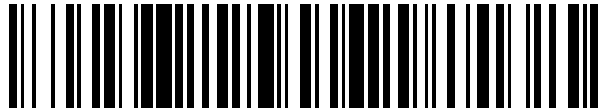


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 556**

21 Número de solicitud: 202030929

51 Int. Cl.:

H01M 6/04 (2006.01)

C07C 211/62 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

14.09.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.12.2020

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA (100.0%)
Edificio EMPRENDIA - Campus Vida
15782 Santiago de Compostela (A Coruña) ES**

72 Inventor/es:

**GIMENEZ LOPEZ, Maria Del Carmen;
RIVADULLA FERNANDEZ, Jose Francisco;
HERREROS LUCAS, Carlos y
LOPEZ BUENO, Carlos**

74 Agente/Representante:

TORRENTE VILASANCHEZ, Susana

54 Título: **FLUIDO SUPRAMOLECULAR**

57 Resumen:

Fluido supramolecular. La presente invención se refiere a un fluido supramolecular para aplicación en reacciones redox. Más concretamente, el fluido de la invención comprende una sal de amonio cuaternaria. La invención también se refiere a composiciones de la sal de amonio cuaternaria. Y a los usos de las mismas.

ES 2 797 556 A1

DESCRIPCIÓN

Fluido supramolecular

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un fluido supramolecular. Más concretamente, el fluido
5 de la invención comprende una sal de amonio cuaternaria o una sal de fosfonio cuaternaria.
La invención también se refiere a composiciones de la sal de amonio cuaternaria o de la sal
de fosfonio cuaternaria, y a los usos de las mismas.

Antecedentes de la invención

10 Entre los electrolitos habitualmente utilizados, el anión bromuro tiene muchas ventajas: es
económico, con elevada solubilidad en agua y elevado coeficiente de difusión. Sin embargo,
da lugar a reacciones laterales indeseadas debido a que reacciona con el bromo que se forma
en el proceso de oxidación dando lugar al ion tribromuro (Br_3^-) que precipita en forma de
sólido amarillo (Energy Environ. Sci, 2014, 7, 1990; *Nat. Commun.* 6:7818 (2015)).

15 Así, es necesario todavía encontrar un electrolito con todas las ventajas del bromuro y que
además eviten esas reacciones laterales en las que se forma la especie tribromuro.

Entre los electrodos metálicos utilizados, los basados en metales de transición como el cobre
presentan importantes ventajas en la implementación de procesos electroquímicos dado su
bajo coste y disponibilidad en comparación con los metales nobles. No obstante, sufren de
20 una estabilidad limitada en electrolitos acuosos y especialmente aquellos con iones cloruro,
debido a la formación indeseada de una película sólida de cloruro de cobre (CuCl) en la
superficie del electrodo que reacciona con más iones cloruro para dar lugar a especies
aniónicas solubles (CuCl_2^-) (Nature Communications 2018, 9, 1; Corrosion Science 2018,
140, 111).

25 Por tanto, se requiere todavía la identificación de medios electrolíticos que inhiban la
corrosión de cobre en medios acuosos con una alta concentración de iones cloruro (el caso
de agua marina) donde se forman especies cargadas solubles (CuCl_2^-).

Descripción breve de la invención

La presente invención proporciona un nuevo fluido que es útil como electrolito en pilas. Además, los autores han demostrado que este fluido inhibe o evita el deterioro de los electrodos, por ejemplo la oxidación de los electrodos o la corrosión de los mismos.

5 Así, en un primer aspecto la invención se dirige a un fluido supramolecular estable en condiciones atmosféricas caracterizado por que comprende un halogenuro de amonio cuaternario o un halogenuro de fosfonio cuaternario, con una concentración igual o superior a 2 m (2 molal) en una disolución acuosa.

Además, los autores de la invención encontraron que, además del fluido de la invención, una composición es capaz de evitar la formación de tribromuro y conseguir que la reacción electroquímica empleando bromuro como electrolito sea reversible. En concreto, 10 encontraron que un halogenuro de amonio cuaternario o un halogenuro de fosfonio cuaternario en un determinado rango de concentración evita por completo la formación del ión tribromuro.

En un segundo aspecto, la invención se dirige a una composición que comprende un 15 halogenuro de amonio cuaternario o un halogenuro de fosfonio cuaternario en una concentración igual o superior a 0,6 m e igual o inferior a 1,99 m en disolución acuosa.

En un tercer y en un cuarto aspecto, la invención se dirige a un electrolito y a una pila que comprenden el fluido de la invención o la composición de la invención.

Un quinto aspecto de la invención se dirige al uso del fluido o de la composición.

20

Descripción de las figuras

La figura 1 representa las curvas de calentamiento y enfriamiento de calorimetría diferencial de barrido para varias disoluciones acuosas de bromuro de tetrabutilamonio en agua. Se puede observar cómo el pico de fusión del hielo (a cero grados centígrados) desaparece 25 gradualmente al aumentar la concentración de la sal de amonio, hasta desaparecer completamente en 2 m. A esa concentración y a concentraciones superiores sólo es visible el doble pico característico de la fusión del clatrato, demostrando la ausencia de agua libre en el sistema.

La figura 2 representa la variación de la compresibilidad de bromuro de tetrabutilamonio en 30 agua a diferentes concentraciones frente a la temperatura (figura 2a); la capacidad calorífica

de bromuro de tetrabutilamonio en agua a diferentes concentraciones frente a la temperatura (figura 2b); y la compresibilidad y la difusividad térmica frente a la concentración de bromuro de tetrabutilamonio en agua (molal) (figura 2c) a temperatura ambiente. Los cuadrados blancos se refieren a la compresibilidad y los círculos negros se refieren a la difusividad térmica. Se observa un mínimo en la compresibilidad y la difusividad térmica a temperatura ambiente para el intervalo de concentraciones 2-4 m.

La figura 3 representa el voltamograma cíclico que tiene lugar cuando se emplea como electrolito bromuro de tetrabutilamonio a una concentración de 2 m y muestra la comparativa con la misma reacción redox cuando se emplea bromuro potásico 2 m.

10 La figura 4 representa el voltagrama cíclico a diferentes concentraciones de bromuro de tetrabutil amonio en agua. Se puede observar que sólo a concentraciones mayores de 0,6 m el proceso redox del bromuro es reversible basándonos en la presencia de un pico anódico (i_a) y catódico (i_c) bien definidos que guardan una relación próxima a 1. La corriente aumenta con la concentración de aniones Br^- .

15 La figura 5 representa el espectro Raman de los electrodos después de la reacción redox empleando diferentes concentraciones de bromuro de tetrabutilamonio como electrolito. Se demuestra que el anión tribromuro (banda a 160 cm^{-1}) se forma sólo en los electrodos que fueron expuestos a concentraciones menores de 0,6 m como consecuencia de la baja reversibilidad del proceso.

20 La figura 6 representa el voltagrama cíclico de diferentes bromuros de amonio cuaternarios.

La figura 7 representa los voltamogramas cíclicos de Pt / C en una solución saturada de hidrógeno de 2 m KBr y 2 m TtBABr a $50 \text{ mV} / \text{s}$. La región entre ≈ -0.6 a 0 V corresponde a la adsorción / desorción de hidrógeno en la superficie de las nanopartículas de platino, mientras que la que se encuentra entre ≈ 0.2 a 0.6 V está relacionada con la oxidación / reducción superficial de Pt. Los esquemas (panel derecho) representan estos procesos; La oxidación / reducción superficial de Pt en agua se inhibe en TtBA 2 m debido a la baja reactividad de las moléculas de agua en nuestro fluido supramolecular. Como se muestra en la figura el pico catódico a $0,38 \text{ V}$ corresponde a la reducción de la superficie Pt oxidada electroquímicamente. Curiosamente, la oxidación de Pt en H_2O está completamente inhibida en la disolución acuosa de TtBABr (2 m), como se refleja en la ausencia total de cualquier corriente faradaica medible a potenciales positivos. Mencionar que la sal de TtBA no está bloqueando la superficie del electrodo, como lo demuestra el hecho de que el Pt todavía es

25
30

electroquímicamente activo a potenciales negativos donde tiene lugar la adsorción / desorción de hidrógeno. Por lo tanto, la reactividad de las moléculas de agua está limitada por su fuerte interacción en la estructura del fluido supramolecular.

5 La figura 8 representa los voltamogramas cíclicos para un electrodo de cobre (hilo) utilizado como electrodo de trabajo donde se compara el efecto inhibitor de la corrosión del electrolito de cloruro de tetrabutilamonio (2 m) con el efecto corrosivo de una disolución de cloruro de potasio, ambas disoluciones con una misma concentración acuosa de iones cloruro (2 m) en una atmosfera de nitrógeno y a una velocidad de 50 mV/s.

10 La figura 9 representa una imagen de la celda electroquímica después de experimentos cronoamperométricos (0,3 V) usando como electrolito cloruro de tetrabutilamonio (2 m) (disolución incolora). Tras el experimento cronoamperométrico tras aplicar 0,3V por 300 segundos no se observa ningún cambio en el color del electrolito. Sin embargo, cuando en lugar de cloruro de tetrabutilamonio se utiliza cloruro de potasio (2 m) como electrolito, la disolución de potasio que inicialmente es incolora se torna de color marron debido a la
15 corrosión del cobre lo que está de acuerdo con la presencia de una banda por debajo de 300 nm en el espectro de ultravioleta-visible del mismo.

La figura 10 representa espectros Raman de la superficie de un electrodo de cobre (hilo) utilizado como electrodo de trabajo donde se compara el efecto inhibitor de la corrosion del electrolito de cloruro de tetrabutilamonio (2 m) con el efecto corrosivo de una disolucion de
20 cloruro de potasio a la misma concentracion (2 m). La superficie del electrode queda completamente intacta despues de experimentos chronoamperométricos (0.3V) en presencia de TtBACl (solo se observan bandas relacionadas con la presencia del cation de TtBA⁺, *), mientras que en cloruro de potasio (2 m) se observa la presencia de óxido de cobre y cloruro de cobre como consecuencia de la corrosión. Las imágenes de la derecha muestran las zonas
25 analizadas (escala: 30 μm).

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un nuevo fluido supramolecular con las características físico-químicas que se detallan en la presente memoria y que caracterizan dicho fluido.

30 Un primer aspecto de la invención se dirige a un fluido supramolecular estable en condiciones atmosféricas caracterizado por que comprende un halogenuro de amonio

cuaternario o un halogenuro de fosfonio cuaternario, con una concentración igual o superior a 2 m en una disolución acuosa. En una realización particular, el fluido supramolecular de la invención es estable en condiciones atmosféricas y está caracterizado por que consiste en un halogenuro de amonio cuaternario o un halogenuro de fosfonio cuaternario, con una
5 concentración igual o superior a 2 m en una disolución acuosa

De este modo, a una concentración de 2 m o superior, cada macromolécula de ese fluido está compuesto por un halogenuro de amonio cuaternario o de un halogenuro de fosfonio cuaternario y un número de moléculas de agua de entre 30 y 38 de manera que todas las moléculas de agua forman parte de esas estructuras, no quedando agua libre. Por eso el fluido
10 es supramolecular todo él.

En la presente invención se entiende por “fluido supramolecular” un fluido compuesto por la asociación de moléculas de agua, con una estructura estable, de manera que todas las moléculas de agua forman parte de su estructura, y que se comportan de forma colectiva en lo que se refiere a sus propiedades fisicoquímicas y de transporte.

15 El fluido de la presente invención es estable en condiciones atmosféricas. Se entiende por condiciones atmosféricas las condiciones estándar de trabajo en un laboratorio en las que no se modifican ni la temperatura ni la presión del ambiente; en general las condiciones atmosféricas pueden ser entre 15 °C y 30°C, a una presión de aproximadamente 1 atm. El fluido de la invención es estable en esas condiciones, y de hecho es posible obtenerlo en
20 condiciones atmosféricas, sin necesidad de ninguna variación ni en la temperatura ni en la presión para formarlo, a diferencia de los clatratos que necesitan bajas temperaturas y elevadas presiones para formar sus estructuras cristalinas. El fluido de la invención, una vez formado es estable y por este motivo sus propiedades no varían, ni se descompone a lo largo del tiempo, y los estudios realizados por los autores de la invención demuestran que es
25 estable durante más de 6 meses.

La formación del fluido de la invención depende de la concentración del halogenuro de amonio o de fosfonio en disolución acuosa. En una realización particular, la disolución acuosa es agua. Así, se puede observar que a concentraciones inferiores a 2 m parte del agua de la disolución se encuentra libre, y hay mayor cantidad de agua libre cuanto menor es la
30 concentración de la sal de amonio. A una concentración igual o superior a 2 m no hay presencia de agua libre y todas las moléculas de agua forman parte estructural del fluido (figura 1, ejemplo 1).

En una realización preferida, del primer aspecto de la invención, la concentración de la sal de amonio cuaternaria o de la sal de fosfonio cuaternaria, es de entre 2 m y 30 m, preferiblemente entre 2 m y 10 m, más preferiblemente entre 2 m y 4 m, preferiblemente entre 2,3 m y 10 m, preferiblemente entre 2,3 m y 3,6 m, preferiblemente entre 2 m y 3,6 m.

- 5 Como se puede observar además en la figura 1, la temperatura del punto de fusión del fluido de la invención (esto es, con concentraciones superiores a 2 m) es de 9-12°C, por lo tanto superior a la de fusión del hielo, indicando una mayor estabilidad estructural.

La conductividad térmica del fluido de la invención también demuestra que la concentración del amonio o fosfonio es fundamental y se puede observar que cuando la concentración
10 aumenta la difusividad térmica desciende (figura 2). Además, otras propiedades fisicoquímicas del fluido, como su compresibilidad, velocidad de propagación del sonido, o capacidad calorífica, muestran una anomalía en una concentración de 2 m o superior, lo que demuestra la singularidad del líquido en esas composiciones.

En los ejemplos 1 y 2 de la presente memoria, se demuestra que el fluido de la invención es
15 un fluido supramolecular, con propiedades características del mismo, en el que el agua y la sal de amonio se encuentran formando una estructura única, que se puede asemejar a la de un clatrato cristalino en estado sólido; con la ventaja de que nuestro fluido no tiene esa estructura cristalina ni es un sólido y por lo tanto es posible utilizarlo en aplicaciones que un clatrato no alcanzaría, como por ejemplo, como electrolito en un proceso redox.

20 En el ejemplo 3A, se muestra cómo el fluido de la invención es útil como electrolito en un proceso redox $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$. En este ejemplo se compara la eficacia del bromuro de amonio cuaternario a una concentración de 2 m con bromuro potásico, empleados como electrolitos, y se demuestra que mientras que al utilizar bromuro potásico se forma la especie tribromuro (Br_3^-) y la reacción redox es menos eficiente o termina, cuando se emplea bromuro de amonio
25 cuaternario a una concentración de 2 m este subproducto no se forma (ver ejemplo 3C y figura 5). Esto es debido a que el fluido de bromuro de amonio cuaternario a una concentración de 2 m es capaz de capturar Br_2 y evitar así la formación de tribromuro. Una ventaja adicional del fluido de la invención es que permite que el Br_2 confinado en su seno sea reducido a bromuro, favoreciendo un proceso electrolítico reversible. Así, cuando se
30 emplea el fluido de bromuro de amonio cuaternario a una concentración de 2 m el proceso redox es reversible.

Como se demuestra en el ejemplo 3B, a diferentes concentraciones del fluido, por ejemplo a concentración de 2 m y superior, se obtienen los mismos resultados haciendo reversible el proceso redox y evitando la formación del tribromuro. Pero incluso a concentraciones inferiores el proceso también es reversible. Así una mezcla de bromuro de tetrabutilamonio en agua a concentraciones inferiores en las que no todo el agua se encuentra formando una especie de clatrato como ocurre en el fluido, sino que se observa algún porcentaje de agua libre (ver ejemplo 1 y figura 1), también es útil para realizar un proceso redox, y más aún, para que ese proceso redox $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$ sea reversible.

Cuando el bromuro de amonio se emplea en concentraciones inferiores a 0,5 m, el proceso redox no es reversible, como se observa en la figura 4 a concentración 0,2 m.

Así, en un segundo aspecto, la invención se dirige a una composición que comprende un halogenuro de amonio cuaternario o un halogenuro de fosfonio cuaternario en una concentración igual o superior a 0,6 m e igual o inferior a 1,99 m en disolución acuosa.

En una realización preferida, la fórmula del halogenuro de amonio cuaternario del fluido de la invención es $\text{X}^-(\text{Alq}_4\text{N})^+$, donde X se selecciona entre cloro, bromo y yodo, y Alq es un alquilo lineal o ramificado $\text{C}_1\text{-C}_4$. En otra realización preferida, la fórmula del halogenuro de fosfonio cuaternario del fluido de la invención es $\text{X}^-(\text{Alq}_4\text{P})^+$, donde X se selecciona entre cloro, bromo y yodo, y Alq es un alquilo lineal o ramificado $\text{C}_1\text{-C}_4$. En una realización particular, Alq se selecciona de entre metilo, etilo, propilo, butilo. En una realización particular, el halogenuro de amonio cuaternario que se emplea en la presente invención tiene la siguiente fórmula: $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]_4\text{N}^+\text{Br}^-$, en donde n es 1, 2, 3 o 4.

Cuando la cadena alquílica es butilo se ha observado una mayor eficacia en la reversibilidad de la reacción redox $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$ (ver ejemplo 4 y figura 6). Así, en una realización más preferida, la cadena alquílica es butilo. En una realización particular, el amonio empleado en el fluido de la invención es bromuro de tetrabutilamonio hidratado con entre 30 y 38 moléculas de agua.

En un tercer aspecto, la invención se dirige a un electrolito que comprende el fluido del primer aspecto de la invención o la composición del segundo aspecto de la invención. En una realización particular, el electrolito consiste en el fluido del primer aspecto de la invención o la composición del segundo aspecto de la invención.

En un cuarto aspecto, la invención se dirige a una pila que comprende el fluido del primer aspecto de la invención o la composición del segundo aspecto de la invención, y al menos un electrodo.

5 El electrodo puede ser seleccionado por el experto en la materia en función de sus necesidades, según el conocimiento general de la técnica. Por ejemplo, pueden ser electrodos metálicos, como electrodos de cobre o de platino, o electrodos de carbono vítreo modificado.

En un quinto aspecto, la invención se dirige al uso del fluido del primer aspecto de la invención o la composición del segundo aspecto de la invención, en reacciones electroquímicas o en aplicaciones en energía.

10 Como se ha demostrado en el ejemplo 3, el fluido y la composición de la invención son capaces de encapsular bromo y conseguir así un proceso reversible. Así, la invención también se dirige al uso del fluido del primer aspecto de la invención o la composición del segundo aspecto de la invención, para encapsular sustancias. Preferiblemente las sustancias son sustancias polares.

15 Como se demuestra en el ejemplo 5, el fluido de la invención interaccionan fuertemente con agua y así evitan la oxidación del electrodo de platino. En el ejemplo 6, se demuestra que el fluido de la invención puede actuar además como medio electroquímico inhibiendo la corrosión de electrodos de cobre en agua en presencia de iones cloruro. Este nuevo fluido evita la oxidación de la superficie de cobre y su consecuente disolución, ya que restringe la
20 movilidad tanto de las moléculas de agua como de los iones cloruro impidiendo la formación de especies cargadas solubles (CuCl_2^-). Así pues, este nuevo fluido permitiría la explotación de procesos catódicos (de reducción) en celdas electroquímicas en los que la estabilidad de los electrodos de cobre y aleaciones es esencial.

Así, en una realización particular, la invención se refiere al uso del fluido de la invención
25 para inhibir el deterioro de electrodos, en particular en celdas electroquímicas. En una realización más particular, el deterioro de los electrodos es debido a oxidación o corrosión.

La invención también se refiere a un proceso para la preparación del fluido de la invención o de la composición de la invención que comprende mezclar una sal de amonio cuaternaria o una sal de fosfonio cuaternaria con agua en cantidades para obtener un rango de
30 concentración de entre 2 m y 30 m cuando se trata del fluido, y en un rango de concentración de entre 0,6 m y 1,99 m si se trata de la composición.

Para preparar la mezcla puede ser necesario agitar, el experto en la materia conoce diferentes métodos de agitación que puede utilizar en este proceso dependiendo de las cantidades que prepare, por ejemplo agitación magnética o agitación mecánica.

5

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención y en ningún caso son limitantes de la misma.

Materiales y métodos

Bromuro de potasio (KBr), cloruro de potasio (KCl), bromuro de tetrametil amonio (TMABr, 98%), bromuro de tetraetil amonio (TEABr, 98%), bromuro de tetrapropil amonio (TPABr, 99%), cloruro de tetrabutil amonio (TBACl, 98%) fueron adquiridos en Sigma. El bromuro de tetrabutil amonio (TtBABr, >98%) se adquirió en TCI. Nanoplaquetas de grafito (2299 GNP) fueron adquiridas en Asbury. Nanopartículas de Pt adsorbidas en carbono (Pt/C) (20%) fue comprado en Johson Matthey. Se prepararon disoluciones de las diferentes sales de amonio y de potasio disolviendo la sal en concreto en agua de grado Mili-Q.

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en un potenciostato controlado por computadora (Autolab 201A) a temperatura ambiente usando una celda convencional de tres electrodos con una solución acuosa saturada de nitrógeno o de hidrógeno dependiendo del experimento. Se usaron como contraelectrodo un alambre de Pt y como electrodo de referencia un electrodo de plata / cloruro de plata (Ag / AgCl). Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbono vítreo (GCE, 3 mm de diámetro) modificado con nanoplaquetas de grafito o con Pt/C (20%) (contenido de Pt de $14 \mu\text{g cm}^{-2}$). Antes de su uso, el electrodo de carbono vítreo se pulió mecánicamente con suspensiones acuosas de polvo de alúmina ($0,05 \mu\text{m}$) y se enjuagó con agua Mill-Q y acetona y se dejó secar bajo nitrógeno.

Para los experimentos que demuestran las propiedades anticorrosivas de nuestro fluido supramolecular se utilizó como electrodo de trabajo un hilo de cobre. Los voltammogramas cíclicos se llevaron a cabo en una solución bien de una sal de amonio cuaternaria o de una sal de potasio a temperatura ambiente con una velocidad de barrido de 50 mV/ s y la cronoamperometría con el electrodo de cobre aplicando 0.3 V .

30

Las mediciones DSC se llevaron a cabo utilizando un sistema TA Instruments Q200. Los datos de compresibilidad adiabática se obtuvieron a partir de mediciones de densidad y velocidad de ultrasonido (~ 3 MHz) registradas con un Anton Paar DSA 5000 calibrado con agua y aire seco. El calor específico se midió en un Setaram Micro DSC-III, también
5 calibrado con agua. Las mediciones de conductividad térmica se realizaron a temperatura ambiente bajo presión ambiental, utilizando el método 3-omega, en una configuración como se describe en C. López-Bueno, D. Bugallo, V. Leborán, F. Rivadulla, Phys. Chem. Chem. Phys. 2018, 20, 7277. Se usó una pequeña cantidad de solución (1 μ l) para cada medición, para evitar el efecto de los flujos convectivos. Todas las mediciones se repitieron al menos
10 tres veces, para reproducibilidad. Los espectros Raman se midieron en estado sólido en condiciones ambientales con un espectrómetro Renishaw Raman modelo InVia Reflex utilizando una longitud de onda láser de 514 nm. Las muestras se transfirieron del electrodo a un sustrato de vidrio para la medida. Los espectros de UV-vis se realizaron en cubetas de cuarzo con un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 25 UV/Vis a a condiciones ambientales.

15

Ejemplo 1

Se prepararon una serie de disoluciones en agua desionizada con diferentes concentraciones de TtBABr, desde 0,2 m a 18 m. La medidas calorimétricos (DSC) de estas disoluciones muestran que el comportamiento hasta $\approx 0,6$ m es similar al del agua pura, con un pico
20 exotérmico a la temperatura de formación del hielo y un pico endotérmico a la temperatura de fusión a 0°C. A $[TtBABr] \geq 0,6$ m, los picos de hielo se suprimen progresivamente hasta desaparecer casi por completo a 1,8 m. A esta concentración, aparecen picos exotérmicos/endotérmicos característicos de la formación/fusión (“melting”) de la red cristalina del hidrato de clatrato. Los valores obtenidos para la temperatura de formación es
25 -8°C (265 K) y la de fusión es 9°C-12°C (282 K-286 K), y el valor obtenido para la entalpía de fusión es $\Delta H_{\text{melting}} = 202 \text{ J / g}$. Comparando el área de los picos endotérmicos a 0°C con la del agua pura, se extrae la fracción de agua libre (disponible para formar hielo) de cada solución. A 1,8 m, menos del 1% de las moléculas de agua están disponibles para formar
30 hielo, mientras que no se detecta agua libre en la solución de 2 m ni a concentraciones superiores a ésta (ver figura 1). Así, los experimentos calorimétricos confirman que la mezcla de bromuro de tetrabutilamonio y agua a concentraciones iguales o superiores a 2 m, se encuentra en un estado líquido en el que todas las moléculas de agua no están libres y

se encuentran participando en una estructura semejante o comparable a la de un hidrato de clatrato sólido a baja temperatura.

Un comportamiento similar respecto a la ausencia de agua libre para formar hielo, la variación similar de la conductividad térmica, compresibilidad, capacidad calorífica y difusividad térmica ha sido observada en disoluciones de fosfónio de tetrabutilamonio en un rango de concentraciones entre 1-3 m.

Ejemplo 2

Se prepararon una serie de disoluciones con diferentes concentraciones de TtBABr, desde 0,2 m a 18 m, en agua desionizada y se estudió la compresibilidad adiabática (K) de las mismas que fueron comparadas con la del agua pura (ver figura 2a).

La contracción térmica hace que la mayoría de los líquidos sean menos compresibles a medida que disminuye la temperatura. Sin embargo, el agua muestra una compresibilidad mínima a ≈ 330 K, con un rápido aumento por debajo de esta temperatura debido a la formación de puentes de hidrógeno. (L. B. Skinner, C. J. Benmore, J. C. Neufeind, J. B. Parise, *J. Chem. Phys* **2014**, *141*, 214507.) Considerando que la energía del agua puede ser minimizada a través de esta red de puentes de hidrógeno, la dependencia de la compresibilidad adiabática (K) con la temperatura está dominada por las fluctuaciones de temperatura y estructurales, por encima y por debajo del valor mínimo de la misma, respectivamente (D. Schlesinger, K. T. Wikfeldt, L. B. Skinner, C. J. Benmore, A. Nilsson, L. G. M. M. Pettersson, *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145*, 084503). Se observa también un mínimo a ≈ 330 K en la capacidad calorífica (Cp) del agua debido a que los enlaces de hidrógeno pueden almacenar una cantidad importante de energía. En consecuencia, cualquier modificación a largo alcance de la red de enlaces de hidrogeno del agua líquida por solvatación hidrófoba debería reflejarse en la magnitud y dependencia de la temperatura de K y Cp.

Los estudios realizados muestran que la disolución de TtBABr en agua produce de hecho una rápida disminución de K y capacidad calorífica Cp (ver figura 2b), y la supresión del mínimo en la dependencia de temperatura de ambas magnitudes. En particular, la disminución de K a bajas temperaturas sugiere que las fluctuaciones estructurales que dominan K ($T < T_{min}$) en el agua son reemplazadas progresivamente por fluctuaciones de temperatura, a medida que aumenta [TtBABr]. Cp también disminuye a medida que aumenta [TtBABr], lo que refleja la supresión de la contribución de los puentes de hidrógeno al

almacenamiento de energía a baja temperatura. Sin embargo, el coeficiente dC_p / dT negativo hasta ≈ 3 m demuestra que los modos de traslación y rotación (los principales contribuyentes a C_p por encima de la temperatura ambiente en agua líquida) se suprimen en gran medida a estas concentraciones de TtBABr (al menos hasta 340 K). Por otro lado, K aumenta de nuevo al aumentar [TtBABr], y se recuperan las variaciones características de $dK / dT > 0$ y $dC_p / dT > 0$ de los líquidos moleculares. [T. S. Banipal, S. K. Garg, J. C. Ahluwalia, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1991**, 23, 923.] Nuestros estudios demuestran que tanto K (293 K) como dC_p / dT (293 K) presentan un mínimo en [TtBABr] ≈ 1.4 - 2.2 m (ver figura 2c). La difusividad térmica, $\alpha = \kappa / (\rho C_p)$ también muestra un mínimo en la misma región que K . La extensión y la fuerza de los puentes de hidrógeno es determinante en la transferencia de energía en el agua líquida, a través del acoplamiento de las excitaciones de -OH sobre varias moléculas de H₂O. La reducción de α es mucho mayor de lo esperado en base a una coordinación puramente local, y además apoya el hecho de que la solvatación hidrofóbica de TtBA⁺ modifica la estructura de puentes de hidrógeno del agua en la red, más allá del entorno molecular más inmediato. El enfriamiento de la solución de 1,8 m por debajo de la temperatura de formación del clatrato sólido TtBABr \cdot 32H₂O no recupera un valor elevado de la conductividad térmica como en el hielo cristalino. Esto sugiere un orden a largo alcance deficiente, con cambios de orientación entre conjuntos supramoleculares, o movimientos de las cadenas TtBA⁺ dentro de las cajas de agua (o una combinación de ambos). Esta situación se asemeja más a una transición líquido-vidrio que a una verdadera cristalización (como en el hielo puro, por ejemplo) donde se forman enlaces nuevos y más fuertes de largo alcance a partir de un líquido desordenado.

Ejemplo 3

A) Se compararon los voltamogramas cíclicos (en una ventana de potencial entre +1,0 y +1.4 V) obtenidos utilizando como electrolito TtBABr y KBr ambos a una misma concentración (2 m) a temperatura ambiente y con una velocidad de barrido de 50 mV/s, empleando como electrodo de trabajo un electrodo de carbono vítreo (GCE, 3 mm de diámetro) modificado con nanoplaquetas de grafito. Mientras que en KBr la oxidación de Br⁻ a Br₂ es totalmente irreversible con la formación de la sal de potasio del Br₃⁻ (sólido amarillo) que se desprende del electrodo cayendo al fondo de la celda electroquímica, en TtBABr la oxidación es totalmente reversible ($i_a/i_c \sim 1$; siendo i_a la corriente anódica y i_c la corriente catódica) permitiendo ampliar la ventana de potencial hasta 1.4 V en ausencia de la formación del sólido amarillo (KBr₃), ver figura 3. El uso del bromuro de tetrabutilamonio

como electrolito permite ampliar la ventana de potencial de 0.7 a 1.4 V gracias a que el proceso redox es totalmente reversible.

B) Se realizaron voltamogramas cíclicos (en una ventana de potencial entre +1,0 y +1.4 V) de disoluciones de TtBABr en agua como electrolito a diferentes concentraciones (desde 0,2 m hasta 3,5 m) a temperatura ambiente y con una velocidad de barrido de 50mV/s, utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de carbono vítreo (GCE, 3 mm de diámetro) modificado con nanoplaquetas de grafito. Los valores obtenidos se muestran en la figura 4. El experimento demuestra que la oxidación de Br^- a Br_2 es altamente reversible para concentraciones igual o superiores a 0,6 m, para las cuales el valor del anódico y catódico aumenta con la concentración y el cociente entre los mismos (i_a/i_c) es prácticamente 1.

C) Se realizaron medidas de espectroscopía RAMAN (entre 100 y 800 cm^{-1} a una longitud de onda de 514 nm) de la superficie de cada uno de los electrodos de trabajo después de que se usaran en los estudios de voltametría, descritos en el ejemplo 3B, utilizando como electrolito TtBABr a distintas concentraciones (0,2 m-3,5 m). Los espectros muestran la presencia de un pico (160 cm^{-1}) de tribromomuro (Br_3^-) sólo a concentraciones bajas de TtBABr (0,2 m). En este experimento, por encima de una concentración de 0.6 m ya no se observa el pico de Br_3^- , debido a que en TtBABr a altas concentraciones el proceso redox Br_2/Br^- se vuelve reversible inhibiendo la formación de tribromuro (Br_3^-), ver figura 5.

El catión tetrabutilamonio es capaz de inhibir a concentraciones altas (i. e. 0.6 m) la formación del ion tribromuro que se forma por el ataque de un ion Br^- al Br_2 electroquímicamente formado.

Ejemplo 4

Se realizaron voltamogramas cíclicos (en una ventana de potencial entre +1,0 y +1,4 V) utilizando como electrolito disoluciones de diferentes bromuros de amonio cuaternarios con diferentes cadenas (metil (n=1), etil (n=2), propil (n=3) y butil (n=4)) en agua a una misma concentración (2 m) a temperatura ambiente y con una velocidad de barrido de 50 mV/s, utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de carbono vítreo (GCE, 3 mm de diámetro) modificado con nanoplaquetas de grafito. Se observa que la corriente farádica anódica a potenciales positivos ($> 1.2 \text{ V}$) asociada a la formación de Br_3^- aumenta al disminuir el número de carbonos de la cadena alquílica (ver figura 6). La comparación de estos voltamogramas demuestra, por tanto, que la reversibilidad de la oxidación del Br^- a Br_2 depende del tamaño de la cadena alquílica, siendo máxima ($i_a/i_c \sim 1$; siendo i_a la corriente

anódica y i_c la corriente catódica) para el butil ($n=4$). Y sólo el catión tetrabutilamonio es capaz de inhibir la formación de Br_3^- a altos potenciales (i. e. > 1.2 , zona sombreada) a la vez que presenta la mejor reversibilidad ($i_a/i_c \sim 1$).

Ejemplo 5

5 La oxidación de Pt (0) en agua a potenciales positivos, es decir, $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ (y su reacción de reducción inversa) es un proceso bien conocido [S. Gilman, *Electrochimica Acta* **1964**, 9, 1025.] Para probar si la estructura líquida supramolecular restringe la participación de las moléculas de agua en el proceso redox que ocurre en una superficie de Pt, se realizó el voltamograma cíclico (en una ventana de potencial entre -6,6

10 y +0.6 V) de nanopartículas de Pt sobre carbono (Pt/C, 20%) soportado en un electrodo de carbono vítreo (GCE, 3 mm de diámetro) usando como electrolito una disolución acuosa de TtBABr (2 m) con una velocidad de barrido de 50 mV / s a temperatura ambiente y se comparó con el obtenido en KBr utilizado como electrolito en la mismas condiciones, ver figura 7. Las nanopartículas de Pt presentan la actividad electroquímica esperada en una

15 disolución saturada de hidrógeno de KBr (2 m), es decir, las moléculas de H_2 muestran una adsorción / desorción reversible en la superficie del Pt a potenciales negativos (de $\approx -0,6$ a 0 V), mientras que las moléculas de H_2O oxidan la superficie de Pt a un potencial superior a $\sim 0,4$ V. El pico catódico a 0,38 V en la disolución de KBr corresponde a la reducción de la superficie de Pt oxidada electroquímicamente. Por el contrario, la oxidación de Pt por el H_2O

20 se inhibe completamente en la disolución acuosa de TtBABr (2 m), como se refleja en la ausencia de cualquier corriente farádica medible a potenciales positivos. Es importante señalar que TtBA^+ no está bloqueando la superficie del electrodo, como lo demuestra el hecho de que el Pt sigue siendo electroquímicamente activo a potenciales negativos, donde tiene lugar la adsorción / desorción de hidrógeno. Por lo tanto, es la fuerte interacción entre

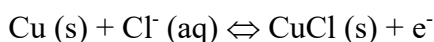
25 las moléculas de H_2O en la estructura compacta de este líquido supramolecular lo que limita su reactividad.

Ejemplo 6

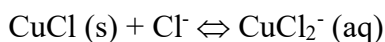
A) Las aplicaciones electroquímicas de varios metales no nobles como el Cu están severamente limitadas por su estabilidad en un ambiente acuoso sobre todo en presencia de

30 iones cloruro (Cl^-), debido a la corrosión [Y. Wang, B. Liu, X. Zhao, X. Zhang, Y. Miao, N. Yang, B. Yang, L. Zhang, W. Kuang, J. Li, E. Ma, Z. Shan, *Nature Communications* **2018**, 9, 1; Y. Qiang, S. Fu, S. Zhang, S. Chen, X. Zou, *Corrosion Science* **2018**, 140, 111]. Para

investigar si nuestro fluido supramolecular ($[TtBACl] \geq 2 \text{ m}$) puede reducir la corrosión de tales metales cuando actúa como electrolito, se investigaron las propiedades electroquímicas de un alambre de cobre (electrodo de trabajo) en una configuración de tres electrodos utilizando Ag/AgCl como electrodo de referencia y un alambre de Pt como contraelectrodo y se compararon con las obtenidas para una disolución acuosa de KCl en la misma concentración y condiciones (atmósfera de nitrógeno, temperatura ambiente y velocidad de barrido de 50 mV/s). La corrosión del Cu es químicamente compleja y, además de la oxidación a óxidos de cobre (Cu_2O), se conoce un proceso adicional de dos pasos en presencia de Cl^- . En este caso, una película de CuCl crece en la superficie del electrodo, según A. R. Langley, M. Carta, R. Malpass-Evans, N. B. McKeown, J. H. P. Dawes, E. Murphy, F. Marken, *Electrochimica Acta* **2018**, 260, 348.



y luego forma una especie soluble de cloro-cuprato (I):



El voltamograma cíclico de un alambre de Cu obtenido en una disolución de KCl (2 m) muestra que la corrosión del Cu tiene lugar a través de un proceso redox que implica la oxidación de $\text{Cu}(0)$ a $\text{Cu}(I)$ a un potencial de $\sim 0 \text{ V}$ con una separación entre el pico anódico y catódico de $\sim 0,216 \text{ V}$ ($\Delta E = E_a - E_c$), ver figura 8. La baja eficiencia coulombica del proceso (cociente entre el pico anódico y catódico mucho mayor que 1, $(i_a/i_c) \approx 2,42$) confirma que parte de los átomos de Cu se oxidan irreversiblemente a $\text{CuCl}_2^- (\text{aq})$ que se pierde alejándose de la superficie del electrodo, formándose además en agua Cu_2O que se deposita en el electrodo. La formación y pérdida de $\text{CuCl}_2^- (\text{aq})$ está de acuerdo con el hecho de que a un potencial superior a $0,2 \text{ V}$ la corriente sigue siendo positiva indicando que en la superficie del electrodo aparecen de forma continua nuevos átomos de Cu que se oxidan a potenciales positivos. Al comparar el voltamograma cíclico de un alambre de Cu en una disolución de TtBACl (2 m) con el obtenido en KCl (2 m), se observa que el proceso de corrosión que ocurre en KCl se encuentra ahora inhibido en nuestro fluido supramolecular. En su lugar aparece un nuevo proceso redox para la oxidación de $\text{Cu}(0)$ a $\text{Cu}(I)$ a un potencial de $\sim -0,52 \text{ V}$ ($\Delta E = E_a - E_c \approx 1.162 \text{ V}$) y a una densidad de corriente menor en el que el $\text{Cu}(I)$ está ahora estabilizado frente a la reducción en la estructura que forma nuestro fluido supramolecular, ver figura 8. En este proceso se observa, además, que la formación y pérdida de $\text{CuCl}_2^- (\text{aq})$

está suprimida ya que la corriente a un potencial de 0,2 V es ahora negativa al disminuir el potencial tras la oxidación.

B) Se realizaron experimentos cronoamperométricos a 0,3 V y se analizaron las disoluciones utilizadas como electrolitos. Mientras que no se observa ningún cambio para la disolución acuosa de TtBACl (2 m) tras aplicar un potencial de 0.3 V durante 300 segundos, para la disolución de potasio que inicialmente es incolora después de tan sólo 90 segundos se observa un cambio de color en la disolución a marrón como resultado de la corrosión del cobre, lo que está de acuerdo con la presencia de una banda por debajo de 300 nm en el espectro de ultravioleta-visible del mismo, ver figura 9.

10 C) Se realizaron medidas de espectroscopía RAMAN (en el rango de 100 a 1000 cm^{-1} a una longitud de onda de 514 nm) de la superficie de los electrodos de Cu después de experimentos cronoamperométricos (0,3V), según el ejemplo 6B, utilizando como electrolito TtBACl y KCl a la misma concentración (2 m), ver figura 10. Se obtuvieron además imágenes ópticas de las zonas analizadas (escala: 30 μm). La superficie del electrodo
15 queda completamente intacta después de aplicar 0,3V por 300 segundos en presencia de TtBACl (sólo se observan bandas relacionadas con la presencia del catión de TtBA⁺, *), mientras que en cloruro de potasio después de tan sólo 90 segundos se observa la presencia de óxido de cobre y cloruro de cobre como consecuencia de la corrosión, lo que está de acuerdo con la presencia de un recubrimiento azul en la imágenes analizadas.

20

REIVINDICACIONES

1. Fluido supramolecular estable en condiciones atmosféricas caracterizado por que comprende un halogenuro de amonio cuaternario o un halogenuro de fosfonio cuaternario, con una concentración igual o superior a 2 m en una disolución acuosa.
- 5 2. Fluido según la reivindicación 1, donde la concentración está entre 2 m y 30 m.
3. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la fórmula del halogenuro de amonio cuaternario es $X^-(Alq_4N)^+$, donde X se selecciona entre cloro, bromo yodo, y Alq es un alquilo lineal o ramificado C₁-C₄.
4. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la fórmula del
10 halogenuro de fosfonio cuaternario es $X^-(Alq_4P)^+$, donde X se selecciona entre cloro, bromo yodo, y Alq es un alquilo lineal o ramificado C₁-C₄.
5. Composición que comprende un halogenuro de amonio cuaternario o un halogenuro de fosfonio cuaternario en una concentración igual o superior a 0,6 m e igual o inferior a 1,99 m en disolución acuosa.
- 15 6. Electrolito que comprende el fluido descrito en las reivindicaciones 1-4 o la composición descrita en la reivindicación 5.
7. Pila que comprende el fluido descrito en las reivindicaciones 1-4 o la composición descrita en la reivindicación 5, y al menos un electrodo.
8. Uso del fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 o de la composición según
20 la reivindicación 5, en reacciones electroquímicas o en aplicaciones en energía.
9. Uso del fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 o de la composición según la reivindicación 5, para encapsular sustancias.
10. Uso, según la reivindicación 9, donde las sustancias encapsuladas son moléculas polares.
- 25 11. Uso de del fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 o de la composición según la reivindicación 5, para inhibir el deterioro de electrodos.
12. Uso según la reivindicación 11, donde el deterioro de los electrodos es debido a oxidación o corrosión.

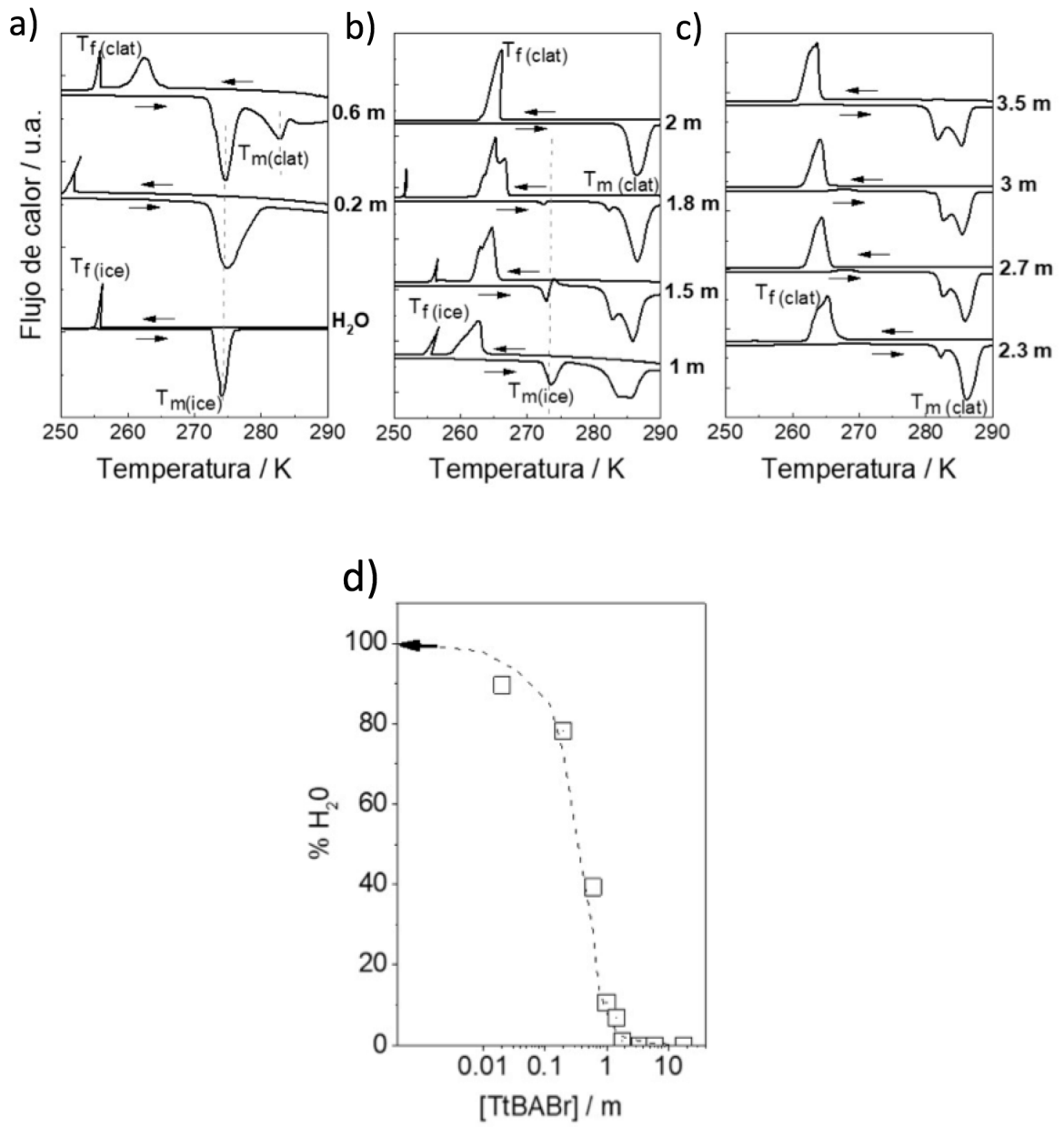


Figura 1

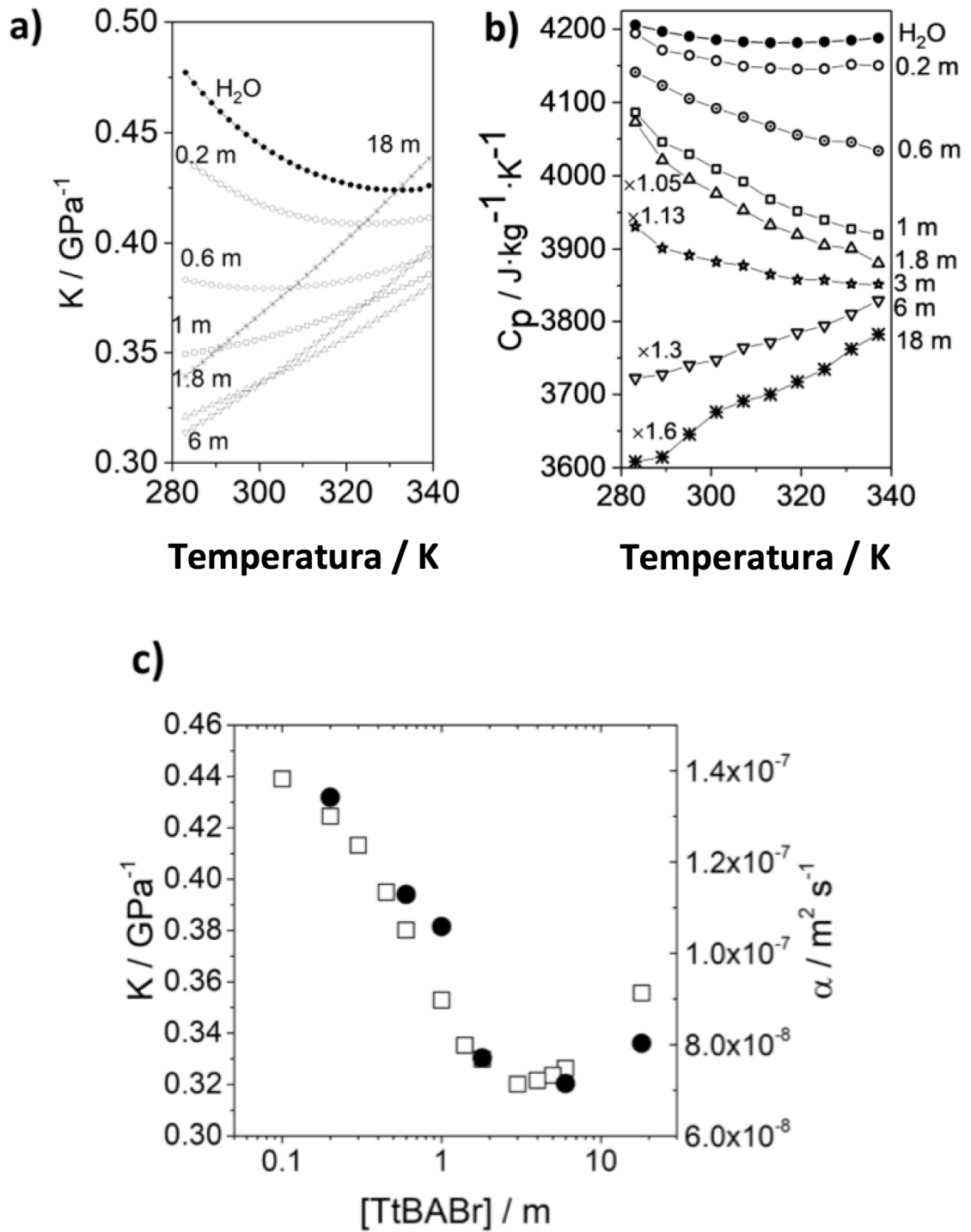


Figura 2

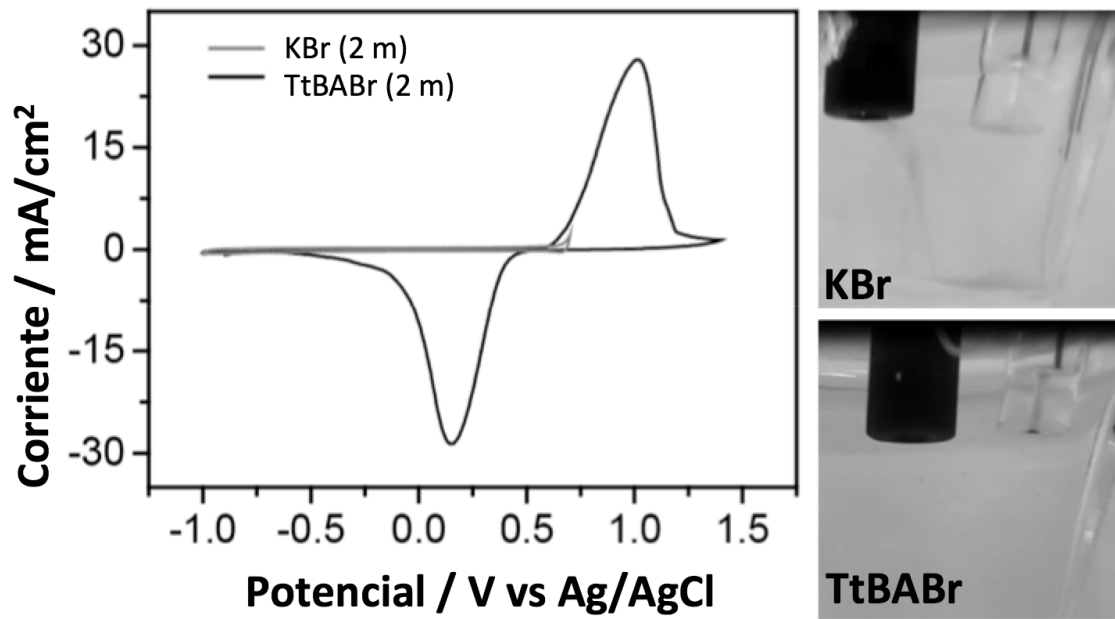


Figura 3

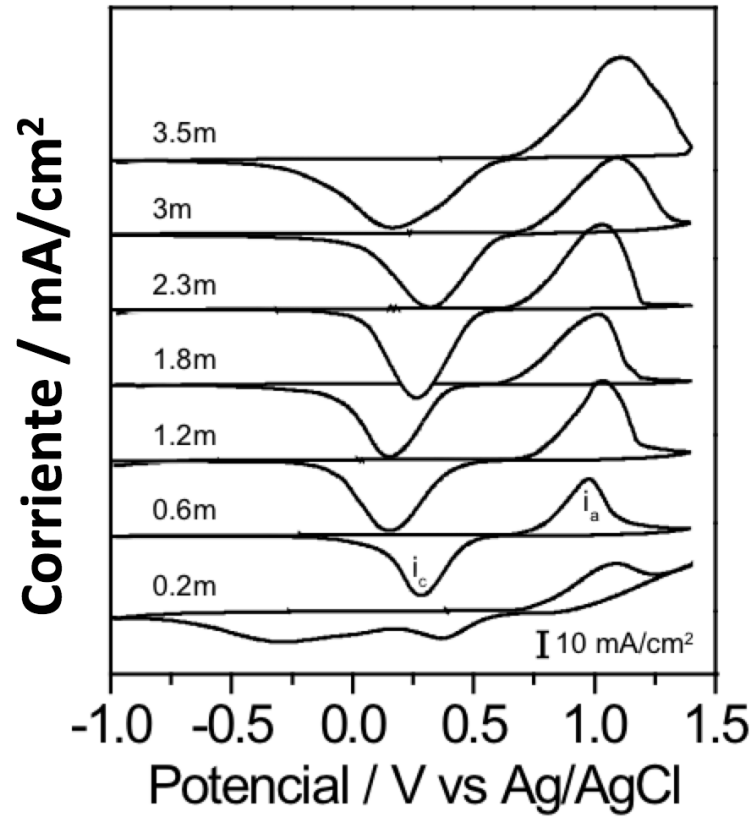


Figura 4

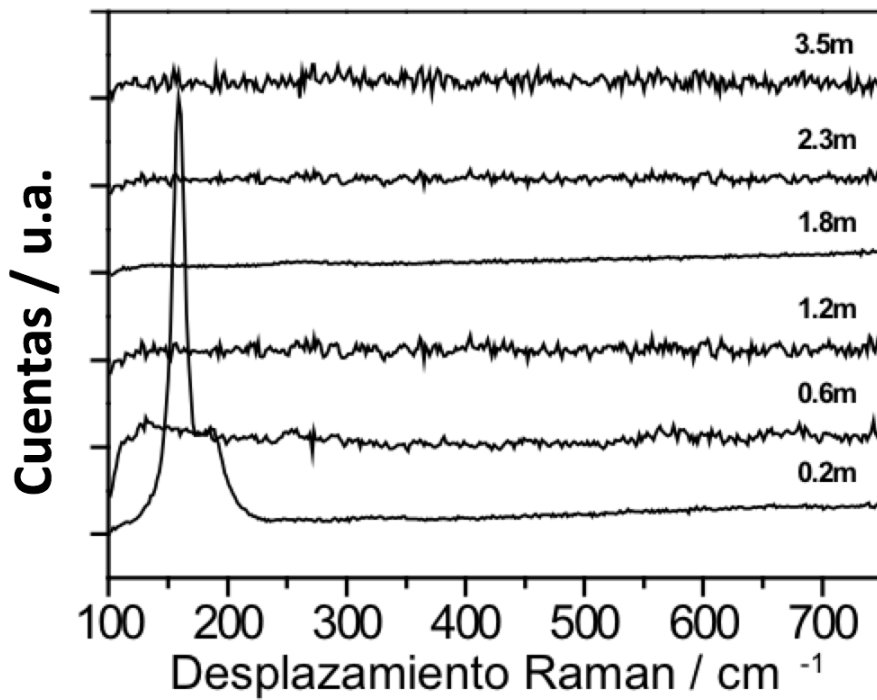


Figura 5

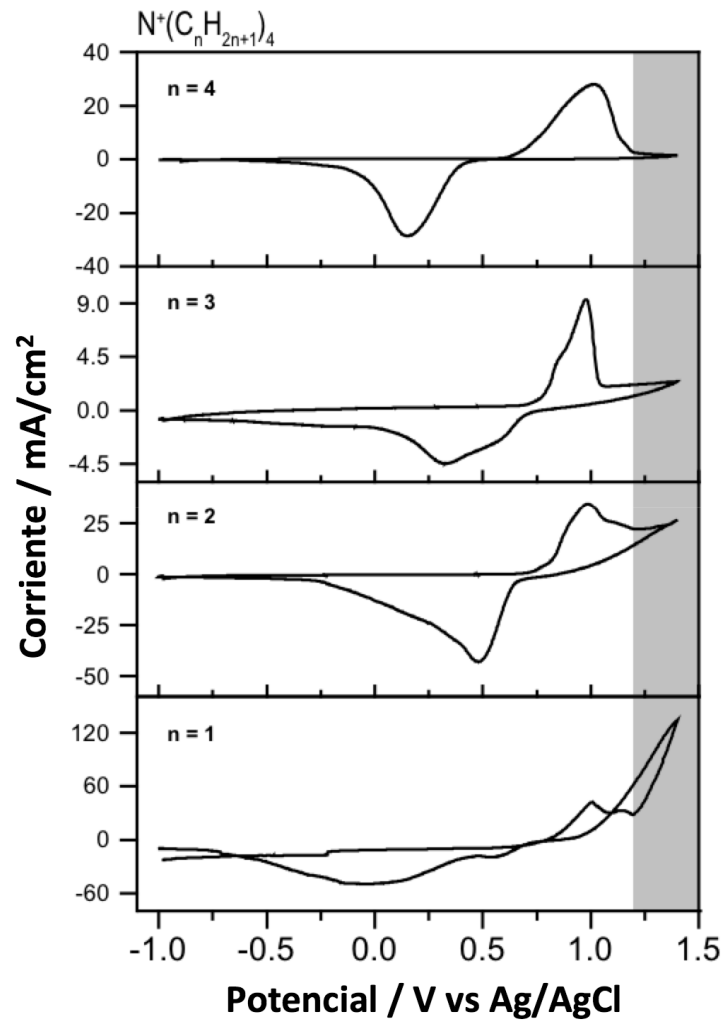


Figura 6

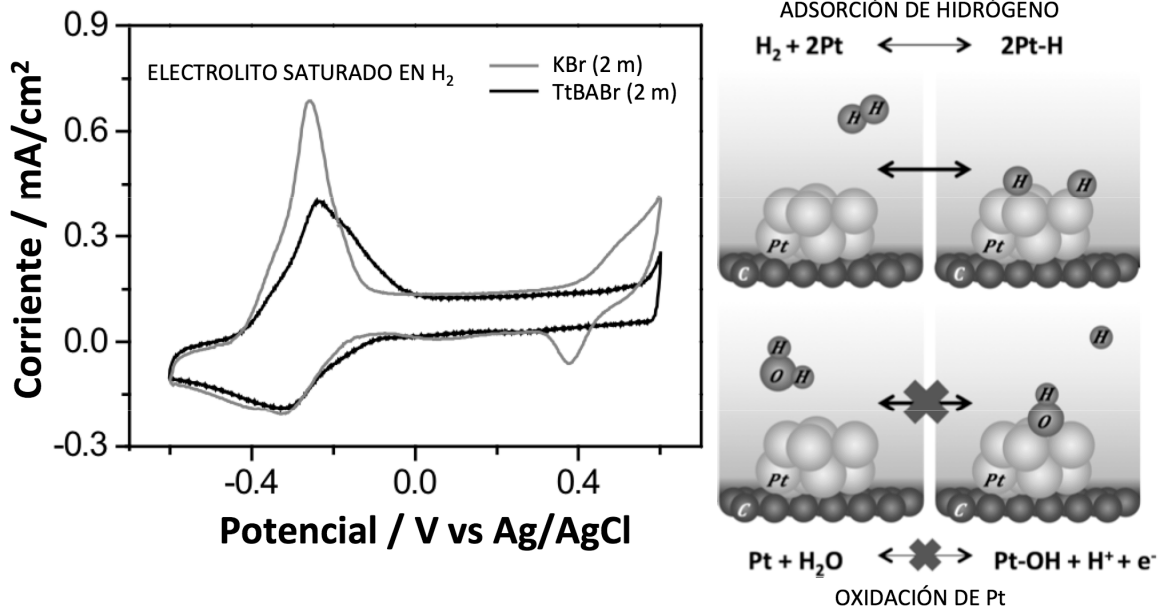


Figura 7

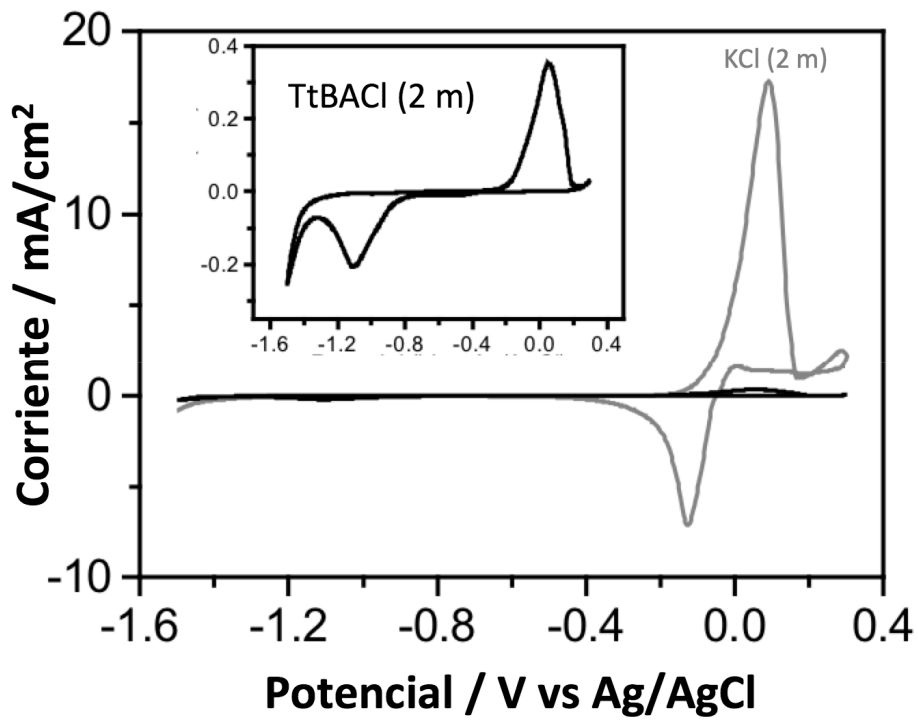


Figura 8

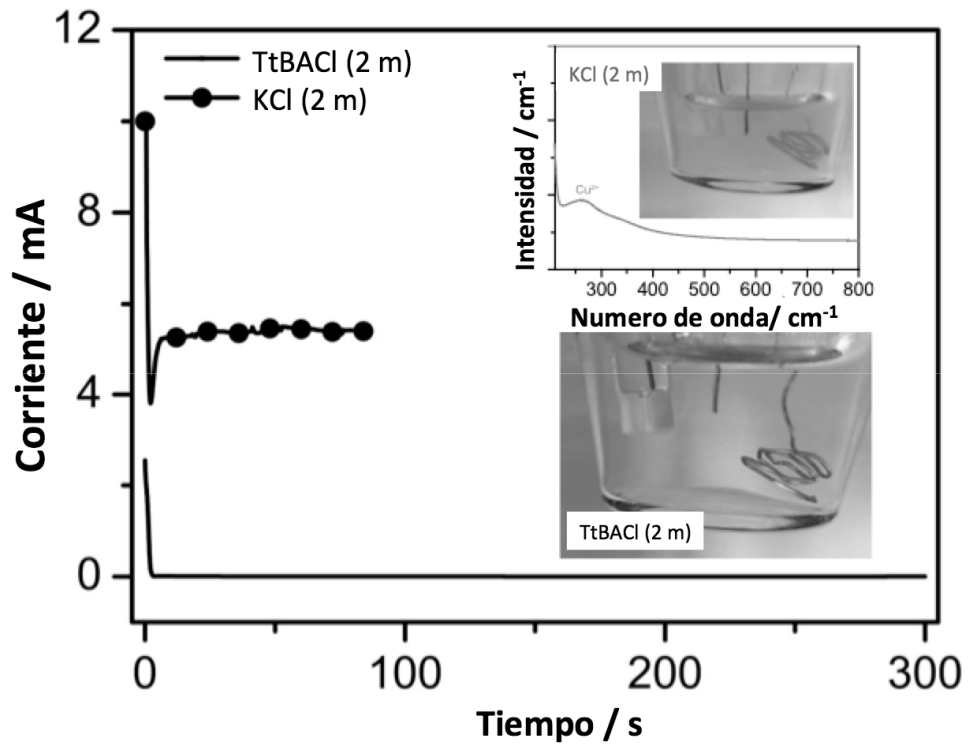


Figura 9

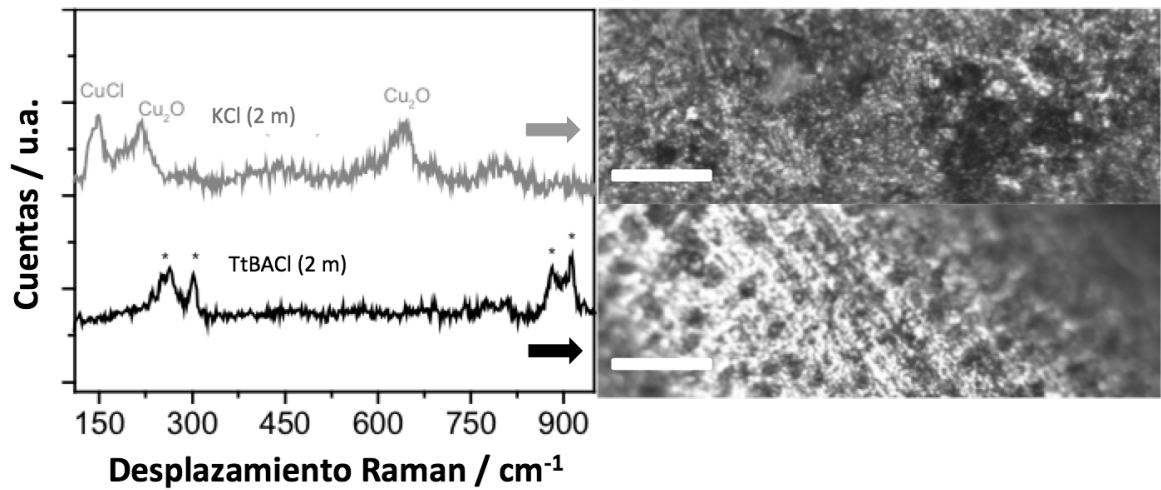


Figura 10



- ②¹ N.º solicitud: 202030929
②² Fecha de presentación de la solicitud: 14.09.2020
③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **H01M6/04** (2006.01)
C07C211/62 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	LOPEZ-BUENO, C., et al., Molten hydrate clathrates as a new class of macromolecular fluids, Bulletin of the American Physical Society, APS March Meeting 2020, Denver, Colorado, 02/03/2020, Vol. 65, N° 1, página 2306, Recuperado de Internet <URL: https://meetings.aps.org/Meeting/MAR20/Session/J04.8 >	1-12
X	MEDOS, Z., et al., Insight into the Hydration of Cationic Surfactants: A Thermodynamic and Dielectric Study of Functionalized Quaternary Ammonium Chlorides, Langmuir, 12/02/2019, Vol. 35, páginas 3759-3772, resumen, "Experimental Section" y fig.S11.	5
A	GAYNANOVA GULNARA, A., et al., A novel supramolecular catalytic system based on amphiphilic triphenylphosphonium bromide for the hydrolysis of phosphorus acid esters, COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, 26/10/2015, Vol. 489, páginas 95 - 102, ISSN 0927-7757, <DOI: doi:10.1016/j.colsurfa.2015.10.032>, resumen e "Introduction".	1-12
A	DONG, X., et al., Effect of gelator structures on electrochemical properties of ionic-liquid supramolecular gel electrolytes, ELECTROCHIMICA ACTA, 8/02/2010, Vol. 55, páginas 2275 - 2279, ISSN 0013-4686, <DOI: doi:10.1016/j.electacta.2009.11.042>, resumen e "Introduction".	1-12
A	LIPKOWSKI, J., et al., The Structure of Tetrabutylammonium Bromide Hydrate (C ₄ H ₉) ₄ NBr.2<1>/3H ₂ O, Journal of Supramolecular Chemistry, 01/08/2002, Vol. 2, páginas 435 - 439, ISSN 1472-7862, resumen e "Introduction".	1-12
A	CERÓN-CAMACHO, R., et al., Solid and liquid supramolecular complexes by solid-solid mechanosynthesis, ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, 25/08/2016, Vol. 12, páginas 4664 - 4674, ISSN 1878-5352, <DOI: doi:10.1016/j.arabjc.2016.08.008>, resumen e "Introduction".	1-12
A	ZHANG, Z., et al., Densities, conductivities, and aggregation numbers of aqueous solutions of quaternary ammonium surfactants with hydroxyethyl substituents in the headgroups, Journal of Chemical and Engineering Data, 08/08/2013, Vol. 58, páginas 2326 - 2338, ISSN 0021-9568 (print) ISSN 1520-5134 (electronic), <DOI: doi:10.1021/je400463n>, resumen e "Introduction".	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe
20.11.2020

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M, C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, COMPENDEX