1/2Mg^{++}$, $[N(CH_2CH_2OH)_4]^+$, $[CH_3N(CH_2CH_2OH)_3]^+$, $[(CH_3)_2N(CH_2CH_2OH)_2]^+$ y $[P(CH_2OH)_4]^+$.

- 30 4. Electrolito orgánico redox según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

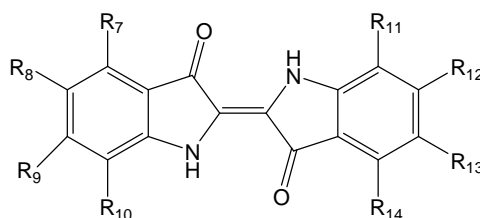


5. Electrolito orgánico redox según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que está en una fase líquida formando una disolución de electrolito.
 6. Electrolito orgánico redox según la reivindicación 5, en el que la disolución de electrolito orgánico redox comprende un compuesto seleccionado de un compuesto de fórmula (i) y (iii) tal como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y un disolvente.
- 5
7. Electrolito orgánico redox según la reivindicación 6, en el que el disolvente es agua.
 8. Compuesto seleccionado de:



(i')

(ii')



(iii')

- 5 en los que R₁-R₆ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos un átomo de O- o N- en la cadena alquílica, CO₂H, OH, NR¹⁵R¹⁶ y SO₃⁻M⁺;
- siempre que al menos uno de R¹-R⁶ sea SO₃⁻M⁺;
- R₇-R₁₄ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido con al menos un halógeno y/o que tiene opcionalmente al menos un átomo de O- o N- en la cadena alquílica, CO₂H, OH, NR¹⁵R¹⁶ y SO₃⁻M⁺;
- 10 siempre que dos de R₇-R₁₄ sean SO₃⁻M⁺;
- y donde:
- R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan independientemente de H y alquilo C₁-C₆; y
- M⁺ es un catión seleccionado de catión amonio, catión fosfonio y catión imidazolio.
- 15 9. Compuesto según la reivindicación 8, en el que M⁺ se selecciona de [N(CH₂CH₂OH)₄]⁺, [CH₃N(CH₂CH₂OH)₃]⁺, [(CH₃)₂N(CH₂CH₂OH)₂]⁺ y [P(CH₂OH)₄]⁺.
10. Una batería de flujo redox que comprende una célula de cátodo que comprende un cátodo y un catolito; una célula de ánodo que comprende un ánodo y un anolito; y una membrana de intercambio iónico dispuesta entre la célula de cátodo y la célula de ánodo,
- 20 en la que uno del catolito o el anolito comprende el electrolito orgánico redox tal como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
11. Batería de flujo redox según la reivindicación 10, que comprende además un tanque de catolito y un tanque de anolito en la que el tanque de catolito y el tanque de anolito están cada uno respectivamente en comunicación de fluido con la célula de cátodo y la célula de ánodo.
- 25 12. Batería de flujo redox que comprende una célula de cátodo que comprende un cátodo y un catolito; una célula de ánodo que comprende un ánodo y un anolito; y opcionalmente una membrana de intercambio iónico dispuesta entre la célula de cátodo y la célula de ánodo,
- en la que tanto el catolito como el anolito comprenden el mismo electrolito orgánico redox tal como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 30 13. Uso de la batería de flujo redox tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 en almacenamiento de energía.
14. Uso del electrolito orgánico redox tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para la preparación de supercondensadores de flujo redox, pantallas electrocromáticas y células fotoquímicas.

Figura 1

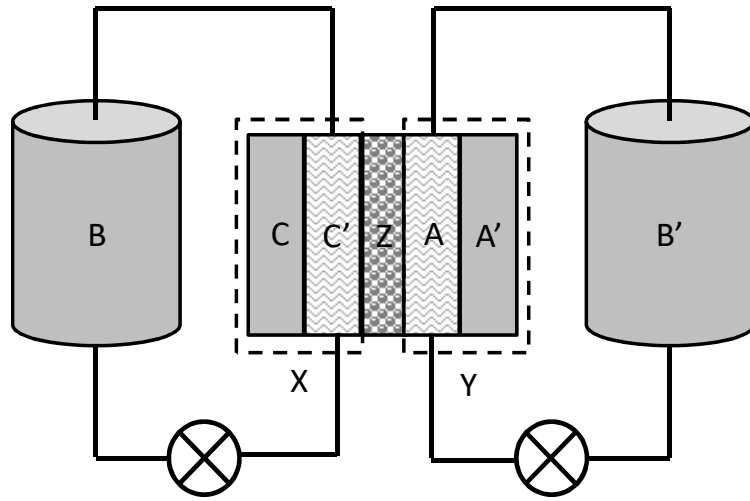
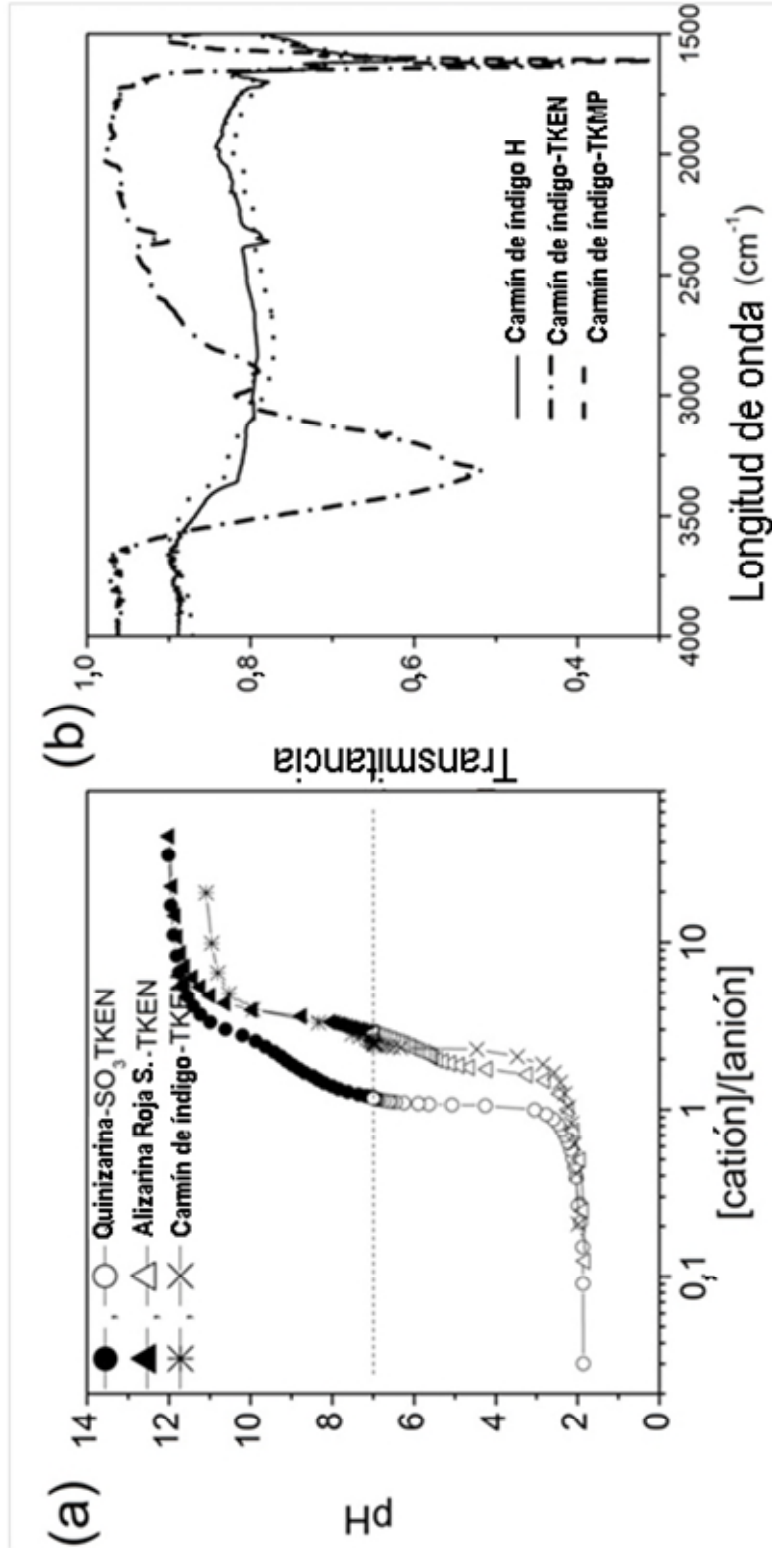


Figura 2



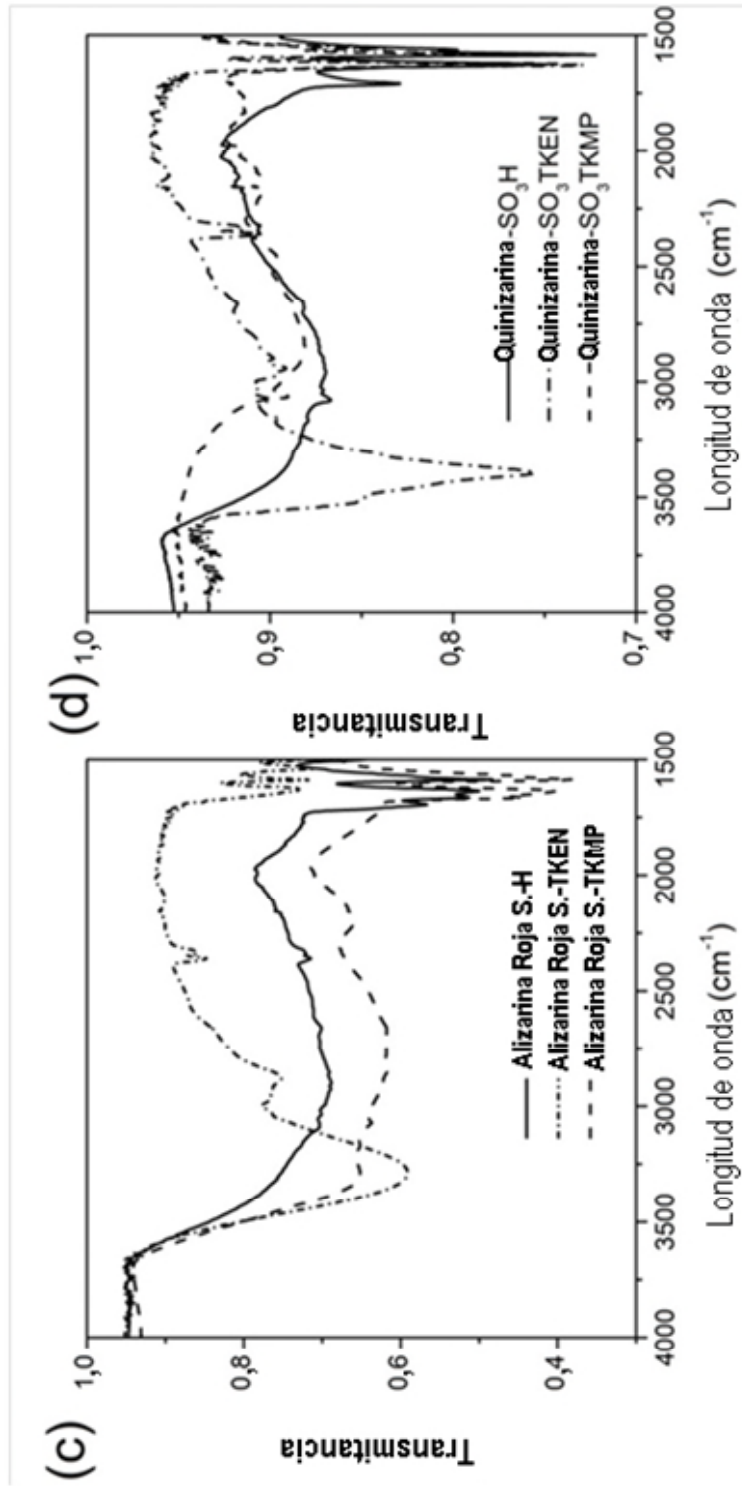


Figura 3

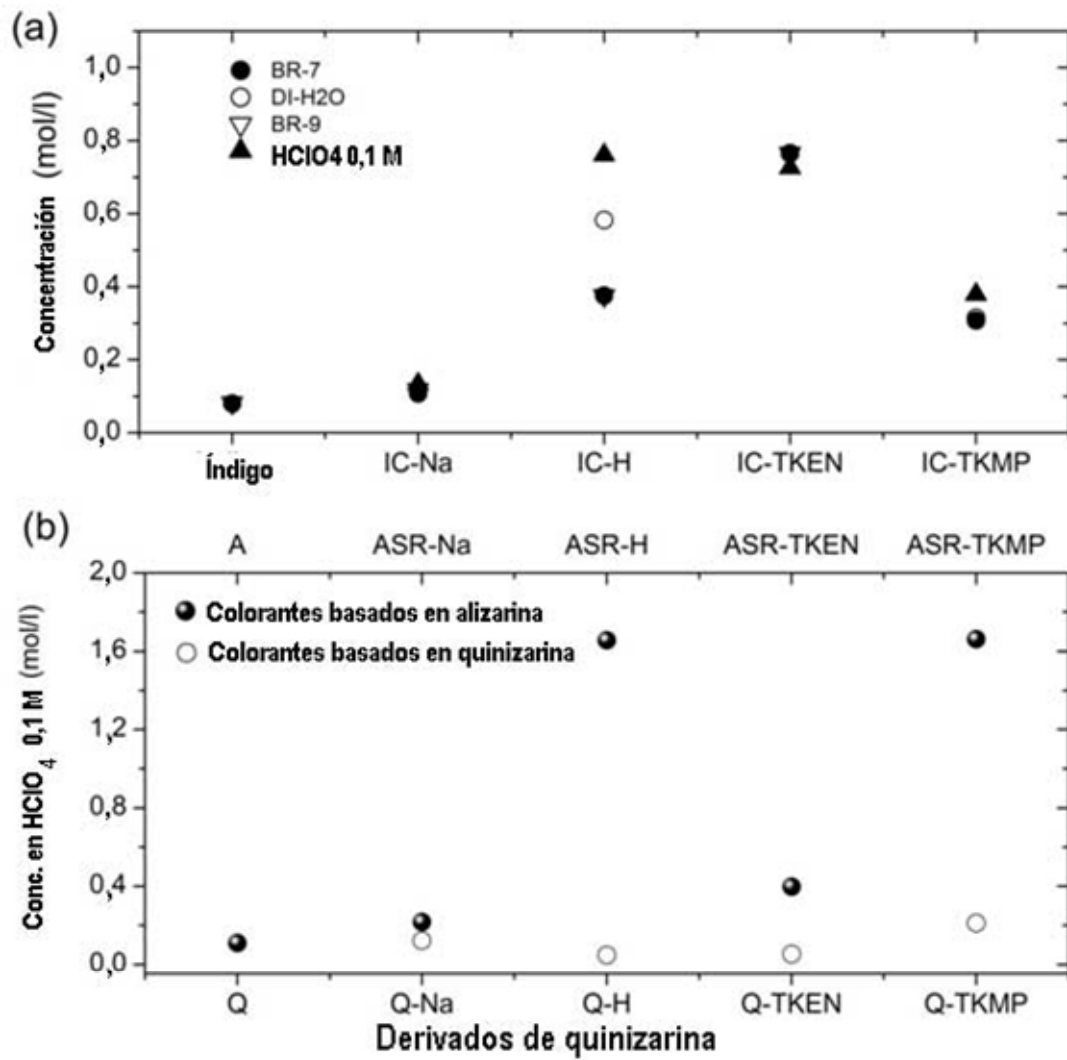
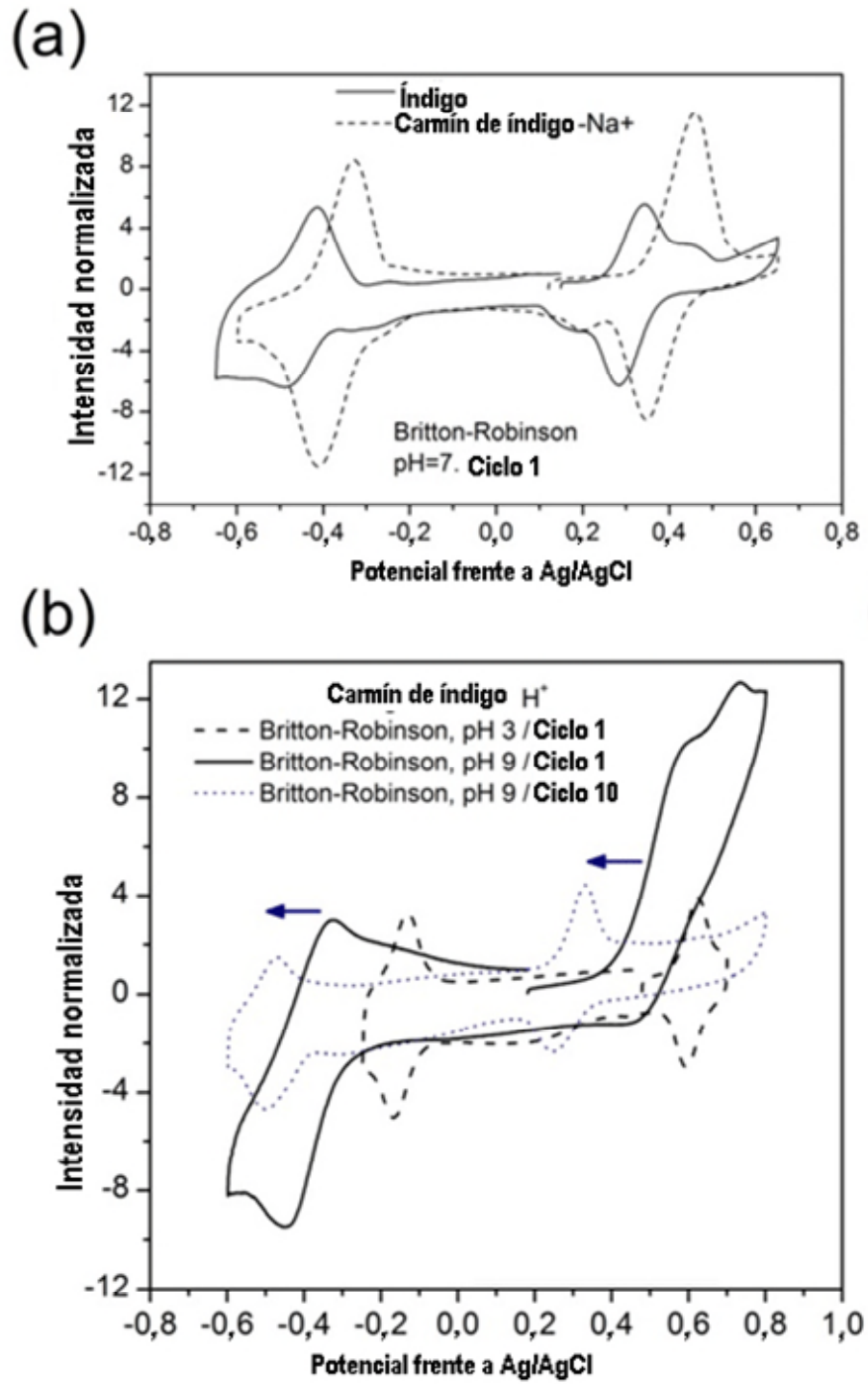
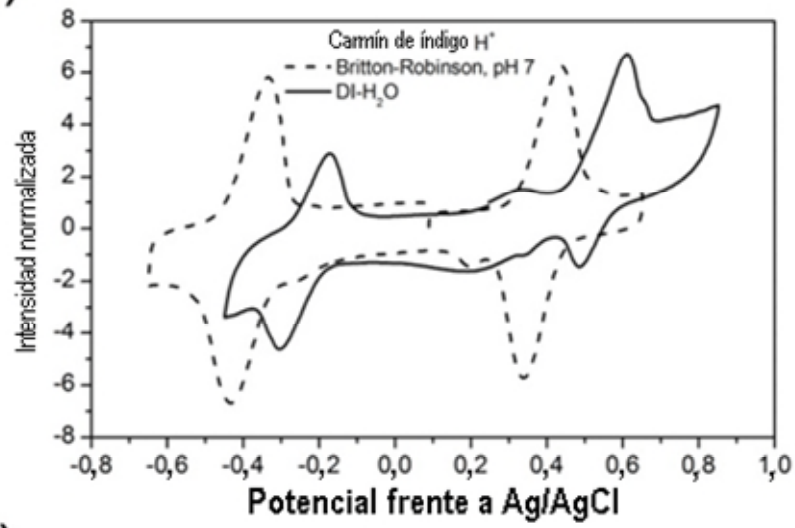


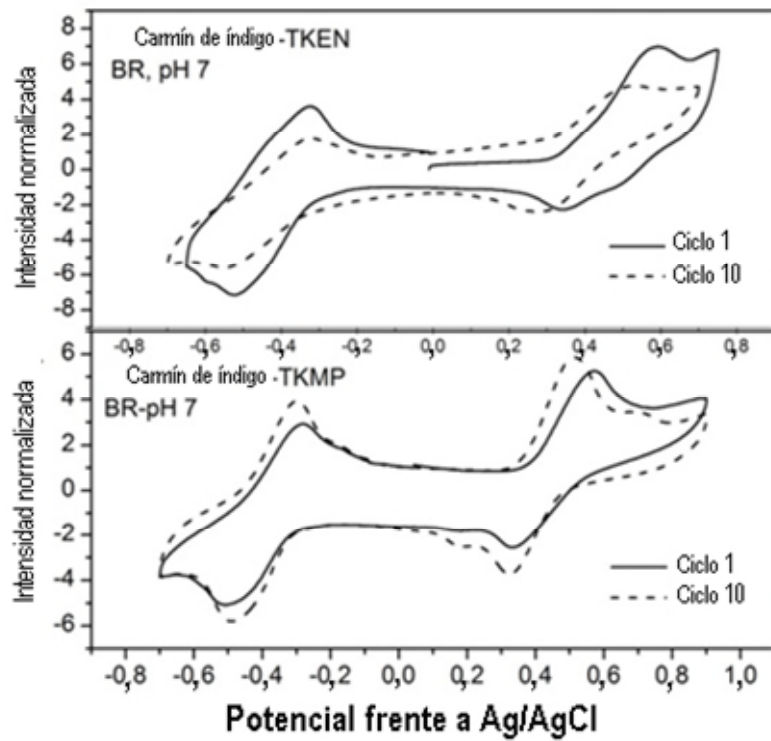
Figura 4



(c)



(d)



(e)

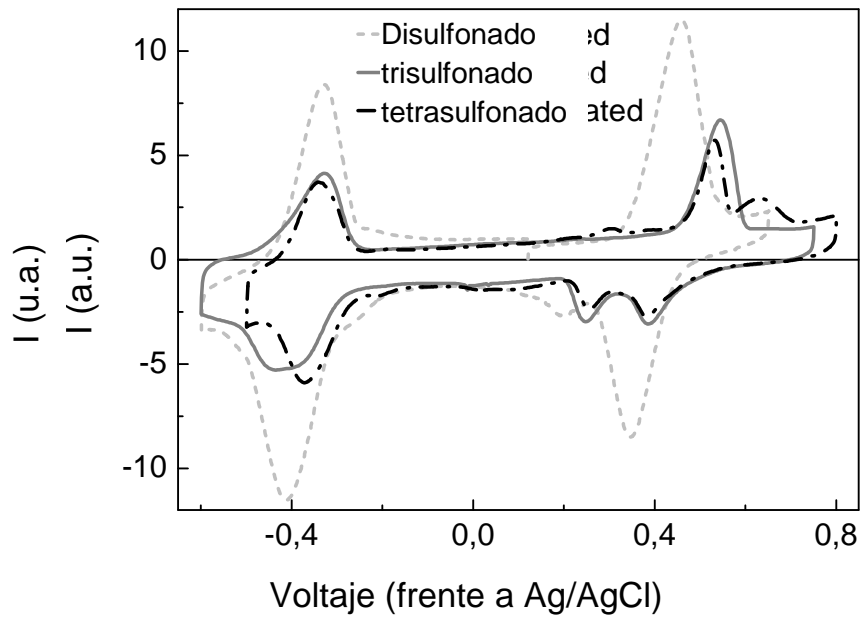
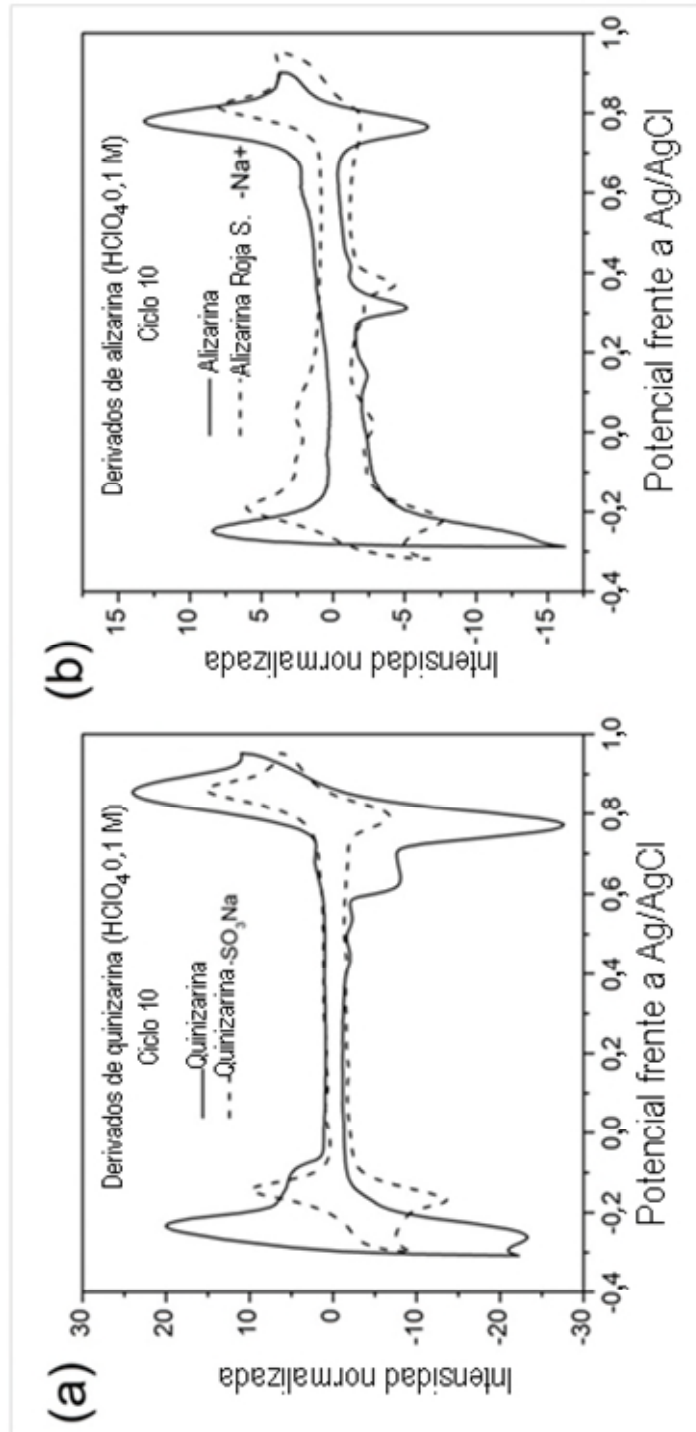
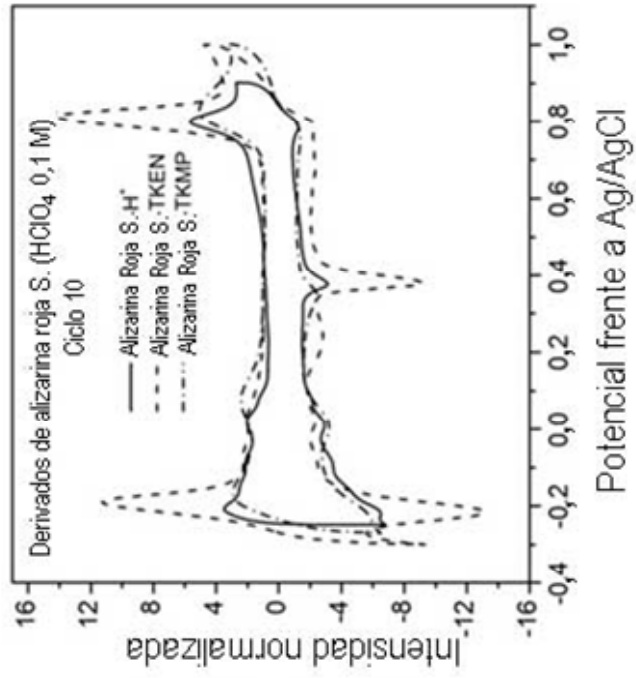


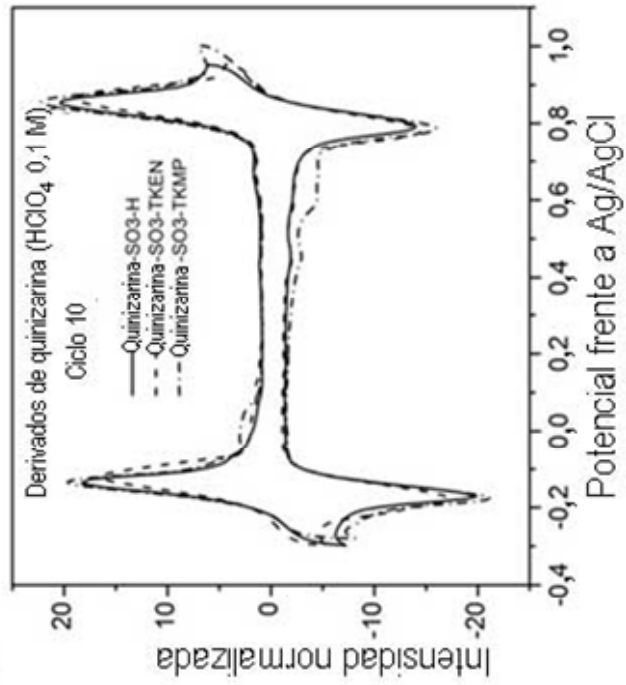
Figura 5



(d)



(c)



(e)

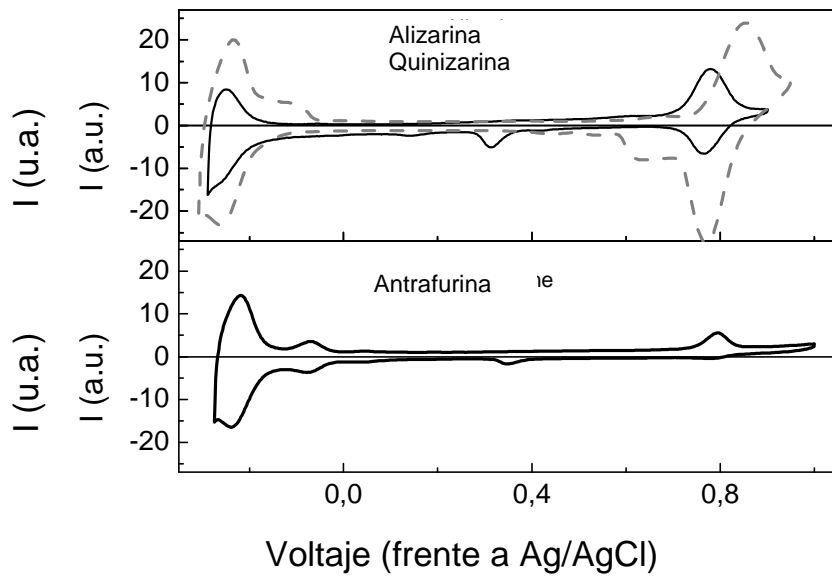
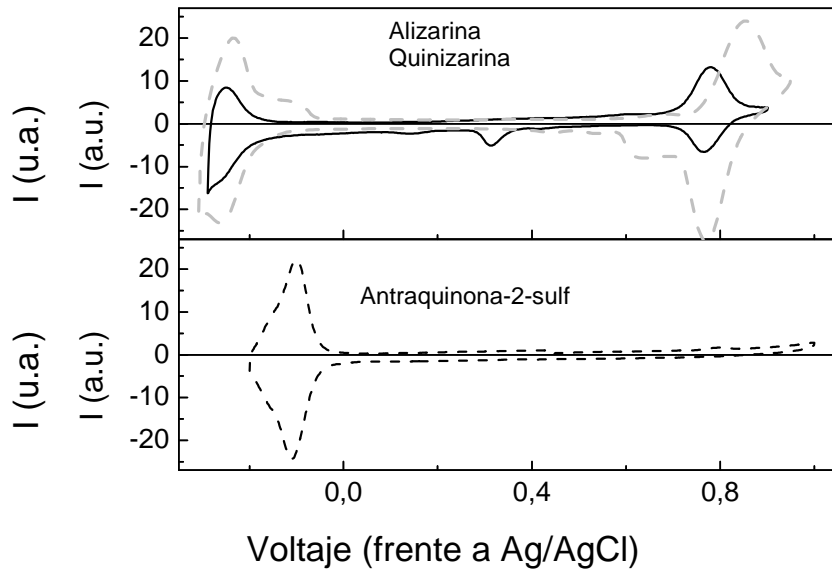


Figura 6

