(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 809 574**

(51) Int. CI.:

H01M 2/30 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)
H01M 10/36 (2010.01)
H01M 12/08 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/056 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2015 PCT/US2015/054142**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2016 WO16057457**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2015 E 15784209 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3204970**

(54) Título: **Composición de electrolito para batería de haluro de cinc y electrodo bipolar que comprende una caja de cátodo revestida con carburo de titanio**

(30) Prioridad:

06.10.2014 US 201462060273 P
03.06.2015 US 201562170200 P
10.06.2015 US 201562173415 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.03.2021

(73) Titular/es:

EOS ENERGY STORAGE, LLC (100.0%)
3920 Park Avenue
Edison, NJ 08820, US

(72) Inventor/es:

ADAMSON, GEORGE, W. y
BOWERS, SARA, S.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Composición de electrolito para batería de haluro de cinc y electrodo bipolar que comprende una caja de cátodo revestida con carburo de titanio

Campo técnico

La presente invención se refiere a un conjunto para células electroquímicas o pilas de baterías bipolares recargables. Más específicamente, la presente invención se refiere a un conjunto terminal para células electroquímicas bipolares recargables o pilas de baterías bipolares recargables (por ejemplo, baterías de haluro de cinc) que genera un flujo de corriente sustancialmente uniforme hasta y desde la batería de almacenamiento durante la carga y descarga de la batería.

Antecedentes

Las baterías de haluro de cinc se desarrollaron como dispositivos para el almacenamiento de la energía eléctrica. Las baterías tradicionales de haluro de cinc (por ejemplo, baterías de cinc-bromo) empleaban electrodos bipolares dispuestos en una disolución acuosa estática, es decir, que no fluye, de bromuro de cinc. El proceso de carga y descarga de la corriente eléctrica en una batería de haluro de cinc generalmente se consigue a través de la reacción de pares redox tales como Zn^{2+} / Zn(s) y X^- / X_2 en un electrolito de haluro de cinc. Cuando se carga la batería con corriente eléctrica, tienen lugar las siguientes reacciones químicas:

$$Zn^{2+} + 2e\text{“} \rightarrow Zn$$

$$2X \text{—>} X_2 + 2e^- ,$$

en las que X es un halógeno (por ejemplo, Cl, Br o I). Al contrario, cuando la batería descarga corriente eléctrica, tienen lugar las siguientes reacciones químicas:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$X_2 + 2e^- \rightarrow 2X^-.$$

Estas baterías de almacenamiento de haluro de cinc se formaron en una pila de células electroquímicas bipolares, en la que cada electrodo comprende dos polos, tales que la reacción anódica tiene lugar en un lado del electrodo, y la reacción catódica tiene lugar en el lado opuesto del mismo electrodo. En esta vena, con frecuencia los electrodos bipolares se configuran como placas, y la pila de células se ensambla para formar una geometría prismática. Durante la carga y descarga de la batería bipolar, las placas de electrodo funcionan como subproductos para células adyacentes, es decir, cada placa de electrodo sirve como ánodo para una célula y el cátodo para la células adyacente. En la geometría de batería prismática, toda el área superficial de la placa de electrodo que separa las células electroquímicas adyacentes transfiere corriente de célula a célula.

Por consiguiente, cuando se carga una batería de haluro de cinc bipolar tradicional, el metal de cinc se recubre electrolíticamente sobre el lado de ánodo de la placa de electrodo bipolar al tiempo que se forman especies de halógeno molecular en el lado de cátodo de la placa de electrodo. Y, cuando se descarga la batería, el metal de cinc recubierto se oxida hasta electrones libres que son conducidos a través de la placa de electrodo y reducen las especies de halógeno molecular para generar aniones de haluro.

Sin embargo, el rendimiento de las baterías tradicionales de haluro de cinc se ve limitado en gran medida debido al metalizado de cinc no deseado sobre el electrodo bipolar durante el carga. El metalizado irregular o no uniforme de cinc sobre el electrodo bipolar genera dendritas de cinc en la batería y reduce la capacidad de la batería y el ciclo de vida. Además, el metalizado no uniforme de cinc crea heterogeneidad en las corrientes de descarga de la batería, lo cual afecta negativamente al rendimiento de la batería como dispositivo de almacenamiento para energía eléctrica.

Los documentos WO 2013/090680 A2 y US 2012/040254 A1 describen electrodos bipolares para baterías aéreas de metal. En el lado de contacto aéreo del electrodo bipolar, se emplea un material basado en carbono poroso. En el lado de contacto de electrolito del electrodo bipolar, se emplea un metal.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un electrodo bipolar para célula electroquímica de haluro de cinc recargable para una célula electroquímica o pila de batería de haluro de cinc estática (que no fluye). El electrodo bipolar opera para mediar en el metalizado de metal de cinc sobre una superficie anódica dentro de la célula electroquímica o pila de batería durante la carga de la célula o pila de batería. El electrodo bipolar también opera para mediar la conversión de las especies aniónicas de haluro (por ejemplo, Br^-, Cl^-, cualquier combinación de las mismas, o similares) en especies de halógeno (por ejemplo, Br_2, Cl_2, cualquier combinación de las mismas, o similares) durante la descarga de la célula

o la pila de batería.

En un aspecto, la presente invención proporciona un electrodo bipolar de célula electroquímica de haluro de cinc recargable que comprende una placa de electrodo bipolar, comprendiendo la placa de electrodo bipolar una superficie frontal y una superficie trasera; y un conjunto de cátodo que comprende un material de carbono; un separador; y una jaula de cátodo, en la que la jaula de cátodo alberga el material de carbono en comunicación eléctrica con al menos una parte de la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar, y la placa de electrodo bipolar y la jaula de cátodo comprenden un material de titanio.

En algunas realizaciones, al menos una parte de la superficie trasera de la placa de electrodo bipolar es una superficie rugosa. En algunas realizaciones, al menos una parte de la placa de electrodo bipolar y al menos una parte de la jaula de cátodo comprenden un revestimiento de carburo de titanio.

En algunas realizaciones, la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar comprende además una parte rebajada. En algunas realizaciones, la parte rebajada de la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar está configurada para acomodar al menos una parte del material de carbono. En algunas realizaciones, la jaula de cátodo está dispuesta sobre el material de carbono de forma que el material de carbono esté dispuesto entre la parte rebajada y la jaula de cátodo.

En algunas realizaciones, el separador está dispuesto entre el material de carbono y la jaula de cátodo.

En algunas realizaciones, la jaula de cátodo comprende una región de bolsillo y la región de bolsillo comprende una pluralidad de orificios pasantes. En algunas realizaciones, la pluralidad de orificios pasantes están separados de manera uniforme y distribuidos a lo largo de hileras con patrón de repetición alternante. En algunas realizaciones, cada uno de los orificios pasantes comprende un diámetro calculado basado en la separación entre el conjunto de cátodo y la superficie trasera de una placa de electrodo bipolar adyacente en cada una de la pluralidad de ubicaciones que corresponden a las ubicaciones de la pluralidad de orificios. En algunas realizaciones, el diámetro calculado para cada orificio está basado de forma adicional en un área de orificio nominal y una separación mínima nominal entre el conjunto de cátodo y la superficie trasera de la placa de electrodo bipolar adyacente. En algunas realizaciones, la separación entre el conjunto de cátodo y la superficie trasera de la placa de electrodo bipolar adyacente en cada ubicación se calcula usando una ecuación de ajuste basada en un delta medido a partir de la planitud para cada conjunto de electrodo y la superficie trasera de la placa de electrodo bipolar adyacente en cada una de la pluralidad de ubicaciones.

En algunas realizaciones, el separador comprende una tela de carbono o un fieltro de carbono. Por ejemplo, el separador comprende una tela de carbono o un fieltro de carbono.

En algunas realizaciones, el material de carbono del electrodo bipolar comprende un material de negro de carbono. En algunas realizaciones, el material de carbono además comprende un aglutinante de PTFE. En algunas realizaciones, el electrodo bipolar comprende de 1 a 5 bloques de material de carbono.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una célula electroquímica bipolar recargable que comprende un electrolito de haluro de cinc acuoso; un electrodo bipolar que comprende una placa de electrodo bipolar, una placa de electrodo bipolar que comprende un primer material de titanio; un material de carbono; una jaula de cátodo que alberga el material de carbono en comunicación eléctrica con una superficie frontal de la placa de electrodo bipolar, comprendiendo la jaula de cátodo un segundo material de titanio; y un separador intercalado entre al menos una parte de la jaula de cátodo y el material de carbono; y una placa terminal paralela con y adyacente a la primera placa de electrodo bipolar, comprendiendo la placa terminal un segundo material de titanio, presentando la placa terminal una superficie interna opuesta a la superficie frontal del primer electrodo bipolar, y al menos una parte de la superficie interna es una superficie rugosa, en la que el electrodo bipolar y la placa terminal están al menos parcialmente dispuestos en el electrolito.

En algunas realizaciones, el separador comprende una tela de carbono o un fieltro de carbono.

En algunas realizaciones, la placa de electrodo bipolar comprende un material de titanio que está al menos parcialmente revestido con carburo de titanio.

En algunas realizaciones, el material de carbono del electrodo bipolar comprende un material de negro de carbono. En algunas realizaciones, el material de carbono además comprende un aglutinante de PTFE. En algunas realizaciones, el electrodo bipolar de la célula electroquímica comprende de 1 a 5 bloques de material de carbono.

En algunas realizaciones, la placa terminal comprende un material de titanio que está al menos parcialmente revestido con carburo de titanio.

En algunas realizaciones, placa de electrodo bipolar comprende además una parte rebajada. En algunas realizaciones, la parte rebajada de la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar está configurada para acomodar al menos

una parte del material de carbono.

En algunas realizaciones, la jaula de cátodo está dispuesta sobre el material de carbono de forma que el material de carbono esté dispuesto entre la parte rebajada y la jaula de cátodo.

En algunas realizaciones, el electrolito acuoso de haluro de cinc comprende bromuro de cinc, cloruro de cinc o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el electrolito acuoso de haluro de cinc comprende un compuesto que contiene indio, un compuesto que contiene estaño, un compuesto que contiene plomo, o cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, la jaula de cátodo comprende una región de bolsillo y la región de bolsillo comprende una pluralidad de orificios pasantes. En algunas realizaciones, la pluralidad de orificios pasantes están separados de manera uniforme y distribuidos a lo largo de hileras con patrón de repetición alternante. En algunas realizaciones, cada uno de los orificios pasantes comprende un diámetro calculado basado en la separación entre el conjunto de cátodo y la superficie trasera de una placa de electrodo bipolar adyacente en cada una de la pluralidad de ubicaciones que corresponden a las ubicaciones de la pluralidad de orificios. En algunas realizaciones, el diámetro calculado para cada orificio está basado de forma adicional en un área de orificio nominal y una separación mínima nominal entre el conjunto de cátodo y la superficie trasera de la placa de electrodo bipolar adyacente. En algunas realizaciones, la separación entre el conjunto de cátodo y la superficie trasera de la placa de electrodo bipolar adyacente en cada ubicación se calcula usando una ecuación de ajuste basada en un delta medido a partir de la planitud para cada conjunto de electrodo y la superficie trasera de la placa de electrodo bipolar adyacente en cada una de la pluralidad de ubicaciones.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un pila de batería de haluro de cinc bipolar recargable que comprende una pluralidad de electrodos bipolares; un conjunto de cátodo terminal; un conjunto de ánodo terminal; y un electrolito de haluro de cinc acuoso, en la que el electrodo bipolar comprende una jaula de cátodo, un material de carbono, un separador y una placa de electrodo bipolar; un conjunto de cátodo terminal comprende una primera placa terminal; el conjunto de ánodo terminal comprende una segunda placa terminal; la placa de electrodo bipolar, la jaula de cátodo, la primera placa terminal y la segunda placa terminal comprenden cada una de ellas un material de titanio y están al menos parcialmente revestidas con carburo de titanio.

En algunas realizaciones, el separador comprende una tela de carbono o un fieltro de carbono.

En algunas realizaciones, el material de carbono comprende un material de negro de carbono. En algunas realizaciones, el material de carbono además comprende un aglutinante de PTFE.

En algunas realizaciones, el electrodo bipolar además comprende de 1 a 5 bloques de material de carbono.

En algunas realizaciones, el electrolito acuoso de haluro de cinc comprende bromuro de cinc, cloruro de cinc o cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el electrolito acuoso de haluro de cinc comprende un compuesto que contiene indio, un compuesto que contiene estaño, un compuesto que contiene plomo, o cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, la superficie frontal de cada electrodo bipolar comprende además una parte rebajada. En algunas realizaciones, la parte rebajada de la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar está configurada para albergar al menos una parte del material de carbono. En algunas realizaciones, la jaula de cátodo está dispuesta sobre el material de carbono de forma que el material de carbono esté dispuesto entre la parte rebajada y la jaula de cátodo.

En algunas realizaciones, el separador está dispuesto entre el material de carbono y la jaula de cátodo.

En algunas realizaciones, la jaula de cátodo comprende una región de bolsillo y la región de bolsillo comprende una pluralidad de orificios pasantes. En algunas realizaciones, la pluralidad de orificios pasantes están separados de manera uniforme y distribuidos a lo largo de hileras con patrón de repetición alternante. En algunas realizaciones, cada uno de los orificios pasantes comprende un diámetro calculado basado en la separación entre el conjunto de cátodo y la superficie trasera de una placa de electrodo bipolar adyacente en cada una de la pluralidad de ubicaciones que corresponden a las ubicaciones de la pluralidad de orificios. En algunas realizaciones, el diámetro calculado para cada orificio está basado de forma adicional en un área de orificio nominal y una separación mínima nominal entre el conjunto de cátodo y la superficie trasera de la placa de electrodo bipolar adyacente. En algunas realizaciones, la separación entre el conjunto de cátodo y la superficie trasera de la placa de electrodo bipolar adyacente en cada ubicación se calcula usando una ecuación de ajuste basada en un delta medido a partir de la planitud para cada conjunto de electrodo y la superficie trasera de la placa de electrodo bipolar adyacente en cada una de la pluralidad de ubicaciones.

En algunas realizaciones, al menos una parte de la superficie trasera de cada placa de electrodo bipolar es una superficie rugosa.

Breve descripción de los dibujos

Estos y otros rasgos, aspectos y ventajas de la presente invención se comprenderán mejor cuando se lee la siguiente descripción detallada con referencia a los dibujos adjuntos.

La Figura 1 muestra una vista despiezada de una célula electroquímica de acuerdo con una realización de la presente invención.

Las Figuras 2A y 2B son vistas frontal y lateral, respectivamente, de un electrodo bipolar de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 3 muestra una vista despiezada de un electrodo bipolar de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 4A muestra una vista frontal de un electrodo bipolar de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 4B muestra una vista despiezada de un electrodo bipolar de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 5 muestra una vista de la superficie trasera de una placa de electrodo que tiene un área sometida a granallado con arena de acuerdo con una realización de la presente invención.

Las Figuras 6A y 6B son vistas frontal y lateral, respectivamente, de la jaula de cátodo de acuerdo con una realización de la presente invención.

Las Figuras 7A y 7B muestran una vista frontal de una jaula de cátodo y una vista ampliada del material de jaula de cátodo que tiene orificios pasantes, respectivamente, de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 8 muestra una vista en corte transversal de una parte de una célula electroquímica que incluye una interfaz entre una superficie frontal de una placa de electrodo bipolar (que incluye un conjunto de cátodo montado sobre la misma) y la superficie trasera de una segunda placa de electrodo o una superficie interna de una placa terminal de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 9 muestra una vista frontal, lateral y desde arriba de un material de carbono para su uso como cátodo de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 10 ilustra datos experimentales de la separación entre los perfiles de forma tridimensional de una placa de electrodo bipolar y la jaula de cátodo con respecto al eje Z y el eje X de acuerdo con una realización de la presente invención.

LA Figura 11 ilustra datos experimentales de la separación entre los perfiles de forma tridimensional de una placa de electrodo bipolar y el cátodo con respecto al eje Z y el eje X de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 12 muestra una vista en perspectiva de un conjunto terminal de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 13 muestra una vista en perspectiva desde arriba de un conjunto terminal para una batería bipolar que comprende una placa terminal y un miembro con forma de copa que tiene un borde sustancialmente elíptico unido a la placa terminal de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 14 muestra una vista desde arriba de la placa terminal del conjunto terminal de la Figura 13 que tiene una región electroquímicamente activa que comprende un primer área superficial encerrada por el borde del miembro conductor con forma de copa y una segunda superficie restante definida por una periferia externa del borde y los bordes periféricos de la región electroquímicamente activa de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 15 muestra una vista en corte transversal a lo largo de la línea 17-17 de la Figura 13 que muestra el miembro conductor con forma de copa y una segunda superficie restante definida por una periferia externa del borde y los bordes periféricos de la región electroquímicamente activa de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 16 es una vista en perspectiva del conjunto terminal de la Figura 13 que muestra una placa terminal bipolar y el miembro conductor con forma de copa que comprende un borde sustancialmente circular de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 17 es una vista en corte transversal tomada a lo largo de la línea 15-15 de la Figura 13 que muestra el conjunto terminal que además comprende un miembro de bastidor opuesto y que recibe una segunda superficie de la placa terminal sobre el lado opuesto del miembro conductor con forma de copa de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 18 es una vista lateral de una pila de batería que comprende un terminal de cátodo y un terminal de ánodo con electrodos bipolares y miembros de bastidor entre las placas de compresión de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 19 es una vista en perspectiva desde arriba de una pila de batería que comprende un par de conjuntos terminales en los extremos distal y proximal del módulo de batería de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 20 muestra una vista despiezada de la pila de batería de la Figura 18 de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 21 muestra una vista frontal de un sellado para su uso en el módulo de batería de la Figura 20 y una vista en corte transversal del sellado.

La Figura 22 muestra una vista en perspectiva desde arriba de placas de compresión para el terminal de cátodo y

el terminal de ánodo de la pila de batería de la Figura 18 de acuerdo con una realización de la presente invención.
La Figura 23 muestra una vista frontal y una vista lateral de un bastidor para su uso en la pila de batería de la Figura 18 de acuerdo con una realización de la presente invención.
La Figura 24 muestra un comportamiento representativo de una pila de batería de acuerdo con una realización de la presente invención en términos de energía de descarga sobre diversos ciclos de carga.
Las Figuras 25A y 25B muestran el comportamiento representativo de un módulo de batería de acuerdo con una realización de la presente invención. La Figura 25A muestra el tiempo de operación vs la energía promedio de descarga de la batería. La Figura 25B muestra la eficiencia energética vs la energía promedio de descarga de la batería.
La Figura 26 muestra un comportamiento representativo de un módulo de batería de acuerdo con una realización de la presente invención en términos de energía de descarga vs energía promedio de descarga.
Las Figuras 27A y 27B muestran el comportamiento representativo de un módulo de batería de acuerdo con una realización de la presente invención. La Figura 27A muestra la eficiencia energética de la batería con respecto a diversos ciclos de carga. La Figura 27B muestra el tiempo de operación de descarga de la batería con respecto a diversos ciclos de carga.
La Figura 28 muestra el comportamiento representativo de un electrolito de acuerdo con una realización de la presente invención, en términos de diagramas de energía como función del ciclo de carga en las células de ensayo que emplean un electrolito de la presente invención y electrolitos presentados en la bibliografía publicada.
La Figura 29A muestra el comportamiento representativo de un electrolito de acuerdo con una realización de la presente invención, en términos de capacidad como función del ciclo de carga en las células de ensayo que emplean un electrolito de la presente invención y electrolitos presentados en la bibliografía publicada.
La Figura 29A muestra el comportamiento representativo de un electrolito de acuerdo con una realización de la presente invención, en términos de potencial eléctrico como función del ciclo de carga en células de ensayo que emplean un electrolito de la presente invención y electrolitos presentados en la bibliografía publicada.
Las Figuras 30A y 30B son fotografías del metal de cinc recubierto sobre las superficies trasera de las placas de electrodo, en el que las jaulas de cátodo correspondientes tienen un patrón de orificios no modulado.
Las Figuras 31A, 31B y 31C son fotografías de metal de cinc revestido sobre las superficies de las placas de electrodo, en las que las jaulas de cátodo correspondientes tienen un patrón de orificios modulado.
La Figura 32 muestra el comportamiento representativo de diversos agentes de formación de complejos de bromo en términos de capacidad (capacidad máxima a la corriente limitante para reducción de Br_2) en función de la estabilidad (cambio de pH a 60 ºC tras 7 días).
La Figura 33 muestra una comparación de actividad de bromo de diversos etil metil piridinios en términos de corriente logarítmica en función de la tensión.
La Figura 34 muestra una comparación de diferentes poliéteres como agentes de formación de complejos de bromo en términos de capacidad (capacidad máxima a la corriente limitante para reducción de Br_2) en función de la estabilidad (cambio de pH a 60 ºC tras 7 días).
La Figura 35 es un diagrama de la capacidad de descarga (mAh) vs nº. ciclos de carga para células electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir las formulaciones de electrolito a partir del Ejemplo Nº. 1.
La Figura 36 es un diagrama de la Eficiencia Coulómbica (%) vs nº. ciclos de carga para células electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir las formulaciones de electrolito del Ejemplo Nº. 1.
La Figura 37 es un diagrama del Tiempo de Operación (horas) vs nº. ciclos de carga para células electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir las formulaciones de electrolito del Ejemplo Nº. 1.
La Figura 38 es un diagrama de Eficiencia Energética (%) vs n.º ciclos de carga para células electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir las formulaciones de electrolito del Ejemplo N.º 1.
Las figuras se proporcionan a modo de ejemplo y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

Descripción detallada

La presente invención proporciona un electrolito para su uso en baterías de almacenamiento de haluro de cinc secundarias, es decir, recargables, (por ejemplo, baterías de flujo bipolar o que no sean de flujo).

I. Definiciones

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "célula electroquímica" o "célula" se usan de manera intercambiable para hacer referencia a un dispositivo capaz bien de generar energía a partir de reacciones químicas o bien de facilitar reacciones químicas a través de la introducción de energía eléctrica.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "batería" engloba dispositivos de almacenamiento eléctrico que comprenden al menos una célula electroquímica. Una "batería secundaria" es recargable, mientras que una "batería primaria" no es recargable. Para baterías secundarias de la presente invención, el ánodo de la batería se designa como electrodo positivo durante la descarga, y el electrodo negativo durante la carga.

Tal y como se usa en la presente memoria, el "electrolito" hace referencia a una sustancia que se comporta como medio eléctricamente conductor. Por ejemplo, el electrolito facilita la movilización de electrones y cationes en la célula. Los electrolitos incluyen mezcla de materiales tales como disoluciones acuosas de sales de haluro metálico (por ejemplo, $ZnBr_2$, $ZnCl_2$, o similares).

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "electrodo" hace referencia a un conductor eléctrico usado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito (por ejemplo, un semiconductor, un electrolito o vacío). Un electrodo también puede hacer referencia a cualquier ánodo o cátodo.

Tal y se usa en la presente memoria, el término "ánodo" hace referencia al electrodo negativo a partir del cual los electrones fluyen durante la fase de descarga en la batería. El ánodo es también el electrodo que experimenta oxidación química durante la fase de descarga. Sin embargo, en las células secundarias, o recargables, el ánodo es el electrodo que experimenta reducción química durante la fase de carga de la célula. Los ánodos se forman a partir de materiales eléctricamente conductores o semiconductores, por ejemplo, metales (por ejemplo, titanio o titanio revestido con TiC), óxidos metálicos, aleaciones metálicas, composites metálicos, semiconductores o similares.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "cátodo" hace referencia al electrodo positivo a partir del cual los electrones fluyen durante la fase de descarga en la batería. El cátodo es también el electrodo que experimenta reducción química durante la fase de descarga. Sin embargo, en las células secundarias o recargables, el cátodo es el electrodo que experimenta oxidación química durante la fase de carga de la célula. Los cátodos se forman a partir de materiales eléctricamente conductores o semiconductores, por ejemplo, metales, óxidos metálicos, aleaciones metálicas, composites metálicos, semiconductores o similares.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "electrodo bipolar" hace referencia a un electrodo que funciona como ánodo de una célula y un cátodo de otra célula. Por ejemplo, en una pila de batería, el electrodo bipolar funciona como ánodo en una célula y función como cátodo en la célula inmediatamente adyacente. En algunos ejemplos, el electrodo bipolar comprende dos superficies, una superficie de cátodo y una superficie de ánodo, en el que las dos superficies están conectadas por medio de un material conductor. Por ejemplo, una placa de electrodo bipolar puede tener superficies opuestas en las que una superficie es la superficie de ánodo, la otra superficies es la superficie de cátodo, y el material conductor es el espesor de la placa entre las superficies opuestas.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "haluro" hace referencia a un compuesto binario de un halógeno con otro elemento o radical que sea menos electronegativo (o más electropositivo) que el halógeno, para preparar un fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro o compuesto de astaturo.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "halógeno" se refiere a cualquier elemento de flúor, cloro, bromo, yodo y astato, que pertenezca al grupo VIIA (17) de la tabla periódica. Los halógenos son elementos no metálicos reactivos que forman compuestos fuertemente ácidos con hidrógeno, a partir de los cuales se pueden preparar sales simples.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "anión" hace referencia a cualquier entidad que tenga una o más cargas negativas permanentes. Los ejemplos de aniones incluyen, pero sin limitarse a fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, arsenato, fosfato, arsenito, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, sulfato, nitrato, hidrogenosulfato, nitrito, tiosulfato, sulfito, perclorato, yodato, clorato, bromato, clorito, hipoclorito, hipobromito, carbonato, cromato, hidrogenocarbonato (bicarbonato), dicromato, acetato, formiato, cianuro, amida, cianato, peróxido, tiocianato, oxalato, hidróxido y permanganato.

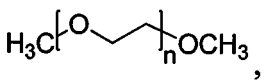
Tal y como se usa en la presente memoria, "glime" hace referencia a un éter (por ejemplo, éter de glicol). Los ejemplos incluyen, pero sin limitación, monoglime (es decir, 1,2-dimetoxietano), diglime (es decir, éter bis(2-metoxietílico), tetraglime (es decir, éter dimetílico de tetraetilen glicol), pentaglime, hexaglime, heptaglime o cualquier combinación de los mismos.

Tal y como se usa en la presente memoria, un "material de titanio" puede incluir, pero sin limitación, titanio (en cualquier estado de oxidación), TiC, aleaciones de TiC tales como TiC_xM (en la que x es 0, 1, 2, 3, o 4 y M es un metal), carbohidruros de titanio, compuestos de titanio-carbono no estequiométricos y combinaciones de los mismos.

Tal y como se usa en la presente memoria, "carburo de titanio" se usa de manera intercambiable con "material de carburo de titanio" e incluye, pero sin limitarse a TiC, aleaciones de TiC tales como TiC_xM (en la que x es 0, 1, 2, 3, o 4 y M es un metal), carbohidruros de titanio, compuestos de titanio-carbono no estequiométricos y combinaciones de los mismos.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "metal de cinc" hace referencia a cinc elemental, también conocido comúnmente como Zn(0) o Zn^0.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "éter dimetílico de poli(etilen glicol)" y su abreviatura "DME-PEG" se usan de manera intercambiable para hacer referencia a un polímero que tiene la estructura



,

donde n es un número entero. DME-PEG 1000 hace referencia a un polímero de DME-PEG que tiene un peso molecular promedio expresado en número (M_n) de aproximadamente 1000, y DME-PEG 2000 hace referencia a un polímero de DME-PEG que tiene un peso molecular promedio expresado en número (M_n) de aproximadamente 2000.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "éter dimetílico" hace referencia a un compuesto orgánico que tiene la fórmula CH_3OCH_3.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "alcohol" hace referencia a cualquier compuesto orgánico cuya molécula contiene uno o más grupos hidroxilo ligados a un átomo de carbono. Los ejemplos de alcoholes incluyen metanol, etanol, 1-propanol (es decir, n-propanol), 2-propanol (es decir, iso-propanol), 1-butanol (es decir, n-butanol), sec-butanol, iso-butanol, *terc*-butanol, 1-pentanol o cualquier combinación de los mismos.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "grupo hidroxilo" hace referencia a un grupo -OH.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "glicol" hace referencia a cualquier clase de compuestos orgánicos que pertenecen a la familia de alcohol. En la molécula de glicol, dos grupos hidroxilo (-OH) están ligados a diferentes átomos de carbono. Los ejemplos de glicoles incluyen glicoles $C_{1\text{-}10}$ que incluyen glicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, neopentilglicol, hexalen glicol y cualquier combinación de los mismos. Otros ejemplos de glicoles incluyen etilen y propilen glicoles sustituidos.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "porcentaje en peso" y su abreviatura "% en peso" se usan de manera intercambiable para hacer referencia al producto de 100 veces el cociente de masa de uno o más componentes dividido entre la masa de la mezcla o producto que contiene dicho componente:

$$\%\text{ en peso} = 100\% \times \left({}^{masa\ de(de\ los)\ componente(s)}/_{masa\ total} \right)$$

Cuando se hace referencia a la concentración de componentes o ingredientes para electrolitos, tal como se describe en la presente memoria, % en peso está basado en el peso total del electrolito.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "agente de amonio cuaternario" hace referencia a cualquier compuesto, sal o material que comprenda un átomo de nitrógeno cuaternario. Por ejemplo, agentes de amonio cuaternarios incluyen haluros de amonio (por ejemplo, NH_4Br, NH_4Cl o cualquier combinación de los mismos), haluros de tetra-alquilamonio (por ejemplo, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, combinaciones de los mismos o similares), haluros de amonio heterocíclicos (por ejemplo, haluro de N-metil-N-etilpirrolidinio, haluro de N-etil-N-metilpirrolidinio, combinaciones de los mismos o similares) o cualquier combinación de los mismos. Los haluros de tetra-alquilamonio pueden estar sustituidos simétricamente o asimétricamente con respecto a los sustituyentes del átomo de nitrógeno cuaternario.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "agente de formación de complejos de bromuro de amonio" hace referencia a cualquier compuesto, sal o material que comprenda un átomo de nitrógeno cuaternario, en el que el átomo de nitrógeno cuaternario no es parte de un resto imidazolio, piridinio, pirrolidinio, morfolinio o fosfonio. Los ejemplos de agentes de formación de complejos de bromuro de amonio incluyen: bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetil propilamonio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de cetiltrietilamonio y bromuro de hexiltrimetilamonio.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "agente de formación de complejos de bromuro de imidazolio" hace referencia a cualquier compuesto, sal o material que comprenda un átomo de nitrógeno cuaternario, en el que el átomo de nitrógeno cuaternario es parte de un resto imidazolio. Los ejemplos de agentes de formación de complejos de bromuro de imidazolio incluyen: bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-decil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio y bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "agente de formación de complejos de bromuro de piridinio" hace referencia a cualquier compuesto, sal o material que comprenda un átomo de nitrógeno cuaternario, en el que el átomo de nitrógeno cuaternario es parte de un resto piridinio. Los ejemplos de agentes de formación de complejos de bromuro de piridinio incluyen: bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-4-metilpiridinio y bromuro de 1-hexilpiridinio.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "agente de formación de complejos de bromuro de pirrolidinio" hace referencia a cualquier compuesto, sal o material que comprenda un átomo de nitrógeno cuaternario, en el que el átomo de nitrógeno cuaternario es parte de un resto pirrolidinio. Un ejemplo de agente de formación de complejos de bromuro de pirrolidinio es bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "agente de formación de complejos de bromuro de morfolinio"

hace referencia a cualquier compuesto, sal o material que comprenda un átomo de nitrógeno cuaternario, en el que el átomo de nitrógeno cuaternario es parte de un resto morfolinio. Un ejemplo de agente de formación de complejos de bromuro de morfolinio es bromuro de N-etil-N-metilmorfolinio.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "agente de formación de complejos de bromuro de fosfonio" hace referencia a cualquier compuesto, sal o material que comprenda un átomo de fosfonio cuaternario. Un ejemplo de agente de formación de complejos de bromuro de fosfonio es bromuro de tetraetil-fosfonio.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "éter corona" hace referencia a un compuesto químico que consiste en un anillo que contiene al menos tres grupos éter. Los ejemplos de éteres corona incluyen 12-corona-4, 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6 y diaza-18-corona-6.

Tal y como se usa en la presente memoria, un grupo "alquilo" hace referencia a un grupo de hidrocarburo alifático saturado que contiene 1-20 (por ejemplo, 1-16, 1-12, 1-8, 1-6 o 1-4) átomos de carbono. Un grupo alquilo puede ser lineal o ramificado. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero sin limitación, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y cetilo.

Tal y como se usa en la presente memoria, un grupo "arilo" utilizado solo o como parte de un resto más grande como en "aralquilo", "aralcoxi", o "ariloxialquilo" se refiere a un grupo monocíclico (por ejemplo, fenilo); bicíclico (por ejemplo, indenilo, naftalenilo, tetrahidronaftilo, tetrahidroindenilo); grupo tricíclico (por ejemplo, fluorenilo, tetrahidrofluorenilo, antracenilo o tetrahidroantracenilo); o un grupo benzocondensado que tiene 3 anillos. Por ejemplo, un grupo benzocondensado incluye fenilo condensado con dos o más restos carbocíclicos C_{4-8}. Un arilo está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes incluyendo alifático (por ejemplo, alquilo, alquenilo o alquinilo); cicloalquilo; (cicloalquil)alquilo; heterocicloalquilo; (heterocicloalquil)alquilo; arilo; heteroarilo; alcoxi; cicloalquiloxi; heterocicloalquiloxi; ariloxi; heteroariloxi; aralquiloxi; heteroaralquiloxi; aroílo; heteroaroílo; amino; aminoalquilo; nitro; carboxi; carbonilo (por ejemplo, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, aminocarbonilo, (alquilamino)alquilaminocarbonilo, arilaminocarbonilo, heteroarilaminocarbonilo; o sulfocarbonilo); arialquilcarboniloxi; sulfonilo (por ejemplo, alquilsulfonilo o aminosulfonilo); sulfinilo (por ejemplo, alquilsulfinilo); sulfanilo (por ejemplo, alquilsulfanilo); ciano; halo; hidroxilo; acilo; mercapto; sulfoxi; urea; tiourea; sulfamoílo; sulfamida; oxo; o carbamoílo. De manera alternativa, puede ser que el arilo no esté sustituido.

Los ejemplos arilo sustituido incluyen haloarilo, alcoxicarbonilarilo, alquilaminoalquilcarboilarilo, *p, m*-dihaloarilo, *p*-amino-*p*-alcoxicarbonilarilo, *m*-amino-*m*-cianoarilo, aminoarilo, alquilcarbonilaminoarilo, cianoalquilarilo, alcoxiarilo, aminosulfonilarilo, alquilsulfonilarilo, aminoarilo, *p*-halo-*m*-aminoarilo, cianoarilo, hidroxialquilarilo, alcoxialquilarilo, hidroxiarilo, carboxialquilarilo, dialquilaminoalquilarilo, o-alquilarilo m-heterocicloalifático, heteroarilaminocarbonilarilo, nitroalquilarilo, alquilsulfonilaminoalquilarilo, carbonilarilo heterocicloalifático, alquilsulfonilalquilarilo, cianoalquilarilo, carbonilarilo heterocicloalifático, alquilcarbonilaminoarilo, hidroxialquilarilo, alquilcarbonilarilo, aminocarbonilarilo, alquilsulfonilaminoarilo, dialquilaminoarilo, alquilarilo y trihaloalquilarilo.

Tal y como se usa en la presente memoria, un grupo "aralquilo" se refiere a un grupo alquilo (por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-4}) que está sustituido con un grupo arilo. Tanto "alquilo" como "arilo" se definen en la presente memoria. Un ejemplo de un grupo aralquilo es bencilo. Un grupo "hetroaralquilo" hace referencia a un grupo que está sustituido con un heteroarilo.

Tal y como se usa en la presente memoria, el grupo "cicloalquilo" hace referencia a anillos mono-, bi-, tri- o multicíclicos (condensados con puente) de 3-10 (por ejemplo, 5-10) átomos de carbono. Sin limitación, los ejemplos de grupos cicloalquilo monocíclicos incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o similares. Sin limitación, los ejemplos de grupos cicloalquilo bicíclico incluyen octahidro-indenilo, decahidro-naftilo, biciclo[3.2.1]octilo, biciclo[2.2.2]octilo, biciclo[3.3.1]nonilo, biciclo[3.3.2.]decilo, biciclo[2.2.2]octilo, biciclo[2.2.1]heptanilo, biciclo[3.1.1]heptanilo o similares. Sin limitación, grupos multicíclicos incluyen adamantilo, cubilo, norbornilo o similares. Opcionalmente, los anillos cicloalquilo pueden estar sustituidos en cualquier posición de anillo químicamente viable.

Tal y como se usa en la presente memoria, un grupo "heterocicloalquilo" se refiere a una estructura de anillo de 3-10 miembros saturado monocíclico o bicíclico (condensado o con puente) (por ejemplo, de 5 a 10 miembros mono o bicíclico), en la que uno o más de los átomos en el anillo es un heteroátomo (por ejemplo, N, O, S, o combinaciones de los mismos). Los ejemplos de grupo heterocíclico incluyen piperidilo opcionalmente sustituido, piperazilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrofurilo, 1,4-dioxolanilo, 1,4-ditianilo, 1,3-dioxolanilo, oxazolidilo, isoxazolidilo, morfolinilo, tiomorfolilo, octahidro-benzofurilo, octahidro-cromenilo, octahidro-tiocromenilo, octahidro-indolilo, octahidro-piridinilo, decahidro-quinolinilo, octahidro-benzo[b]-tiofeneilo, 2-oxa-biciclo[2.2.2]octilo, 1-oxa-biciclo[2.2.2]octilo, 3-aza-biciclo[3.2.1]octanilo, 2,6-dioxa-triciclo[3.3.1.$0^{3,7}$]nonilo, tropano. Un grupo heterocicloalquilo monocíclico puede estar condensado con un resto fenilo tal como tetrahidroisoquinolina. Opcionalmente, las estructuras de anillo heterocicloalquilo pueden estar sustituidas en cualquier posición químicamente viable sobre el anillo o los anillos.

Un grupo "heteroarilo", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a una estructura de anillo monocíclico, bicíclico, o tricíclico que tiene 4 a 15 átomos en el anillo en la que uno o más de los átomos de anillo es un heteroátomo

(por ejemplo, N, O, S o combinaciones de los mismos) y en la que uno o más anillos de la estructura bicíclica o tricíclica es aromática. Un grupo heteroarilo incluye un sistema de anillo benzocondensado que tiene de 2 a 3 anillos. Por ejemplo, el grupo benzocondensado incluye benzo condensado con uno o dos restos heterocíclicos C_{4-8} (por ejemplo, indolizilo, indolilo, isoindolilo, 3H-indolilo, indolinilo, benzo[*b*]furilo, benzo[*b*]tiofenilo, quinolinilo, o isoquinolinilo). Algunos ejemplos de heteroarilo son azetidinilo, piridilo, 1H-indazolilo, furilo, pirrolilo, tienilo, tiazolilo, oxazolilo, imidazolilo, tetrazolilo, benzofurilo, isoquinolinilo, benzotiazolilo, xanteno, tioxanteno, fenotiazina, dihidroindol, benzo[1,3]dioxol, benzo[*b*]furilo, benzo[*b*]tiofenilo, indazolilo, benzoimidazolilo, benzotiazolilo, purilo, cinnolilo, quinolilo, quinazolilo, cinnolilo, ftalazilo, quinazolilo, quinoxalilo, isoquinolilo, 4H-quinolizilo, benzo-1,2,5-tiadiazolilo, o 1,8-naftiridilo.

II. CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS Y PILAS DE BATERÍAS

En referencia a las Figuras 1-23, en un aspecto la presente invención proporciona una célula 100 electroquímica recargable de haluro de cinc bipolar estática (que no fluye) y pilas de baterías de dichas células 1000.

A. Célula Electroquímica Bipolar

La célula 100 electroquímica bipolar de la presente invención comprende un electrodo bipolar 102, un conjunto terminal 104 y un electrolito de haluro de cinc.

1. Electrodos Bipolares

Los electrodos bipolares 102, 102´ de la presente invención comprenden una placa 208 de electrodo bipolar que tiene una superficie frontal 212 y una superficie trasera 214, en los que el conjunto de cátodo 202 se encuentra fijado a la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar de forma que el conjunto de cátodo se comunica eléctricamente con al menos la superficie frontal de la placa 208 de electrodo bipolar. Los electrodos bipolares 102 de la presente invención están configurados para recubrir el metal de cinc sobre una superficie de electrodo anódico (por ejemplo, la superficie trasera de un electrodo bipolar adyacente o una superficie interna de una placa terminal de un conjunto de ánodo terminal) y generar haluro o especies de haluro mixtas durante la carga de la célula electroquímica que queda secuestradas reversiblemente en el conjunto de cátodo. Al contrario, estos electrodos están configurados para oxidar el metal de cinc recubierto para generar cationes Zn^{2+} y reducir el haluro o las especies de haluro mixtas hasta sus correspondientes aniones durante la descarga de la célula electroquímica.

a. Placas de Electrodo Bipolares

Las placas 208, 208´ de electrodo bipolares de la presente invención, comprenden una superficie frontal 212 y una superficie trasera 214. El conjunto de cátodo se sitúa sobre la superficie frontal 212 (por ejemplo, la superficie catódica) de la placa 208 de electrodo bipolar. En algunas realizaciones, la placa de electrodo bipolar comprende un material conductor que es relativamente inerte frente al electrolito de haluro de cinca usado en la célula electroquímica o la pila de batería. En algunas realizaciones, la placa 208 de electrodo bipolar comprende un material de titanio (por ejemplo, titanio u óxido de titanio). En algunos casos, la placa 208 de electrodo bipolar además comprende un revestimiento o película que cubre al menos una parte de la superficie frontal 212, al menos una parte de la superficie trasera 214 o al menos una parte de ambas superficies. En otras realizaciones, la placa de electrodo bipolar comprende un material de titanio que está revestido con un material de carburo de titanio. En estas realizaciones, al menos una parte de la superficie frontal 212, al menos una parte de la superficie trasera 214 o al menos una parte de ambas superficies están revestidas con el material de carburo de titanio. En algunas realizaciones, la placa de electrodo bipolar comprende un material de carbono eléctricamente conductor (por ejemplo, una placa de grafito). En algunos casos, la placa de electrodo bipolar comprende una placa de grafito que está revestida con un material de carburo de titanio. En estas realizaciones, al menos una parte de la superficie frontal 212, la superficie trasera 214 o al menos una parte cualquiera de estas superficies está revestida con el material de carburo de titanio.

La placa de electrodo bipolar de la presente invención opcionalmente comprende una parte rebajada 215 sobre la superficie frontal 212 de la placa de electrodo bipolar. En algunas realizaciones, la placa de electrodo bipolar comprende una parte rebajada 215 sobre la superficie frontal 212 de la placa de electrodo bipolar. En algunas de estas realizaciones, los bordes periféricos de la parte rebajada 215 están sustancialmente definidos por el borde más externo de la pestaña 220 de la jaula de cátodo 216 del conjunto de cátodo 202, de forma que el conjunto de cátodo encaja, al menos parcialmente, en la parte rebajada 215 cuando se ensambla el electrodo bipolar. En otras realizaciones, los bordes periféricos de la parte rebajada están al menos parcialmente dentro del borde más externo de la pestaña 220 de la jaula de cátodo 216 del conjunto de cátodo 202. En algunas de estas realizaciones, la parte rebajada puede estar definida por el borde más externo del material de carbono 224 que está anidado dentro de la jaula de cátodo 216 del conjunto de cátodo 202, de forma que el material de carbono 224 encaja al menos parcialmente dentro de la parte rebajada 215 de la placa de electrodo bipolar cuando se ensambla el electrodo bipolar 102. Y, en algunas realizaciones alternativas, la superficie frontal 212 de la placa de electrodo bipolar carece de una parte rebajada de manera que la superficie es al menos sustancialmente plana.

Las placas de electrodo bipolares de la presente invención, opcionalmente, pueden comprender uno o más orificios

pasantes en la periferia 204 de la placa o en sus proximidades. En referencia a las Figuras 2A-4, en algunas realizaciones, la placa de electrodo bipolar comprende uno o más orificios pasantes 206, 210 en la periferia de la placa 204 o en las proximidades, que pueden resultar útiles para rellenar una célula electroquímica con electrolito líquido o pueden resultar útiles para alinear las placas de electrodo en las pilas de baterías.

Las placas de electrodo bipolar se pueden formar por medio de estampación u otros procesos apropiados. Una parte de la superficie frontal 212, una parte de la superficie trasera 214 o partes de ambas superficies pueden experimentar, opcionalmente, tratamientos superficiales (por ejemplo, revestimiento o similares) para mejorar las propiedades electroquímicas de la célula o pila de batería. La superficie trasera de la placa de electrodo bipolar puede incluir una región electroquímicamente activa asociada a o definida por la formación de una capa de metal de cinc sobre la carga de la célula o pila de batería. En algunas realizaciones, la superficie trasera de la placa de electrodo se puede someter a granallado con arena o, de otro modo, se puede tratar dentro de la región electroquímicamente activa. En otras realizaciones, la superficie frontal también se puede someter a granallado con arena dentro de una región electroquímicamente activa con una región encerrada por el conjunto de cátodo.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, al menos una parte de la superficie trasera, al menos una parte de la superficie frontal o al menos partes de ambas superficies se tratan (por ejemplo, se someten a granallado con arena) para proporcionar una superficie rugosa. En algunos casos, al menos una parte de la superficie trasera de la placa de electrodo bipolar se trata (por ejemplo, se somete a granallado con arena) para proporcionar una superficie rugosa. En algunos casos, la región de la superficie trasera que se trata para proporcionar una superficie rugosa está sustancialmente definida por la periferia del conjunto de cátodo fijado a la superficie frontal de la placa de electrodo.

b. Conjuntos de Cátodo

Las células electroquímicas y las pilas de baterías de la presente invención comprenden al menos un conjunto de cátodo 202, en el que el conjunto de cátodo está formado a partir de una jaula de cátodo 216, material de carbono 224 y separador 222.

i. Jaula de Cátodo

La jaula de cátodo 216 comprende una parte de bolsillo 218 y una pestaña 220 y está dispuesta bien sobre la superficie frontal 212, 212´ de la placa de electrodo bipolar o bien la superficie interna 316 de una placa terminal en la pestaña 220. En referencia a las Figuras 6A y 6B, se ilustra una vista frontal (Figura 6A) y una vista lateral (Figura 6B) de la jaula de cátodo 216. La jaula de cátodo 216 incluye un área total definida por la longitud X_1 y la anchura Y_2 que incluye la pestaña 220. Para formar las pestañas, se instala una chapa metálica plana en una máquina de conformación para prensar las pestañas sobre cada uno de los cuatro lados de la chapa metálica. En algunas implementaciones, la chapa metálica plana comprende un titanio o un material de carburo de titanio. En algunas realizaciones, la jaula de cátodo además comprende rendijas en las esquinas de la jaula. Estas rendijas pueden estar formadas por medio de corte con láser. La jaula de cátodo 216 incluye un área reducida que corresponde a la parte de bolsillo 218 definida por la longitud X_2 y la anchura Y_2. Por consiguiente, X_1 es mayor que X_2 e Y_1 es mayor que Y_2. En el ejemplo mostrado, la pestaña 220 se dobla plana con respecto a la parte de bolsillo 218 para dictar las dimensiones X_1/X_2 e Y_1/Y_2 y la profundidad de la parte de bolsillo. En algunas realizaciones, el área definida por X_2 e Y_2 es indicativa del área de ataque químico donde se forma la pluralidad de orificios 227. Las longitudes X_1/X_2 y las anchuras Y_1/Y_2 pueden variar dependiendo de los requisitos de operación de la célula electroquímica 100 o la pila de batería 1000.

En algunas realizaciones, la pestaña 220 incluye una superficie adyacente a y en contacto con la superficie frontal 212 de la placa de electrodo bipolar y una profundidad de la parte de bolsillo 218 se extiende desde la pestaña en dirección hacia afuera a partir de la superficie frontal de la placa de electrodo. La parte de bolsillo 218 de la jaula de cátodo opera, en cooperación, con la superficie frontal de la placa de electrodo para formar una cámara en la que se sitúan el separador 222 y el material de carbono 224. En algunas de estas realizaciones, la jaula de cátodo está dispuesta sobre la superficie frontal de la placa de electrodo en su pestaña por medio de soldadura, uso de adhesivo, uso de un dispositivo de unión mecánica o cualquier combinación de los mismos.

La jaula de cátodo está formada por un metal o aleación de metal que es sustancialmente inerte para el electrolito de la célula electroquímica o pila de batería. En algunas realizaciones, la jaula de cátodo se somete a estampación a partir de un material de titanio (por ejemplo, titanio u óxido de titanio). En otras realizaciones, la jaula de cátodo comprende un material de titanio que está revestido con un material de carburo de titanio.

En algunas realizaciones, la parte de bolsillo de la jaula de cátodo se somete a ataque químico para formar una pluralidad de orificios separados 227. En algunas realizaciones, los orificios se dimensionan y se separan para formar un patrón de orificio (por ejemplo, un patrón de orificio modulado) que aumenta la uniformidad de la corriente y/o carga distribuida a través de la jaula de cátodo, compensando la deformación o el plegado de la parte de bolsillo de la jaula de cátodo que tiene lugar durante la operación (por ejemplo, carga o descarga) de la célula electroquímica.

La Figura 7A ilustra la vista frontal de la jaula de cátodo 216 mostrada por la Figura 6A, que incluye la pluralidad de orificios 227 formados a través de la superficie sometida a ataque químico de la parte de bolsillo 218 por medio de

ataque químico. La Figura 7B es una vista en detalle de una parte ilustrada por la Figura 7A que muestra una distribución de la pluralidad de orificios 227. El proceso de ataque químico es un proceso de fabricación sustractivo que elimina el material sólido que se debe eliminar para la formación de la pluralidad de orificios 227. Durante la primera etapa del proceso de ataque químico, la jaula de cátodo 216 comienza como chapa metálica plana que se corta usando una cizalla para lograr dimensiones que corresponden a X_1 a Y_{1+}. A continuación, se puede limpiar la chapa metálica y se puede revestir con una máscara de soldadura de película seca en un laminador de rodillos en caliente y posteriormente se puede enfriar en un entorno de oscuridad. Posteriormente, se puede aplicar una película protectora dentro de una unidad de exposición de vacío para exponer la chapa metálica. En algunos ejemplos, la magnitud de exposición se puede medir usando un indicador por etapas, y la exposición se determina cuando se logra una magnitud deseada de exposición. Posteriormente, la chapa metálica se hace pasar a través de un dispositivo de desarrollo para eliminar la película protectora, al tiempo que se aplica un disolvente de corrección en el dispositivo de desarrollo a la chapa metálica para eliminar la resistencia no deseada, y no sometida a exposición. A continuación, se puede exponer la chapa metálica en una rejilla de horno y se puede calentar a una temperatura predeterminada durante un período de tiempo predeterminado. Por ejemplo, la temperatura de calentamiento puede ser de aproximadamente 121 ºC (250 ºF) durante aproximadamente 60 minutos. Tras el ciclo de calentamiento, se enfría al aire cada chapa metálica, y se programa un dispositivo de ataque químico en cuanto a las especificaciones del área deseada de ataque químico, por ejemplo, el área definida por X_2 e Y_2, se calienta y la chapa metálica enfriada se hace pasar a través del dispositivo de ataque químico para eliminar el material no deseado y, con ello, formar los orificios 227.

En referencia ahora a la Figura 7B, la pluralidad de orificios 227 están separados y distribuidos en hileras con un patrón. En algunas realizaciones, el patrón es un patrón de repetición alternante. En algunas realizaciones, el patrón está seleccionado para permitir la distribución uniforme de la corriente a través de la jaula de cátodo 216 en presencia de plegado de la jaula de cátodo y deformación desde la posición plana durante la carga de la célula electroquímica o la pila de batería. También en referencia a las Figuras 30A-31C, el suministro de la jaula de cátodo con un patrón de orificios de acuerdo con la presente invención mejora la distribución uniforme de carga y/o corriente, lo cual genera un recubrimiento más uniforme del metal de cinc en la superficie anódica (por ejemplo, la superficie trasera 214 de un electrodo bipolar, o la superficie interna 318 de una placa terminal, o ambas superficies) de la placa de electrodo bipolar durante los ciclos de carga. Asimismo, también se pueden mejorar las conversiones entre aniones bromo y bromuro en la jaula de cátodo 216 o en las proximidades. En algunas realizaciones, la separación entre cada orificio de la pluralidad de orificios 227 a lo largo de las hileras en la dirección-x, la separación entre las hileras alternantes en la dirección-y y el diámetro, φ, de los orificios pueden estar seleccionados para lograr una distribución sustancialmente uniforme de la carga y/o corriente a través de la jaula de cátodo 216, basándose en la cantidad de plegado o deformación que tiene como resultado en la jaula de cátodo y el electrodo bipolar cuando la célula electroquímica o la pila de batería experimenta carga y descarga. En algunas implementaciones, la distribución de las ubicaciones de orificio x e y (por ejemplo, la separación) en cada una de las direcciones x e y está basada en el área nominal de orificio y la longitud de red recomendada de la jaula de cátodo 216. El espesor de la superficie de la parte de bolsillo 218 puede dictar las dimensiones del área nominal de orificio y la longitud de red recomendada. En algunos ejemplos, el centro de la pluralidad adyacente de orificios 227 a lo largo de una hilera está separada en aproximadamente 0,067 cm en la dirección-x y cada una de las otras hileras está separada en aproximadamente 0,152 cm en la dirección-y. Como se describe con mayor detalle a continuación, la jaula de cátodo 216 y la placa 208, 208´ de electrodo bipolar, o la placa terminal 302 se pliegan distancias mayores desde la posición plana en regiones adicionales a partir del perímetro de cada una de las partes, dando como resultado que la separación entre los electrodos de ánodo y cátodo sea más corta en las regiones centrales con respecto a las regiones externas cerca del perímetro. Generalmente, a medida que disminuye la separación entre los electrodos de ánodo y cátodo, aumenta el diámetro de orificio calculado en las correspondientes, ubicaciones de orificio x e y.

En algunas realizaciones, la separación entre los electrodos (por ejemplo, entre la jaula de cátodo 216 y la superficie trasera 214 o la superficie interna 318 de la placa 208, 208´, 302 de electrodo bipolar) se calcula en cada una de la pluralidad de ubicaciones de orificio x e y distribuidas de manera uniforme a lo largo del área de ataque químico (por ejemplo, el área definida por X_2 e Y_2) de la jaula de cátodo. Un origen x-y puede incluir la frontera izquierda inferior de la parte de bolsillo 218 mostrada en la Figura 7B en la que se produce la intersección de los ejes x e y. Posteriormente, se puede calcular el área de orificio de cada uno de la pluralidad de orificios 227 basándose en la separación calculada entre los electrodos de ánodo y cátodo en cada una de las ubicaciones x e y, una separación mínima predeterminada entre los electrodos y el área nominal de orificio. En algunas realizaciones, el número de la pluralidad de orificios 227 puede estar basado de forma adicional en el espesor de la superficie de la parte de bolsillo 218 de la jaula de cátodo 216. En algunos ejemplos, la separación mínima predeterminada es de aproximadamente 7,45 mm y el área nominal de orificio es de aproximadamente 1,08 mm^2. En algunas implementaciones, el cálculo de la separación entre los electrodos de ánodo y cátodo en cada una de la pluralidad de ubicaciones x e y a lo largo del área de ataque químico se lleva a cabo usando la siguiente ecuación de ajuste:

$$f = y0 + a*x + b*y + c*x^2 + d*y^2 \qquad [1].$$

Los coeficientes para el ajuste de la Ecuación [1] se pueden determinar por medio de la medición de delta a partir de la posición plana para cada jaula de cátodo 216 y, la placa de electrodo 208´ o la placa terminal 302 para cada uno de los electrodos bipolares. La medición se toma a partir de la pluralidad de ubicaciones de orificio x e y a través de cada

uno de la jaula de cátodo 216 y las correspondientes ubicaciones en la placa de electrodo 208´. Se calcula un promedio para cada uno de la pluralidad de electrodos bipolares 102, para cada jaula de cátodo 216 y la placa de electrodo 208´ o la placa terminal 302, en cada ubicación. Se utilizan los datos correspondientes a los promedios calculados para determinar los coeficientes y0, a, b, c y d para cada jaula de cátodo y placa de electrodo. En algunas realizaciones, la dirección de delta para cada uno de los dos electrodos se ajusta para que la distancia plana entre las dos sea la separación deseada, por ejemplo, aproximadamente 10,0 mm, y el delta para la placa de electrodo se extiende hacia arriba desde aproximadamente 0 mm y el delta para la jaula de cátodo se extiende hacia abajo desde aproximadamente 10,0 mm. Por consiguiente, los coeficientes determinados para cada placa de electrodo y la jaula de cátodo son los siguientes:

Placa de Electrodo/Placa Terminal

y0 = -1,5787

a =0,8948

b =2,4920

c =-0,1268

d =-0,9132

Jaula de Cátodo

y0 = 10,8602

a =-0,5295

b =-1,5860

c =0,0814

d =0,6857

Los coeficientes nuevos introducidos en la Ecuación [1] de ajuste se pueden determinar restando los coeficientes de ánodo de los coeficientes de cátodo. Por consiguiente, los nuevos coeficientes introducidos en la Ecuación [1] son los siguientes:

y0 = 12,4389

a =-1,4243

b =-4,078

c =0,2082

d = 1,5989

Las ubicaciones de orificio x e y se deben normalizar por medio del área de ataque químico antes de introducirlas en la Ecuación [1] para calcular la separación de la pluralidad de orificios 227. Por ejemplo, cada ubicación x está dividida por la longitud, X_2, de la parte de bolsillo 218 y cada ubicación está dividida por la anchura, Y_2, de la parte de bolsillo. Posteriormente, cada ubicación de orificio x y e normalizada, junto con los nuevos coeficientes determinados anteriormente, se introducen en la Ecuación [1] para determinar la separación entre los electrodos de ánodo y cátodo y cada una de las ubicaciones de orificio x e y. La Ecuación [1] de ajuste es una ecuación paraboloide no lineal de tres dimensiones. En algunas implementaciones, la Ecuación [1] se ejecuta usando un software SigmaPlot™ propiedad de Systal Software, Inc.

En algunas implementaciones, el área de cada orificio de la pluralidad de orificios 227 en cada una de las ubicaciones x e y se puede calcular como se muestra a continuación:

$$\varphi_{x,y} = f \times \frac{A_{nominal}}{S_{nominal_mínima}} \qquad [2]$$

en la que

$\varphi_{x,y}$ es el diámetro calculado en cada ubicación de orificio,

f es la separación entre los electrodos en cada ubicación de orificio calculada utilizando la Ecuación 1,
$A_{nominal}$ es el área nominal de orificio, y
$S_{nominal_mínima}$ es la separación nominal mínima de orificio.

En algunos ejemplos, el área nominal de orificio es de aproximadamente 1,08 mm^2 y la separación nominal mínima es de aproximadamente 7,45 mm^2. Los ejemplos para calcular el diámetro de orificio utilizan unidades mixtas, en las que use usan pulgadas para cada una de las ubicaciones de orificio x e y el área de ataque químico definida por X_2 e Y_2, mientras que se utilizan milímetros para calcular la separación entre los electrodos. La Ecuación [2] demuestra que el diámetro de orificio aumenta a medida que aumenta la separación entre los electrodos de ánodo y cátodo. El diámetro promedio de orificio calculado en cada ubicación de orificio utilizando la Ecuación 2 para cada uno de los electrodos bipolares 102, 102´ se calcula en forma de promedio. Las implementaciones incluyen la utilización del diámetro promedio de orificio para la pluralidad de orificios 227 formados en la jaula de cátodo 216 para cada una de la pluralidad de electrodos bipolares 102, 102´.

Las Figuras 10 y 11 ilustran los datos experimentales de separación promedio entre los perfiles de forma tridimensional de la placa 208´ de electrodo bipolar y la jaula de cátodo 216 con respecto al eje-x (Figura 10) y el eje-y (Figura 11). Los datos experimentales ilustran un promedio tomado a partir de veinte electrodos bipolares 102, 102´ del módulo de batería 1000. La placa de electrodo 208´ y la jaula de cátodo 216 se pliegan desde la posición plana cuando se cargan. En el ejemplo mostrado, la jaula de cátodo y la placa de electrodo están dispuestas de forma que la separación entre la jaula de cátodo y la placa de electrodo desde la posición plana sea de aproximadamente 10 mm con respecto al eje-z. La placa de electrodo tiene el delta más grande desde la posición plana de aproximadamente 1,566 mm a lo largo del eje-z en el centro directo (por ejemplo, aproximadamente 3,5 mm con respecto al eje-x) y la jaula de cátodo tiene el detal más grande desde la posición plana de aproximadamente 0,565 mm a lo largo del eje-x en el centro derecho (por ejemplo, aproximadamente 2,0 mm con respecto al eje-x). La separación promedio de electrodo desde el centro-izquierda hasta el centro-derecha de la pluralidad de electrodos bipolares es de aproximadamente 7,78 mm.

ii. Material de Carbono

El material de carbono 224 está en comunicación eléctrica con la superficie frontal 212, 212´ de la placa 208, 208´ de electrodo bipolar y está confinado por la jaula de cátodo 216, 216´, el separador 222 y la superficie frontal 212, 212´ de la placa de electrodo bipolar. Los materiales de carbono apropiados para las células electroquímicas de la presente invención pueden comprender cualquier material de carbono que pueda absorber reversiblemente especies de bromo acuosas (por ejemplo, bromo acuoso o bromuro acuoso) (colectivamente 702) y es de forma sustancial químicamente inerte en presencia del electrolito. En algunas realizaciones, el material de carbono comprende negros de carbono u otros carbonos de procesado en horno. Los materiales apropiados de negro de carbono incluyen, pero sin limitación, Cabot Vulcan® XC72R, Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD, y otras mezclas de negro mate de negros de carbono conductores de procesado en horno. En algunas realizaciones, el material de carbono también puede incluir otros componentes, que incluyen, sin limitación, un aglutinante de PTFE y agua desionizada. Por ejemplo, el material de carbono tiene un contenido de agua menor de un 50 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 0,01 % a aproximadamente un 30 % en peso) en peso del material de carbono. En algunas realizaciones, el material de carbono comprende PTFE (por ejemplo, de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso del material de carbono).

En algunas realizaciones, el material de carbono se moldea con un tamaño y forma tal que el material de carbono se pueda quedar anidado al menos parcialmente, por parte de la jaula de cátodo. En algunos ejemplos, el material de carbono puede estar en forma de uno o más bloques rectangulares. Por ejemplo, el material de carbono se conforma para dar lugar a uno o más bloques rectangulares finos que tienen esquinas redondeadas, de forma que las esquinas no perforen el separador cuando se ensambla el conjunto de cátodo. En algunas realizaciones, el material de carbono puede comprender un bloque sólido individual. En otras realizaciones, el material de carbono puede comprender de uno a cinco, de uno a tres, o de uno a dos bloques sólidos de negros de carbono.

iii. Separador

Los separadores 222 útiles en las células electroquímicas o pilas de baterías de la presente invención son capaces de formar una barrera porosa entre al menos la superficie reducida de la parte de bolsillo de la jaula de cátodo y el material de carbono. En algunas realizaciones, el separador está formado por una tela tejida o no tejida humectable. Y, en algunos ejemplos, la tela tejida o no tejida comprende una pluralidad de poros que tienen un tamaño para permitir el paso del electrolito a través de los mismos, al tiempo que restringen al menos parcialmente el paso de las partículas del material de carbono. En otras realizaciones, el separador está formado por una tela de carbono que incluye una tela de carbono tejida 100 % activado Zorflex® FM10 ACC que tiene una superficie específica extremadamente grande (por ejemplo, 1000-2000 m^2/g) y/o exhibe parámetros cinéticos y de reacción rápidos.

En algunas realizaciones, el separador 222 se interpone entre al menos una parte de la jaula de cátodo y el material de carbono. Y, en otras realizaciones, el separador sustancialmente envuelve el material de carbono de forma que el separador se interpone entre el material de carbono y sustancialmente la totalidad de la parte de bolsillo de la jaula de cátodo, y el separador se interpone entre al menos una parte del material de carbono y al menos una parte de la placa

de electrodo bipolar. Por ejemplo, el separador se interpone entre al menos una superficie reducida de la parte de bolsillo de la jaula de cátodo que posee un patrón de orificio (por ejemplo, una pluralidad de orificios 227) y el material de carbono.

2. Conjunto Terminal

Otro aspecto de la presente invención proporciona un conjunto terminal para una batería o célula electroquímica bipolar. En referencia a las Figuras 12-17, el conjunto terminal 104 de la presente invención comprende un miembro 310 conductor con forma de copa que comprende una pared terminal 312, una pared lateral 304 y un borde 306 que está separado de la pared terminal por la pared lateral. El terminal 308 de la célula electroquímica o pila de batería está conectado para comunicación eléctrica con la pared terminal 312 del miembro 310 conductor con forma de copa. En algunas realizaciones, el terminal 308 comprende latón (por ejemplo, el terminal es un tapón de latón que comunica eléctricamente o está en contacto con la pared terminal). En algunas realizaciones, la parte de la pared terminal 312 en contacto con el terminal 308 comprende cobre. En estas realizaciones, la pared terminal puede estar formada por titanio e incluir una placa de cobre operativa para entrar en contacto y conectar eléctricamente el terminal formado a partir de cobre con la pared terminal del miembro conductor con forma de copa.

El conjunto terminal comprende además una placa terminal 302 que tiene superficies interna y externa 318, 316, al menos sustancialmente coplanares con la pared terminal y unidas al borde en la superficie externa 316. La placa terminal 302 puede estar formada para comprender cualquier de las características presentes en la placa de electrodo bipolar, incluyendo sin limitación, un material de titanio que está revestido con un material de carburo de titanio, orificios pasantes, superficie interna rugosa o similares. El borde del miembro con forma de copa se une a la placa terminal 302 de manera que el borde esté aproximadamente centrada sobre la región 322 electroquímicamente activa de la placa terminal. En algunas realizaciones, la región 322 electroquímicamente activa corresponde a una región que se extiende entre las superficies interna y externa de la placa terminal en comunicación eléctrica o química con el electrodo bipolar adyacente durante los ciclos de carga y descarga de la célula electroquímica o la pila de batería. En estas realizaciones, la región electroquímicamente activa para la placa terminal asociada con el terminal de cátodo negativo de la batería corresponde a o está definido por un área encerrada por un conjunto de cátodo dispuesto en la superficie interna de la placa terminal (por ejemplo, placa terminal de cátodo). La región electroquímicamente activa para la placa terminal asociada al terminal de ánodo positivo de la batería puede corresponder a un área o su superficie interna que se opone a un conjunto de cátodo dispuesto sobre la superficie frontal de una placa adyacente de electrodo bipolar y forma una capa de metal de cinc tras la carga de la batería (conjunto de ánodo terminal). En algunas realizaciones, al menos una parte de la superficie interna (por ejemplo, al menos la región químicamente activa) de la placa terminal del conjunto de ánodo terminal es una superficie rugosa.

La Figura 14 proporciona una vista desde arriba de la placa terminal que muestra la región electroquímicamente activa de la placa terminal que comprende una primera área superficial 326 encerrada dentro de la elipse discontinua 306 correspondiente a la periferia externa del borde y una segunda área superficial 324 definida por la periferia externa del borde 306 y los bordes periféricos de la región 322 electroquímicamente activa. El miembro 310 conductor con forma de copa se retira por cuestiones de claridad de la Figura 14 de forma que se pueda apreciar el primer área superficial. De este modo, la primera área superficial queda encerrado por el borde cuando se une el miembro conductor con forma de copa a la superficie externa de la placa terminal. la primera 326 y segunda 324 áreas superficiales son sustancialmente iguales.

En algunas realizaciones, el borde es sustancialmente elíptico y se define por un eje principal A_{maj} y un eje secundario A_{min} perpendicular al eje principal, intersectando el eje principal y el eje secundario en un centro del borde y también el centro de la región electroquímicamente activa. Tal y como se usa en la presente memoria, el borde sustancialmente elíptico se refiere al borde que tiene una forma sustancialmente regular con esquinas radiales, curvas o redondeadas. En algunas realizaciones, el borde es sustancialmente rectangular. La Figura 15 proporciona una vista en corte transversal tomada a lo largo de la línea 15-15 de la Figura 13, que muestra una radio principal R_{maj} del borde que es sustancialmente igual a una primera distancia D1 que se extiende a lo largo del eje principal desde la periferia externa del borde hasta un borde periférico de la región electroquímicamente activa que es paralela al eje secundario; y la Figura 13 muestra un radio secundario R_{min} del borde que es sustancialmente igual a una segunda distancia D2 que se extiende a lo largo del eje secundario desde la periferia externa del borde hasta un borde periférico de la región electroquímicamente activa que es paralelo al eje principal.

En algunas realizaciones, el borde define una abertura de una región interior 330 definida por superficies interiores de la pared terminal y la pared lateral, y la superficie externa de la placa terminal que encierra la abertura de la región interior cuando se une al borde.

En algunas realizaciones, el borde está centrado dentro de la región electroquímicamente activa de la placa terminal. En algunas realizaciones, el borde es sustancialmente circular o sustancialmente elíptico.

En algunas realizaciones, la pared lateral es perpendicular o sustancialmente perpendicular a la pared terminal y el borde. En otras realizaciones, la pared lateral se extiende radialmente hacia afuera desde la pared terminal hasta el borde.

En algunas realizaciones, el borde es sustancialmente circular. Por ejemplo, La Figura 16 proporciona una vista en perspectiva desde arriba del conjunto terminal que comprende el miembro conductor con forma de copa que comprende la pared terminal, la pared lateral, y un borde 306´ sustancialmente circular que está separado de la pared terminal por la pared lateral. En estas realizaciones, el radio R1 del borde es sustancialmente igual a la distancia D3 entre los bordes periféricos de la región 322 electroquímicamente activa y la periferia externa del borde.

En referencia a la Figura 17, una vista en corte transversal tomada a lo largo de 17-17 de la Figura 13 muestra el conjunto terminal que comprende el miembro conductor con forma de copa, la placa terminal, un miembro 114 opcional de bastidor y un electrodo bipolar que está inmediatamente adyacente al conjunto terminal en el que el electrodo bipolar comprende un conjunto de cátodo 202 y una placa 208 de electrodo bipolar. En referencia a las Figuras 17 y 23, en algunas realizaciones, el miembro de bastidor 114 comprende un primer lado 614 y un segundo lado 616, el primer lado opuesto y que recibe la superficie interna 318 de la placa terminal 302 sobre el lado opuesto del miembro 312 conductor con forma de copa. En algunas de estas realizaciones, el segundo lado del bastidor se opone al conjunto de cátodo 202 del electrodo bipolar, y el electrodo bipolar comprende una placa 208 de electrodo bipolar que comprende una superficie frontal 212 fijada a un segundo lado 616 del bastidor; y un conjunto de cátodo 202 situado sobre la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar, estando el conjunto de cátodo interpuesto entre la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar y la superficie interna de la placa terminal. En algunas realizaciones, la región 322 electroquímicamente activa situada en la superficie interna de la placa terminal se opone al conjunto de cátodo situado sobre la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar e incluye un tamaño y forma que son sustancialmente los mismos que el tamaño y la forma del conjunto de cátodo. Comentado con mayor detalla anteriormente con referencia a las Figuras 3 y 4B, el conjunto de cátodo 202 comprende una jaula de cátodo 216, un separador 222 y un material de carbono 224, situado sobre la superficie frontal 212, 212´ de la placa de electrodo bipolar.

En algunas realizaciones, el conjunto terminal es una conjunto de cátodo terminal, en el que el conjunto de cátodo terminal comprende una placa terminal 302 que tiene una región electroquímicamente activa, un miembro conductor con forma de copa tal como cualesquiera miembros con forma de copa descritos en la presente memoria dispuestos sobre la superficie externa de la placa terminal y aproximadamente centrado en la región electroquímicamente activa, y un conjunto de cátodo tal como cualesquiera conjuntos de cátodo descritos en la presente memoria dispuestos sobre la superficie central de la placa terminal.

En algunas realizaciones, el conjunto terminal comprende un conjunto de ánodo terminal, en el que el conjunto de ánodo terminal comprende una placa terminal que tiene una región electroquímicamente activa, un miembro conductor con forma de copa tal como cualesquiera miembros con forma de copa descritos en la presente memoria dispuesto sobre la superficie externa de la placa terminal y aproximadamente centrado en la región electroquímicamente activa, y en el que el conjunto de ánodo terminal carece de un conjunto de cátodo.

En algunas realizaciones, el borde del miembro conductor con forma de copa está unido a la superficie externa de la placa terminal por medio de una soldadura o un adhesivo. En algunos casos, el adhesivo es eléctricamente conductor. Los ejemplos de adhesivos eléctricamente conductores incluyen adhesivos rellenos con grafito (por ejemplo, epoxi rellena con grafito, silicona rellena con grafito, elastómero relleno con grafito o cualquier combinación de los mismos), adhesivos rellenos con níquel (por ejemplo, epoxi rellena con níquel), adhesivos rellenos con plata (por ejemplo, epoxi rellena con plata), adhesivos rellenos con cobre(por ejemplo, epoxi rellena con cobre), y cualquier combinación de los mismos, o similares.

En algunas realizaciones, el miembro conductor con forma de copa está compuesto por al menos uno de aleación de cobre, revestimiento de cobre/titanio, aluminio y cerámicas eléctricamente conductoras. Por ejemplo, las superficies interiores de la pared terminal y la pared lateral comprenden cobre. En otros casos, las superficies interiores de la pared terminal y la pared lateral comprenden al menos uno de cobre, titanio y cerámicas eléctricamente conductoras.

En algunas realizaciones, al menos uno de los miembros conductores con forma de copa o la placa terminal comprende titanio. En algunas realizaciones, al menos uno de los miembros conductores con forma de copa o la placa terminal comprende un material de titanio revestido con un material de carburo de titanio.

En algunas realizaciones, el miembro conductor con forma de copa comprende un primer metal y la placa terminal comprende un segundo metal.

En algunas realizaciones, el borde comprende una pestaña 328 (Figura 15) que se extiende radialmente hacia afuera desde la pared lateral.

En referencia de nuevo a la Figura 15, las propiedades eléctricas de un conjunto terminal a modo de ejemplo para una célula electroquímica de haluro de cinc o pila de batería durante su operación (por ejemplo, carga y descarga) se generalizan de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$V_A \approx V_e \approx V_C \qquad \text{exp. 1}$$

$$V_D \approx V_B \quad \text{exp. 2}$$

$$V_F \approx V_G \quad \text{exp. 3}$$

$$\Delta V_{G-D} \approx \Delta V_{F-B} >> \Delta V_{H-G} \approx \Delta V_{F-H} \quad \text{exp. 4}$$

$$\Delta V_{G-D} \approx \Delta V_{F-B} >> \Delta V_{B-C} \approx \Delta V_{D-C} \quad \text{exp. 5}$$

B y D identifican dos puntos eléctricos de contacto entre el borde del miembro con forma de copa y la primera superficie de la placa terminal bipolar. H representa el centro de inversión de simetría para el miembro conductor con forma de copa, y C representa la superposición de H sobre la primera superficie de la placa terminal bipolar de forma que la línea CH que se extiende a lo largo del eje secundario A_{min} y que un C y H es normal con respecto a la primera superficie de la placa terminal. F y G identifican uniones en las que la pared terminal 312 y la pared lateral 304 se encuentran, y A y E identifican bordes periféricos opuestos de la región 322 electroquímicamente activa.

La carga en A, V_A, es aproximadamente igual a las cargas en E, V_E, y C, V_C. La carga en D, V_D, es aproximadamente igual a la carga en B, V_B. La carga en F, V_F, es aproximadamente igual a la carga en G, V_G. La diferencia de potencial eléctrico, o tensión de G a D, ΔV_{G-D}, es aproximadamente igual a la tensión de F a B, ΔV_{F-B}, la tensión de H a G, ΔV_{H-G} es aproximadamente igual a la tensión de F a H, ΔV_{F-H}, y ΔV_{G-D} y AV_{F-B} es sustancialmente mayor que ΔV_{H-G} y ΔV_{F-H}. Y, las tensiones ΔV_{G-D} y ΔV_{F-B} son sustancialmente mayores que las tensiones de B a C, ΔV_{B-C}, y de D a C, ΔV_{D-C}.

Debido a que las tensiones de G a D y de F a B, es decir, ΔV_{G-D} y ΔV_{F-B}, son sustancialmente mayores que la tensión de H a G y de F a H, es decir, ΔV_{H-G} y ΔV_{F-H}, la corriente descargada desde el terminal del conjunto terminal de la presente invención es sustancialmente más uniforme que la corriente de descarga desde una batería bipolar tradicional que tiene un terminal directamente unido a una placa terminal.

3. Electrolito de haluro de cinc

En las células electroquímicas y pilas de baterías de la presente invención, se interpone un electrolito acuoso, es decir, un electrolito de haluro de cinc entre la superficie interna de la placa terminal, el conjunto de cátodo, la superficie frontal del electrodo bipolar, y si está presente, las superficies interiores del bastidor. En estas realizaciones, se oxidan los aniones de bromuro en la superficie de la jaula de cátodo del conjunto de cátodo que está expuesto al electrolito, para dar lugar a bromo cuando la célula electroquímica o la pila de batería está en carga. Al contrario, durante la descarga, el bromo se reduce a aniones bromuro. La conversión entre bromo y aniones de bromuro 232 en la jaula de cátodo o en las proximidades de la misma del conjunto de cátodo se puede expresar como se muestra a continuación:

$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-.$$

La presente invención proporciona un electrolito acuoso que es útil en las pilas de batería o células electroquímicas de haluro de cinc recargables que fluyen o no fluyen (es decir, estáticas). En estas células y pilas de batería, el bromuro de cinc, cloruro de cinc o cualquier combinación de los dos, presente en el electrolito, actúan como material electroquímicamente activo.

Un aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una célula electroquímica de bromuro de cinc secundaria que comprende aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % de KBr; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso de KCl; y uno o más agentes de amonio cuaternario, en el que el electrolito comprende de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 12 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 6 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso) de bromuro de potasio (KBr). En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 8 % en peso a aproximadamente un 12 % en peso de bromuro de potasio (KBr).

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 12 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 6 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso) de cloruro de potasio (KCl). En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 8 % en peso a aproximadamente un 14 % en peso de cloruro potásico (KCl). En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 11 % en peso a aproximadamente un 14 % en peso de cloruro potásico (KCl).

En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 7,5 % en peso) de un glime. En algunos ejemplos, el glime comprende monoglime, diglime, triglime, tetraglime, pentaglime, hexaglime o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el glime comprende tetraglime. En otros ejemplos, el electrolito comprende de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de tetraglime.

En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 1 % en peso) de un éter. En algunas realizaciones, el éter es un éter corona, DME-PEG, éter dimetílico o cualquier combinación de los mismos. En una realización adicional, el éter es un éter corona.

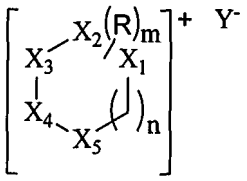
En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 2,5 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 2,25 % en peso) de éter dimetílico. En algunos ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (por ejemplo, un peso molecular promedio expresado en número M_n) de aproximadamente 350 uma a aproximadamente 3000 uma. En otros ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 1200 uma a aproximadamente 3000 uma. Y, en algunos ejemplos, el electrolito además comprende de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de DME-PEG, en el que DME-PEG tiene un peso molecular promedio (por ejemplo, un peso molecular promedio expresado en número M_n) de aproximadamente 1500 uma a aproximadamente 2500 uma (por ejemplo, aproximadamente 2000 uma).

En algunas realizaciones, el éter es un éter corona. Por ejemplo, el éter corona es 18-corona-6. Por ejemplo, el éter corona es 15-corona-5. Por ejemplo, el éter corona es 12-corona-4.

En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 1,0 % en peso de un alcohol, en el que el alcohol es sustancialmente miscible en agua. Por ejemplo, el alcohol comprende un alcohol C_{1-4}. En otros ejemplos, el alcohol comprende metanol, etanol, 1-propanol (es decir, n-propanol), 2-propanol (es decir, iso-propanol), 1-butanol (es decir, n-butanol), sec-butanol, iso-butanol, *terc*-butanol, 1-pentanol o cualquier combinación de los mismos. Y en algunos ejemplos, el electrolito además comprende de aproximadamente un 0,25 % en peso a aproximadamente un 0,75 % en peso de terc-butanol.

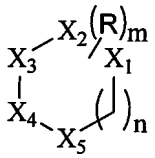
En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente un 0,25 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso) de un glicol C_{1-10}. En algunos ejemplos, el electrolito además comprende de aproximadamente un 0,25 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso) de un etilen glicol o un propilen glicol sustituido. En algunos ejemplos, el glicol comprende etilen glicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, neopentilglicol, hexalen glicol y cualquier combinación de los mismos. Y, en algunos ejemplos, el electrolito además comprende de aproximadamente un 0,25 % en peso a aproximadamente un 2,5 % en peso de neopentil glicol.

En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario es una sal de Fórmula I



Fórmula I

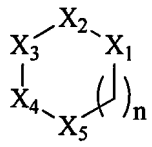
en la que



es saturada, parcialmente insaturada o completamente insaturada;
X_1, X_2, X_3, X_4 y X_5 están seleccionados independientemente entre carbono, oxígeno y nitrógeno, con la condición de que al menos uno de X_1, X_2, X_3, X_4 y X_5 sea nitrógeno;
cada R es, de forma independiente, hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heterocicloalquilo o heteroarilo, en la que R está independiente y opcionalmente sustituido con halo, -CN, $-NO_2$, $-OQ_2$, $-S(O)_zQ_2$, $-S(O)_zN(Q_2)_2$, $-N(Q_2)_2$, $-C(O)OQ_2$, $-C(O)Q_2$, $-C(O)N(Q_2)_2$, $-C(O)N(Q_2)(OQ_2)$, $-N(Q_2)C(O)Q_2$, $-N(Q_2)C(O)N(Q_2)_2$, $-N(Q_2)C(O)OQ_2$, $-N(Q_2)S(O)_zQ_2$ o heterocicloalquilo o alquilo opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q_3;
cada Q_2 es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heterocicloalquilo o heteroarilo, cada uno opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q_3;
cada Q_3 es independientemente halo, oxo, CN, NO_2, CF_3, OCF_3, OH, $-S(O)_z$(alquilo C_{1-6}), $-N$(alquilo C_{1-6})$_2$, $-COO$(alquilo C_{1-6}), $-C(O)$ (alquilo C_{1-6}), $-O$(alquilo C_{1-6}), o un alquilo C_{1-6} opcionalmente sustituido con 1-3

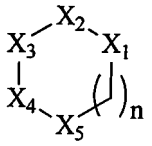
sustituyentes seleccionados entre halo, oxo, -CN, -NO_2, -CF_3, -OCF_3, -OH, -SH, -$S(O)_zH$, -NH_2, o -COOH; m es 0, 1, 2, 3, 4, o 5; n es 0, 1 o 2; e Y es un anión.

En una realización, uno o dos de X_1, X_2, X_3, X_4 y X_5 son nitrógeno y el resto son carbono. En una realización adicional, uno de X_1, X_2, X_3, X_4 y X_5 son nitrógeno y el resto son carbono. En otra realización adicional, dos de X_1, X_2, X_3, X_4 y X_5 son nitrógeno y el resto son carbono. En una realización adicional,

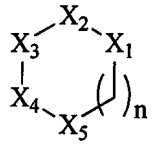


está seleccionado entre piridina, pirimidina, pirazina, piperazina, piperidina, morfolina, 1,3-oxazinano, 1,2-oxazinano, pirrolidina, pirrol, pirazol, imidazol, oxazol, isoxazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3,4-oxatriazol, 1,2,3,5-oxatriazol, 1,2,4,5-oxatriazol y tetrazol.

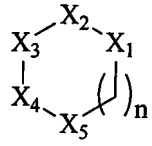
En una realización,



está seleccionado entre piridina, pirimidina, pirazina, piperazina, piperidina, morfolina, 1,3-oxazinano y 1,2-oxazinano. En una realización,

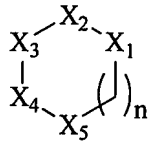


está seleccionado entre piridina, pirimidina y pirazina. En una realización adicional,

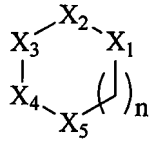


es piridina.

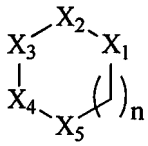
En una realización,



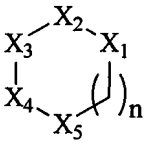
está seleccionado entre piperidina, morfolina, 1,3-oxazinano y 1,2-oxazinano. En una realización adicional,



está seleccionado entre piperidina y morfolina. En una realización,

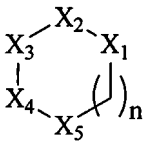


es piperidina. En una realización,

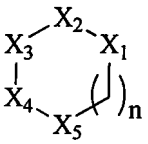


es morfolina.

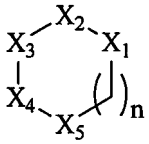
En una realización,



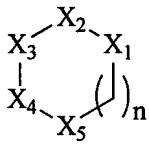
está seleccionado entre pirrolidina, pirrol, pirazol, imidazol, oxazol, isoxazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3,4-oxatriazol, 1,2,3,5-oxatriazol, 1,2,4,5-oxatriazol y tetrazol. En otra realización,



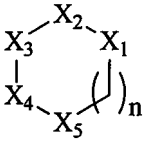
está seleccionado entre pirrol, pirazol e imidazol. En una realización,



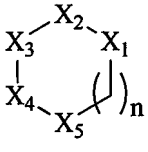
es pirrol. En una realización,



es pirazol. En una realización,



es imidazol. En una realización,



es pirrolidina.

En una realización, n es 1. En otra realización, n es 0.

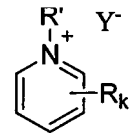
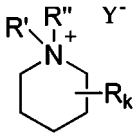
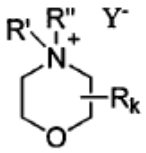
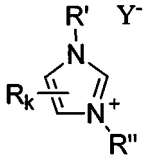
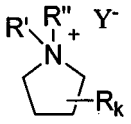
En una realización, cada R es independientemente alquilo o cicloalquilo, en la que R está independiente y opcionalmente sustituido con halo, -CN, $-NO_2$, $-OQ_2$, $-S(O)_zQ_2$, $-S(O)_zN(Q_2)_2$, $-N(Q_2)_2$, $-C(O)OQ_2$, $-C(O)Q_2$, $-C(O)N(Q_2)_2$, $-C(O)N(Q_2)(OQ_2)$, $-N(Q_2)C(O)Q_2$, $-N(Q_2)C(O)N(Q_2)_2$, $-N(Q_2)C(O)OQ_2$, $-N(Q_2)S(O)_zQ_2$ o heterocicloalquilo o alquilo opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q_3. En otra realización, cada R es independientemente alquilo o cicloalquilo, en la que R está independiente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, $-NO_2$, $-OQ_2$, $-N(Q_2)_2$, $-C(O)OQ_2$, $-C(O)Q_2$, o $-C(O)N(Q_2)_2$. En una realización adicional, cada R es alquilo, que está independiente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, $-NO_2$, $-OQ_2$, $-N(Q_2)_2$, $-C(O)OQ_2$, $-C(O)Q_2$, o $-C(O)N(Q_2)_2$. En una realización adicional, cada R es alquilo, que está independiente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, $-NO_2$, $-N(Q_2)_2$, o $-C(O)N(Q_2)_2$. Aún en otra realización, cada R es alquilo, que está independiente y opcionalmente sustituido con halo o heterocicloalquilo.

En otra realización, cada R es alquilo, que está sustituido con heterocicloalquilo. En una realización adicional, R es alquilo, que está sustituido con pirrolidina. En una realización adicional, R es propilo, que está sustituido con heterocicloalquilo. En una realización adicional, R es propilo, que está sustituido con pirrolidina.

En una realización, cada R es un alquilo no sustituido. En otra realización, R está seleccionado entre metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y cetilo. En una realización, R está seleccionado entre metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y cetilo. En una realización, R es metilo. En una realización, R es etilo. En una realización, R es propilo. En una realización, R es butilo. En una realización, R es pentilo. En una realización, R es hexilo. En una realización, R es heptilo. En una realización, R es octilo. En una realización, R es dodecilo. En una realización, R es nonilo. En una realización, R es decilo. En una realización, R es dodecilo. En una realización, R es cetilo.

En una realización, Y es un anión seleccionado entre fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, arsenato, fosfato, arsenito, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, sulfato, nitrato, hidrogenosulfato, nitrito, tiosulfato, sulfito, perclorato, yodato, clorato, bromato, clorito, hipoclorito, hipobromito, carbonato, cromato, hidrogenocarbonato (bicarbonato), dicromato, acetato, formiato, cianuro, amida, cianato, peróxido, tiocianato, oxalato, hidróxido y permanganato. En una realización adicional, Y es un anión monovalente seleccionado entre fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, dihidrogenofosfato, nitrato, perclorato, hipoclorito, hidrogenocarbonato (bicarbonato), acetato, formiato, cianuro e hidróxido. En otra realización adicional, Y es un anión bivalente seleccionado entre hidrogenofosfato, sulfato y carbonato. En una realización adicional, Y está seleccionado entre fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro. En una realización, Y es cloruro. En una realización, Y es bromuro. En una realización, Y es yoduro.

En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario es una sal de Fórmula Ia, Fórmula Ib, Fórmula Ic, Fórmula Id o Fórmula Ie

 **Fórmula Ia**	 **Fórmula Ib**	 **Fórmula Ic**
 **Fórmula Id**	 **Fórmula Ie**	

en la que

cada R, R' y R" es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heterocicloalquilo o heteroarilo, en la que cada R, R' y R" está independiente y opcionalmente sustituida con halo, -CN, $-NO_2$, $-OQ_2$, $-S(O)_zQ_2$, $-S(O)_zN(Q_2)_2$, $-N(Q_2)_2$, $-C(O)OQ_2$, $-C(O)Q_2$, $-C(O)N(Q_2)_2$, $-C(O)N(Q_2)(OQ_2)$, $-N(Q_2)C(O)Q_2$, $-N(Q_2)C(O)N(Q_2)_2$, $-N(Q_2)C(O)OQ_2$, $-N(Q_2)S(O)_zQ_2$ o heterocicloalquilo o alquilo opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q_3;

cada Q_2 es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heterocicloalquilo o heteroarilo, cada uno opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q_3;
cada Q_3 es independientemente halo, oxo, CN, NO_2, CF_3, OCF_3, OH, además comprende $-S(O)_z$(alquilo C_{1-6}),-N(alquilo C_{1-6})$_2$, -COO(alquilo C_{1-6}), -C(O) (alquilo C_{1-6}), además comprende -O(alquilo C_{1-6}), o un alquilo C_{1-6} opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados entre halo, oxo, -CN, $-NO_2$, $-CF_3$, $-OCF_3$, -OH, -SH, $-S(O)_zH$, $-NH_2$, o -COOH;
k es 0, 1 o 2; e
Y es un anión.

En algunas realizaciones de las Fórmulas Ia-Ie, cada R, R' y R" es independientemente alquilo o cicloalquilo, en la que cada R, R' y R" está independiente y opcionalmente sustituida con halo, -CN, $-NO_2$, $-OQ_2$, $-S(O)_zQ_2$, $-S(O)_zN(Q_2)_2$, $-N(Q_2)_2$, $-C(O)OQ_2$, $-C(O)Q_2$, $-C(O)N(Q_2)_2$, $-C(O)N(Q_2)(OQ_2)$, $-N(Q_2)C(O)Q_2$, $-N(Q_2)C(O)N(Q_2)_2$, $-N(Q_2)C(O)OQ_2$, $-N(Q_2)S(O)_zQ_2$ o heterocicloalquilo o alquilo opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q_3. En otra realización, cada R, R' y R" es independientemente alquilo o cicloalquilo, en la que cada R, R' y R" está independiente y opcionalmente sustituida con halo, heterocicloalquilo, -CN, $-NO_2$, $-OQ_2$, $-N(Q_2)_2$, $-C(O)OQ_2$, $-C(O)Q_2$, o $-C(O)N(Q_2)_2$. En una realización adicional, cada R, R' y R" es independientemente alquilo, que está independiente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, $-NO_2$, $-OQ_2$, $-N(Q_2)_2$, $-C(O)OQ_2$, $-C(O)Q_2$, o $-C(O)N(Q_2)_2$. En una realización adicional, cada R, R' y R" es independientemente alquilo, que está independiente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, $-NO_2$, $-N(Q_2)_2$, o $-C(O)N(Q_2)_2$.

En una realización, cada R, R' y R" es independientemente alquilo sustituido. En otra realización, cada R, R' y R" está seleccionado independientemente entre metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y cetilo. En una realización, cada R, R' y R" está seleccionado independientemente entre metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y cetilo.

En algunas realizaciones de las Fórmulas Ia-Ie, Y está seleccionado entre fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, arsenato, fosfato, arsenito, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, sulfato, nitrato, hidrogenosulfato, nitrito, tiosulfato, sulfito, perclorato, yodato, clorato, bromato, clorito, hipoclorito, hipobromito, carbonato, cromato, hidrogenocarbonato (bicarbonato), dicromato, acetato, formiato, cianuro, amida, cianato, peróxido, tiocianato, oxalato, hidróxido y permanganato. En una realización adicional, Y es un anión monovalente seleccionado entre fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, dihidrogenofosfato, nitrato, perclorato, hipoclorito, hidrogenocarbonato (bicarbonato), acetato, formiato, cianuro e hidróxido. En otra realización adicional, Y está seleccionado entre un anión bivalente seleccionado entre hidrogenofosfato, sulfato y carbonato. En una realización adicional, Y está seleccionado entre fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro. En una realización, Y es cloruro. En una realización, Y es bromuro. En una realización, Y es yoduro.

En algunas realizaciones de las Fórmulas Ia-Ie, k es 0 o 1. En una realización adicional, k es 0. En otra realización adicional, k es 1.

En algunas realizaciones de las Fórmulas Ia, cada R y R está seleccionado independientemente entre metilo, etilo, butilo y hexilo. En una realización adicional, k es 1; R' está seleccionado entre etilo, butilo y hexilo; y R es metilo. En otra realización adicional, k es 0 y R´ está seleccionado entre etilo, butilo y hexilo.

En una realización, la sal de Fórmula Ia está seleccionada entre bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-4-metilpiridinio y bromuro de 1-hexilpiridinio.

En algunas realizaciones de las Fórmulas Ib, cada R, R' y R" está seleccionado independientemente entre metilo y propilo.

En una realización, la sal de Fórmula Ib es bromuro de 1-metil-1-propilpiperidinio.

En algunas realizaciones de Fórmula Ic, cada R, R' y R" está seleccionado independientemente entre metilo, etilo y butilo. En una realización adicional, k es 0.

En una realización, la sal de Fórmula Ic está seleccionada entre bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio y bromuro de N-metil-N-butilmorfolinio.

En algunas realizaciones de Fórmula Id, cada R, R' y R" está seleccionado independientemente entre metilo, etilo, butilo, hexilo, octilo y decilo. En una realización adicional, k es 1 y R es metilo.

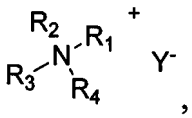
En una realización, la sal de Fórmula Id está seleccionada entre bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-decil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio y bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio.

En algunas realizaciones de Fórmula Ie, cada R, R' y R" está seleccionado independientemente entre metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo. En otra realización, k es 0 y cada R´ y R" es independientemente un alquilo, que está opcionalmente sustituido por un heterocicloalquilo o halo. En una realización adicional, k es 0 y cada R´ y R" está

independientemente seleccionado entre metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, 2-cloroetilo o 3-(N-metilpirrolidinio)propilo.

En una realización, la sal de Fórmula Ie está seleccionada entre bromuro de N-metil-N-etilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-propilpirrolidinio, bromuro de N-propil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-(2-cloroetil)pirrolidinio, bromuro de N-metil-N-hexilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-butil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-propilpirrolidinio, dibromuro de trimetilen-bis(N-metilpirrolidinio) y bromuro de N-propil-N-pentilpirrolidinio.

En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende un agente que tiene la fórmula química



en la que R_1, R_2, R_3 y R_4 son cada uno independientemente hidrógeno o un agrupo alquilo, e Y es un anión como se define en la presente memoria. En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende haluros de amonio (por ejemplo, NH_4Br, NH_4Cl o cualquier combinación de los mismos); haluros de tetra-alquilamonio (por ejemplo, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, combinaciones de los mismos o similares); haluros de amonio heterocíclicos (por ejemplo, haluro de N-metil-N-etilpirrolidinio, haluro de N-etil-N-metilpirrolidinio, combinaciones de los mismos o similares); o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende un agente de amonio cuaternario seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro de amonio, bromuro de amonio, bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio, bromuro de N-etil-N-metilmorfolinio, bromuro de N-metil-N-butilmorfolinio, bromuro de N-metil-N-etilpirrolidinio, bromuro de N,N,N-trietil-N-propilamonio, bromuro de N-etil-N-propilpirrolidinio, bromuro de N-propil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-(2-cloroetil)pirrolidinio, bromuro de N-metil-N-hexilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-butilpirrolidinio, dibromuro de trimetilen-bis(N-metilpirrolidinio), bromuro de N-butil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-propilpirrolidinio, bromuro de N-propil-N-pentilpirrolidinio y cualquier combinación de los mismos. En algunos ejemplos, el electrolito comprende de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario. En algunos ejemplos, el electrolito comprende de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 7 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario. Y, en algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio. En otros ejemplos, el electrolito comprende de aproximadamente un 0,25 % en peso a aproximadamente un 1,25 % en peso de bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio. Y, en algunos ejemplos, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de bromuro de tetraetilamonio.

En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende un agente de amonio cuaternario seleccionado entre el grupo que consiste en agente de formación de complejos de bromuro de amonio, agente de formación de complejos de bromuro de imidazolio, agente de formación de complejos de bromuro de pirrolidinio, agente de formación de complejos de bromuro de piridinio, agente de formación de complejos de bromuro de fosfonio y agente de formación de complejos de bromuro de morfolinio.

En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende un agente de amonio cuaternario seleccionado entre el grupo que consiste en bromuro de tetraetilamonio (TEA), bromuro de N-etil-N-metilmorfolinio (MEM), bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de l-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio, bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-metil-1-propilpiperdinio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-decil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-4-metilpiridinio, bromuro de 1-hexilpiridinio, bromuro de tetraetilfosfonio, bromuro de 1-metil-1-propilpirrolidinio, bromuro de hexiltrimetilamonio y bromuro de cetiletilamonio.

En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metil piridinio o bromuro de 1-butil-1-metil pirrolidinio. Por ejemplo, el electrolito además comprende de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 1,5 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso) de bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metil piridinio, bromuro de 1-etil-1-metil morfolinio o bromuro de 1-butil-1-metil pirrolidinio.

En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de cetiltrietilamonio (CTAB). Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente un 0,01 % en peso a aproximadamente un 1 %

en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 0,5 % en peso) de bromuro de cetiltrietilamonio (CTAB).

En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el electrolito además comprende de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 6 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 1,5 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso) de bromuro de tetraetilamonio. Por ejemplo, el electrolito además comprende de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 1,5 % en peso a aproximadamente un 3,5 % en peso) de bromuro de trimetilpropilamonio.

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que los agentes de amonio cuaternario mejoran la electroquímica creando un efecto de flotación con los complejos de bromo formados con los agentes de amonio cuaternario. A medida que los iones bromuro del electrolito experimentan seudo-polimerización, se vuelven más pesados y se hunden hasta la parte inferior del volumen de electrolito, reduciendo los parámetros cinéticos de la célula. Los agentes de amonio cuaternario que crean el efecto de flotación contribuyen a mitigar esta cuestión, moviendo los iones bromuro seudo-polimerizados fuera de la parte inferior del volumen del electrolito, y aumentando los parámetros cinéticos de la célula.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende además menos de un 1 % en peso de uno o más aditivos seleccionados entre Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn, Fe o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el electrolito comprende menos de un 1 % en peso de Sn e In.

En algunas realizaciones, el además comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso de agua. En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente un 35 % en peso a aproximadamente un 45 % en peso de agua. En algunos ejemplos, el agua se desmineraliza hasta que su resistencia sea mayor que aproximadamente 8 MΩ-cm (por ejemplo, aproximadamente 10 MΩ-cm o más o mayor que aproximadamente 10 MΩ-cm).

En algunas realizaciones, el electrolito además comprende HBr suficiente para conferir al electrolito un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 (de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5).

En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 0,3 % en peso a aproximadamente un 1 % en peso) de ácido acético. En realizaciones alternativas, el electrolito comprende de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso de ácido acético, acetato sódico, acetato de potasio o cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 8 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso) de ácido cítrico monohidratado. En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 8 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso) de dihidrogeno citrato de potasio monohidratado.

En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 8 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso) de ácido oxálico. En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 8 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso) de ácido oxálico.

En algunas realizaciones el electrolito además comprende un aditivo estable. Por ejemplo, el aditivo estable es ácido acético, acetato sódico, ácido oxálico, oxalato de sodio, ácido cítrico, citrato potásico, 18-corona-6, diciandiamida, ácido succínico, metano sulfonato de sodio, propionato de sodio, malonato de sodio, hexanoato de sodio, hexafluoroaluminato de sodio, ácido sebácico, trifluorometanosulfonato de potasio, acetonitrilo, propionitrilo, ionómero de acquivion, butirato de sodio, melamina, ácido sebácico, 2,2-bipiridina, ácido dodecanodioico, tricloroacetato de sodio, ácido dodecanoico, dodecanoato de sodio, 15-corona-5 o ácido tricloroacético. En algunas realizaciones los aditivos mejoran la electroquímica. En otras realizaciones los aditivos no modifican la electroquímica.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una célula electroquímica de haluro de cinc secundaria que comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$, $ZnCl_2$ o cualquier combinación de los mismos; de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 12 % de KBr; de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 12 % en peso de KCl; de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de glime; y de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una célula electroquímica de haluro de cinc secundaria que comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de

$ZnBr_2$; de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 12 % de KBr; de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 12 % en peso de KCl; de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de glime; y de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una célula electroquímica de haluro de cinc secundaria que comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$ y de aproximadamente un 0,01 % en peso a aproximadamente un 0,9 % en peso de uno o más aditivos seleccionados entre Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn, Fe o cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % de KBr; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso de ácido acético; de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso de éter corona.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % de KBr; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso de ácido acético; de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso de un éter corona; y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % de KBr; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso de ácido acético; de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso de un éter corona; y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trimetilpropilamonio.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % de KBr; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso de ácido acético; de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso de un éter corona; y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de metiletilpiridinio y bromuro de cetiletilamonio. En una realización adicional, el bromuro de metiletilpiridinio es bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio. En una realización adicional, el bromuro de metiletilpiridinio es bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % de KBr; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso de ácido acético; de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso de un éter corona; y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trietilpropilamonio, bromuro de metiletilpiridinio y bromuro de cetiletilamonio. En una realización adicional, el bromuro de metiletilpiridinio es bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % de KBr; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso de ácido acético; de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso de un éter corona; y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trietilpropilamonio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio y bromuro de cetiltrietilamonio.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % de KBr; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso de ácido acético; de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso de un éter corona; y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario

comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio y bromuro de cetiltrietilamonio.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % de KBr; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso de ácido acético; de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso de un éter corona; y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de 1-etil-1-metilmorfolinio y bromuro de cetiltrietilamonio.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % de KBr; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso de ácido acético; de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso de un éter corona; y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio y bromuro de cetiltrietilamonio.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % de KBr; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de metiletilpiridinio y bromuro de cetiletilamonio.

En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % de KBr; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio y bromuro de cetiltrietilamonio.

Métodos de Preparación de un Electrolito

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método de preparación de un electrolito para su uso en una célula electroquímica de haluro de cinc secundaria que comprende mezclar $ZnBr_2$, KBr, KCl; agua y uno o más agentes de amonio cuaternario para generar una mezcla, en el que el electrolito comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 12 % de KBr; de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 12 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; y de aproximadamente un 25 % en peso a aproximadamente un 45 % en peso de agua.

De manera alternativa, la mezcla comprende de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de $ZnBr_2$; de aproximadamente un 8 % en peso a aproximadamente un 12 % de KBr; de aproximadamente un 8 % en peso a aproximadamente un 14 % en peso de KCl; y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; y de aproximadamente un 25 % en peso a aproximadamente un 45 % en peso de agua.

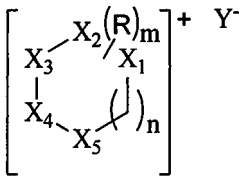
En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente un 32 % en peso a aproximadamente un 36 % en peso de $ZnBr_2$.

En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 12 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 6 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso) de bromuro de potasio (KBr). En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente un 8 % en peso a aproximadamente un 12 % en peso de bromuro de potasio (KBr).

En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 12 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 6 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso) de cloruro potásico (KCl). En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente un 8 % en peso a aproximadamente un 14 % en peso de cloruro potásico (KCl). En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente un 11 % en peso a aproximadamente un 14 % en peso de cloruro potásico (KCl).

En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente un 27 % en peso a aproximadamente un 43 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso o de aproximadamente un 35 % en peso a aproximadamente un 41 % en peso) de agua.

En algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario es una sal de Fórmula I



Fórmula I

tal como se describe en la presente memoria.

En algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende un agente de amonio cuaternario seleccionado entre el grupo que consiste en un haluro de amonio (por ejemplo, NH_4Br, NH_4Cl o cualquier combinación de los mismos); un haluro de tetraalquilamonio (por ejemplo, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, combinaciones de los mismos o similares); haluros de amonio heterocíclicos (por ejemplo, haluro de N-metil-N-etilpirrolidinio, haluro de N-etil-N-metilpirrolidinio, combinaciones de los mismos o similares); o cualquier combinación de los mismos. En otras implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende un agente de amonio cuaternario seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro de amonio, bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio, bromuro de N-etil-N-metilmorfolinio, bromuro de N-metil-N-butilmorfolinio, bromuro de N-metil-N-etilpirrolidinio, bromuro de N,N,N-trietil-N-propilamonio, bromuro de N-etil-N-propilpirrolidinio, bromuro de N-propil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-(2-cloroetil)pirrolidinio, bromuro de N-metil-N-hexilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-butilpirrolidinio, dibromuro de trimetilen-bis(N-metilpirrolidinio), bromuro de N-butil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-propilpirrolidinio, bromuro de N-propil-N-pentilpirrolidinio y cualquier combinación de los mismos. En algunos ejemplos, la mezcla comprende de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario. Y, en algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio. En otros ejemplos, la mezcla comprende de aproximadamente un 0,25 % en peso a aproximadamente un 1,25 % en peso de bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio. Y, en algunos ejemplos, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de bromuro de tetraetilamonio.

En algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende un agente de amonio cuaternario seleccionado entre el grupo que consiste en agente de formación de complejos de bromuro de amonio, agente de formación de complejos de bromuro de imidazolio, agente de formación de complejos de bromuro de pirrolidinio, agente de formación de complejos de bromuro de piridinio, agente de formación de complejos de bromuro de fosfonio y agente de formación de complejos de bromuro de morfolinio.

En algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende un agente de amonio cuaternario seleccionado entre el grupo que consiste en bromuro de tetraetilamonio (TEA), bromuro de N-etil-N-metilmorfolinio (MEM), bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio, bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-metil-1-propilpiperdinio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-decil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-4-metilpiridinio, bromuro de 1-hexilpiridinio, bromuro de tetraetilfosfonio, bromuro de 1-metil-1-propilpirrolidinio, bromuro de hexiltrimetilamonio y bromuro de cetiletilamonio. Por ejemplo, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metil piridinio o bromuro de 1-butil-1-metil pirrolidinio. Por ejemplo, el electrolito además comprende de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 1,5 % en peso a aproximadamente un 3 % en peso) de bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metil piridinio o bromuro de 1-butil-1-metil pirrolidinio.

En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de cetiltrietilamonio (CTAB). Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 1 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 0,5 % en peso) de bromuro de cetiltrietilamonio (CTAB).

En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el electrolito además comprende de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 1,5 % en peso a aproximadamente un 3,5 % en peso) de bromuro de tetraetilamonio. Por ejemplo, el electrolito además

comprende de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 1,5 % en peso a aproximadamente un 3,5 % en peso) de bromuro de trimetilpropilamonio.

Adicionalmente, algunas implementaciones comprenden mezclar un glime con $ZnBr_2$ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario y agua), en el que el electrolito comprende de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 7,5 % en peso) de un glime. En algunos ejemplos, el glime comprende monoglime, diglime, triglime, tetraglime o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el glime comprende tetraglime. En otros ejemplos, la mezcla comprende de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de tetraglime.

Adicionalmente, algunas implementaciones comprenden mezclar DME-PEG con $ZnBr_2$ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua y/o glime) para generar la mezcla, en el que el electrolito comprende de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 2,5 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 2,25 % en peso) de mPEG. En algunos ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (por ejemplo, un peso molecular promedio expresado en número M_n) de aproximadamente 350 uma a aproximadamente 3000 uma. En otros ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (por ejemplo, un peso molecular promedio expresado en número M_n) de aproximadamente 1200 uma a aproximadamente 3000 uma. Y, en algunos ejemplos, la mezcla además comprende de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de DME-PEG, en el que DME-PEG tiene un peso molecular promedio (por ejemplo, un peso molecular promedio expresado en número M_n) de aproximadamente 1500 uma a aproximadamente 2500 uma (por ejemplo, aproximadamente 2000 uma).

Adicionalmente, algunas implementaciones comprenden mezclar un éter corona con $ZnBr_2$ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc.) para generar la mezcla, en el que la mezcla comprende de aproximadamente un 0,05 % a aproximadamente un 4 % en peso de éter corona. En algunos ejemplos el éter corona es 18-corona-6 o 15-corona-5. En algunos ejemplos la mezcla comprende de aproximadamente un 0,1 % en peso aproximadamente un 1 % en peso de éter corona.

Adicionalmente, algunas implementaciones comprenden mezclar un alcohol que es sustancialmente miscible en agua con $ZnBr_2$ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, glime y/o DME-PEG) para generar la mezcla, en el que la mezcla comprende de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 1,0 % en peso del alcohol. Por ejemplo, el alcohol comprende un alcohol C_{1-4}. En otros ejemplos, el alcohol comprende metanol, etanol, 1-propanol, iso-propanol, 1-butanol, sec-butanol, iso-butanol, *terc*-butanol o cualquier combinación de los mismos. Y en algunos ejemplos, la mezcla además comprende de aproximadamente un 0,25 % en peso a aproximadamente un 0,75 % en peso de terc-butanol.

Adicionalmente, algunas implementaciones comprenden mezclar un glicol C_{1-10} con $ZnBr_2$ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, glime, DME-PEG y/o un alcohol) para generar la mezcla, en las que la mezcla comprende de aproximadamente un 0,25 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 4 % en peso) del glicol C_{1-10}. En algunos ejemplos, el glicol comprende etilen glicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, neopentilglicol, hexalen glicol y cualquier combinación de los mismos. Y, en algunos ejemplos, la mezcla además comprende de aproximadamente un 0,25 % en peso a aproximadamente un 2,5 % en peso de neopentil glicol.

Adicionalmente, algunas implementaciones comprenden mezclar uno o más aditivos seleccionados entre Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn o Fe con $ZnBr_2$ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, glime, DME-PEG, alcohol y/o glicol C_{1-10}), en los que la mezcla comprende menos que un 1 % en peso de uno o más aditivos seleccionados entre Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn o Fe. Por ejemplo, la mezcla comprende menos que un 1 % en peso de Sn e In.

Adicionalmente, algunas implementaciones comprenden añadir una cantidad suficiente de HBr a la mezcla para conferir un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 (de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5).

Adicionalmente, algunas implementaciones comprenden mezclar ácido acético con $ZnBr_2$ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc.) para generar la mezcla, en las que la mezcla comprende de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 0,3 % en peso a aproximadamente un 1 % en peso) de ácido acético.

Adicionalmente, algunas implementaciones comprenden mezclar ácido cítrico monohidratado con $ZnBr_2$ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc.) para generar la mezcla, en las que la mezcla comprende de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 8 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso) de ácido cítrico monohidratado.

Adicionalmente, algunas implementaciones comprenden mezclar dihidrógeno citrato de potasio monohidratado con $ZnBr_2$ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc.) para generar la mezcla, en las que la mezcla comprende de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 8 % en peso (por

ejemplo, de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso) de dihidrogeno citrato de potasio monohidratado.

En algunas implementaciones, el $ZnBr_2$, KBr, KCl, agua y uno o más agentes de amonio cuaternario se mezclan a una temperatura de aproximadamente 15 ºC a aproximadamente 30 ºC (por ejemplo, temperatura ambiente).

En algunas implementaciones, el $ZnBr_2$, KBr, KCl; agua y uno o más agentes de amonio cuaternarios se mezclan con agitación (por ejemplo, la mezcla se agita).

En algunas implementaciones, las mezclas descritas en la presente memoria se filtran de manera opcional. En algunas implementaciones, las mezclas descritas en la presente memoria se filtran. En algunas implementaciones, las mezclas descritas en la presente memoria no se filtran.

B. Pilas de Baterías

En referencia a las Figuras 18-20, otro aspecto de la presente invención proporciona un pila de batería que comprende una pluralidad de electrodos bipolares al menos parcialmente dispuestos en un electrolito de haluro de cinc e interpuestos entre un conjunto terminal de cátodo y un conjunto terminal de ánodo. El conjunto terminal de cátodo, el conjunto terminal de ánodo, el electrolito de haluro de cinc y los electrodos bipolares incluyen cualesquiera realizaciones descritas en la presente memoria.

1. Miembros de Bastidor

En algunas realizaciones, la pila de batería o célula electroquímica de la presente invención comprende un miembro de bastidor 114 que se interpone entre dos electrodos bipolares adyacentes o se interpone entre un electrodo bipolar y un conjunto terminal (por ejemplo, un conjunto terminal de ánodo o un conjunto terminal de cátodo).

En una realización, que se ilustra en la Figura 23, el miembro de bastidor tiene un borde 604 periférico externo y un borde 608 periférico interno que define una región 606 interior abierta. El borde 608 periférico interno define una región interior abierta de forma que el conjunto de cátodo del electrodo bipolar esté inmediatamente adyacente a una superficie interna de una placa terminal o a la superficie trasera de una placa de electrodo bipolar adyacente sin interferencia u obstrucción desde el miembro de bastidor. De este modo, la región interior abierta es al menos tan grande como el área electroquímicamente activa de una placa terminal y al menos tan grande como una superficie reducida de la parte de bolsillo de una jaula de cátodo de un conjunto de cátodo. En algunas realizaciones, el miembro de bastidor está configurado de forma que la región interior abierta esté aproximadamente centrada alrededor del centro de una región electroquímicamente activa de una placa terminal albergada por el miembro de bastidor y/o el centro de un conjunto de cátodo dispuesto sobre una placa de electrodo bipolar de un electrodo bipolar. En algunas realizaciones, la periferia externa del miembro de bastidor define la superficie externa de una pila de batería o célula electroquímica.

En algunas realizaciones, el miembro de bastidor incluye un primer lado 614 que se opone y retiene la primera placa de electrodo bipolar o placa terminal y un segundo lado 616 dispuesto sobre el lado opuesto del miembro de bastidor de forma que el primer lado que se opone y retiene la segunda placa de electrodo bipolar. Las placas de electrodo primera y segunda y la(s) placa(s) terminal(es) puede(n) estar configurada(s) para tener sustancialmente el mismo tamaño y forma.

En algunas realizaciones, cada lado del miembro de bastidor incluye una ranura sellante 612 que se extiende alrededor del borde periférico interno. En algunos ejemplos, cada ranura sellante tiene un tamaño y forma para conformar el contorno del borde periférico de la correspondiente placa de electrodo bipolar o placa terminal retenida por el miembro de bastidor. Y, en algunas realizaciones, cada ranura sellante está configurada para recibir un sellado 116 (Figura 21) (por ejemplo, una junta o anillo-o) ubicado en la misma que forma un sellado sustancialmente libre de fugas cuando el sellado se comprime entre la correspondiente placa de electrodo o placa terminal y el miembro de bastidor cuando se ensambla la célula electroquímica o pila de batería para proporcionar una interfaz sellante entre la placa de electrodo o placa terminal y el miembro de bastidor. El sellado coopera para retener el electrolito entre las placas de electrodo opuestas y el miembro de bastidor, o entre una placa de electrodo, una placa terminal y un miembro de bastidor.

En algunas realizaciones, el miembro de bastidor tiene una más barreras de contención 610 que sobresalen en el la región interior abierta y restringen el movimiento de la placa de compresión 105 o placa de electrodo cuando se ensambla la batería. En otras realizaciones, una o más barreras de retención se pueden extender a la región interior desde el borde periférico interno. En algunos ejemplos, las barreras de contención son operativas para poner en contacto una superficie sustancialmente plana de la jaula de cátodo (por ejemplo, la parte de bolsillo de la jaula de cátodo) que sobresale hacia afuera desde la superficie frontal de la placa de electrodo en una dirección hacia el miembro de bastidor. La barrera de contención puede reducir o evitar el plegado y la deformación de la jaula de cátodo desde la posición plana durante la carga del módulo de batería. Las barreras de contención pueden incluir aberturas o cortes para reducir el peso total del miembro de bastidor.

Cada miembro de bastidor puede estar formado a partir de fibras de polipropileno de retardante de llama. Cada miembro de bastidor puede albergar dos placas de electrodo adyacentes o una placa de electrodo y una placa terminal. Y, una de las placas de electrodo puede incluir una superficie unida a un conjunto de cátodo que tiene un material de carbono y un separador dispuesto en una configuración en forma de capas y una jaula de cátodo que encierra el material de carbono y el separador. Cada bastidor también puede albergar una disolución acuosa de electrolito (por ejemplo, electrolito de haluro de cinc o electrolito de bromuro de cinc). Como se ilustra en la Figura 19, opcionalmente el miembro de bastidor dispuesto en posición adyacente a la placa de compresión puede incluir una o más válvulas de liberación de presión para eliminar la presión en exceso desde el interior de la célula electroquímica o pila de batería. En algunas realizaciones, la válvula de liberación de presión incluye un vehículo moldeado configurado para extenderse a través del bastidor y un paraguas de liberación de presión.

2. Placas de Compresión

En algunas realizaciones, la célula electroquímica o pila de batería comprende un par de placas de compresión 105, 105a, 105b ubicadas en los extremos de la célula electroquímica o pila de batería. En algunas realizaciones, cada placa de compresión incluye una superficie exterior 512 y una superficie interior 504 dispuesta sobre un lado opuesto de la placa de compresión con respecto a la superficie exterior y en oposición al miembro de bastidor adyacente. La Figura 22 muestra la superficie exterior de la placa de compresión asociada al terminal de ánodo positivo (+) de la célula electroquímica o pila de batería y la superficie interior de la placa de compresión asociada al cátodo negativo (-) de la célula electroquímica o pila de batería. En algunas realizaciones, las placas de compresión están formadas por aluminio 6061-T6 y pueden estar fabricadas por medio de estampación. En otras realizaciones, las placas de compresión están formadas por acero inoxidable y pueden estar fabricadas por medio de maquinizado.

En algunas realizaciones, un orificio terminal 502a, 502b se extiende a través de cada placa de compresión para exponer un terminal correspondiente para la conexión eléctrica con una cable de conexión/alimentación. En algunas realizaciones, las placas de compresión tienen orificios pasantes formados a través de las placas de compresión que están operativos para albergar uno o más tornillos o varillas de unión 120. Por ejemplo, una primera hilera de los cuatro (4) orificios pasantes puede estar separada (por ejemplo, separada de manera uniforme) a lo largo del borde superior de cada placa de compresión y una segunda hilera de cuatro (4) orificios pasantes pueden estar separada (por ejemplo, separada de manera uniforme) a lo largo del borde inferior de cada placa de compresión.

La superficie externa de cada placa de compresión puede incluir cortes 508 para reducir el peso de las placas de compresión y para definir miembros de refuerzo que reducen la concentración de tensión cuando la placa de compresión entra en contacto con los miembros de bastidor terminal adyacente. Además, los cortes pueden disipar el calor generado por la célula electroquímica o pila de batería. La superficie exterior y los cortes pueden definir uno o más canales 510 operativos para albergar y dirigir los cables de conexión/alimentación que conectan eléctricamente con los terminales expuestos y/o un arnés de cable para el módulo de batería ensamblado. Y, en algunas realizaciones, cada superficie interior de la placa de compresión tiene uno o más cortes.

En algunas realizaciones, la superficie interior de cada placa de compresión puede incluir una superficie sustancialmente plana operativa para ocupar una superficie externa del miembro de bastidor adyacente. En algunas realizaciones, la superficie interior de cada placa de compresión también define un área rebajada que tiene un tamaño y forma configurados para albergar al menos una parte de un miembro conductor con forma de copa unido y que sobresale de la placa terminal asociada a la correspondiente placa de compresión adyacente. En algunas realizaciones, una abertura se puede extender a través de las superficies interior de la placa terminal de compresión en lugar del área rebajada para exponer al menos una parte del miembro conductor con forma de copa y el terminal.

En algunas realizaciones de las células electroquímicas o pilas de baterías de la presente invención, cada miembro de bastidor y cada par de placas de compresión tienen orificios pasantes correspondientes que están configurados para albergar tornillos o varillas de unión a través de los mismos, y operan para comprimir estos componentes usando dispositivos de unión (por ejemplo, tuercas 108 y/o arandelas 106, 110) para ensamblar la pila de batería o célula electroquímica sustancialmente sellada.

En algunas realizaciones, cada miembro de bastidor, cada placa de compresión, cada placa terminal y cada placa de electrodo bipolar tiene uno o más orificios pasantes correspondientes que operan para alinear los componentes de forma que el miembro conductor terminal con forma de copa, el conjunto de cátodo y la región electroquímicamente activa compartan el mismo centro aproximado cuando se colocan pasadores 112 a través de los mismos.

En algunas realizaciones, la pila de batería comprende un primer electrodo bipolar, un segundo electrodo bipolar y un miembro de bastidor 114, en el que el miembro de bastidor se interpone entre el primer electrodo bipolar, el miembro de bastidor tiene un primer lado y un segundo lado, el primer electrodo bipolar tiene una primera placa de electrodo y el segundo electrodo bipolar tiene una segunda placa bipolar; y en el que el primer lado del miembro de bastidor está configurado para albergar al menos una parte de un lado frontal de la primera placa de electrodo, y el segundo lado del miembro de bastidor está configurado para albergar al menos una parte del lado trasero de la segunda placa de electrodo.

En referencia a las Figuras 19 y 20, otro aspecto de la presente invención proporcionar una pila de batería bipolar que define un eje longitudinal L, comprendiendo la batería bipolar 1000 un par de conjuntos terminales 104 en los correspondientes extremos proximal y distal de la batería, comprendiendo cada conjunto terminal un miembro 310 conductor con forma de copa que comprende una pared terminal 312, una pared lateral 304 y un borde 306 que está separado por la pared lateral; y una placa terminal 302 que tiene superficies externa e interna 316, 318 coplanares con la pared terminal y que se unen al correspondiente borde en la superficie exterior, de forma que la unión permite el flujo de corriente uniforme bidireccional a través del miembro con forma de copa entre el correspondiente terminal 308 y la placa terminal cuando la pared terminal correspondiente está en contacto eléctrico con el correspondiente terminal. En algunas realizaciones, el conjunto terminal corresponde al ensamble terminal 104 descrito anteriormente con referencia a las Figuras 12-17. En algunas realizaciones, la pila de batería 1000 comprende además al menos un par de electrodos 102, 102´ bipolares intermedios dispuestos con orientación paralela entre el par de conjuntos terminales. En estas realizaciones, las células intermedias comprenden electrodos bipolares para distribuir la corriente entre los conjuntos terminales. Cada célula intermedia comprende un miembro de bastidor 114 que alberga los componentes de la célula.

La Figura 20 proporciona una vista despiezada de la pila de batería de la Figura 19. En algunas realizaciones, cada pila de batería o célula electroquímica además comprende las placas de compresión 105a, 105b correspondientes, opuestas a y unidas de manera desprendible en contacto con las superficies externas de las placas terminales 302, comprendiendo cada placa de compresión una abertura 502a, 502b configurada para albergar el correspondiente terminal 308. En algunas de estas realizaciones, al menos una parte de la pared terminal del miembro conductor con forma de copa queda expuesta a través de la abertura de la placa de compresión. En otras realizaciones, la pared terminal y al menos una parte de la pared lateral queda expuesta a través de la abertura de las placas de compresión. La Figura 7 ilustra las placas de compresión que tienen sus correspondientes aberturas formadas a través de las mismas. En otras realizaciones, se puede disponer un área rebajada en la superficie interior de cada placa de compresión que está configurada para albergar el correspondiente miembro con forma de copa. En estas realizaciones, se puede formar un orificio terminal a través del área rebajada de cada placa de compresión para exponer el terminal. En algunas realizaciones, las superficies exteriores de las placas de compresión incluyen cortes para reducir el peso total de las placas de compresión y contribuir a disipar el calor generado por la batería.

En algunas realizaciones, las placas de compresión incluyen aberturas operativas para albergar varillas de unión y/o tornillos fijados por medio de dispositivos de unión para comprimir las dos placas de compresión y ejercer de intermediación de los miembros de bastidor, de forma conjunta, a lo largo del eje longitudinal L (Figura 19) cuando se ensambla la pila de batería.

En algunas realizaciones, la región electroquímicamente activa de cada placa terminal correspondiente comprende una primera área encerrada por el borde correspondiente y una segunda área superficial restante fuera de la periferia externa del correspondiente borde, siendo la primera y segunda áreas superficiales sustancialmente iguales.

En algunas realizaciones, cada pared terminal se proyecta hacia afuera de la superficie exterior de la correspondiente placa terminal.

En algunas realizaciones, una de las paredes terminales se proyecta hacia afuera de la superficie exterior de la correspondiente placa terminal en la dirección proximal a lo largo del eje longitudinal y la otra pared terminal se proyecta hacia afuera desde la superficie exterior de la correspondiente placa terminal en la dirección distal opuesta a lo largo del eje longitudinal.

En algunas realizaciones, las paredes terminales de los miembros conductores con forma de copa están expuestas en los correspondientes extremos proximal y distal del conjunto de célula electroquímica.

En algunas realizaciones, uno de los conjunto terminales de la pila de batería o célula electroquímica además comprende un conjunto de cátodo 202 dispuesto sobre una superficie interna de la correspondiente placa terminal en un lado opuesto del correspondiente miembro conductor con forma de copa, estando el conjunto de cátodo interpuesto entre la superficie interna de la placa terminal y la superficie trasera de una placa de electrodo bipolar adyacente.

En algunas realizaciones, cada borde está centrado dentro de la región electroquímicamente activa de la correspondiente placa terminal.

En algunas realizaciones, cada borde de los miembros conductores con forma de copa está unido a la superficie exterior de la correspondiente placa terminal por medio de una soldadura o un adhesivo. En algunos casos, el adhesivo es eléctricamente conductor.

En algunas realizaciones, al menos uno de los miembros conductores con forma de copa comprende una funda de revestimiento de cobre/titanio.

En algunas realizaciones, las superficies interiores de al menos uno de los miembros conductores con forma de copa

comprende cobre. En otras realizaciones, las superficies exteriores de al menos uno de los miembros conductores con forma de copa comprende titanio.

En algunas realizaciones, cada terminal correspondiente entra en contacto con una ubicación central de la correspondiente pared terminal.

En algunas realizaciones, el borde comprende una pestaña que se extiende radialmente hacia afuera de la pared lateral.

III. Ejemplos

Ejemplo 1 - Formulaciones de Electrolito

Los ingredientes usados en las formulaciones de electrolito descritas a continuación fueron de calidad de reactivo.

Tabla 1: Ingredientes para los ingredientes de electrolito

Ingrediente	**Fuente**
$ZnBr_2$ (73-79 % $ZnBr_2$ disolución en agua)	ICL IP America, Inc., Carteret, NJ
KBr	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
KCl	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
tetraglime	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
DME-PEG 2000	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
DME-PEG 1000	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
bromuro de N-metil-n-etilmorfolinio	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel
neopentil glicol	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
alcohol terc-butílico	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
Sn ($SnCl_2$-$2H_2O$)	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
In (5 % v/v en ácido nítrico diluido - 10.050 µg/ml)	Inorganic Ventures, Christiansburg, VA
ácido acético (glacial)	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
éter 18-corona-6	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
éter 15-corona-5	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
bromuro de tetraetilamonio	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel
bromuro de 1-etil-1-metilmorfolinio	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel
bromuro de cetriltrimetilamonio	Amresco, Solon, OH
bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel
bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel
bromuro de trimetilpropilamonio	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel
dihidrogeno citrato de potasio monohidratado	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
ácido cítrico monohidratado	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
HBr (48 % en peso en H_2O)	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
Ácido propiónico (99,5 %≤)	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
bromuro de tetraetilfosfonio (99 %≤)	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO

Los electrolitos de la presente invención se formularon como se muestra a continuación:

Tabla 2: Electrolito nº. 1-1 formulación (formulación de base).

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	36,31
agua	95	40,58
KBr	21	8,97
KCl	20	8,54
Ácido acético	1,11	0,47
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	4,96	2,12
bromuro de tetraetilamonio	6,1	2,61
18-corona-6	0,55	0,23
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,4	0,17
Total:	**234,12**	**100,00**

El electrolito nº. 1-1 generó una mezcla turbia que no se filtró.

El electrolito nº. 1-2 se formuló con los mismos ingredientes en las mismas cantidades, pero este electrolito se filtró antes del ensayo.

Tabla 3: Electrolito nº. 1-3 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	34,82
Agua	95	38,92
KBr	21	8,60
KCl	20	8,19
Ácido acético	1,11	0,45
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	4,96	2,03
bromuro de tetraetilamonio	6,1	2,50
18-corona-6	0,55	0,23
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,4	0,16
Ácido cítrico	10	4,10
Total:	**244,12**	**100,00**

Tabla 4: Electrolito nº. 1-4 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	35,63
agua	95	39,82
KBr	21	8,80
KCl	20	8,38
Ácido acético	1,11	0,47
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	4,96	2,08
bromuro de tetraetilamonio	6,1	2,56

(continuación)

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
DME-PEG 2000	4	1,68
DME-PEG 2000	1	0,42
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,4	0,17
Total:	**238,57**	**100,00**

Se preparó la formulación de electrolito de ensayo nº. 3 en forma de mezcla filtrada y no filtrada.

Tabla 5: Electrolito nº. 1-5 formulación.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
$ZnBr_2$	101,3	36,78
agua	100	36,31
KBr	23,8	8,64
KCl	37,2	13,51
Ácido acético	1,11	0,40
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	4,96	1,80
bromuro de tetraetilamonio	6,1	2,21
18-corona-6	0,55	0,20
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,4	0,15
Total:	**275,42**	**100**

Tabla 6: Electrolito nº. 1-6 formulación.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
$ZnBr_2$	85	36,31
agua	95	40,58
KBr	21	8,97
KCl	20	8,54
Ácido acético	1,11	0,47
bromuro de 1-butil-1-metilpiridinio	4,96	2,12
bromuro de trimetilpropilamonio	6,1	2,61
18-corona-6	0,55	0,23
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,4	0,17
Total:	**234,12**	**100,00**

Tabla 7: Electrolito nº. 1-7 formulación.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
$ZnBr_2$	85	34,88
agua	95	38,98
KBr	21	8,62

(continuación)

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
KCl	20	8,21
Ácido acético	1,11	0,46
bromuro de 1-butil-1-metilpiridinio	4,96	2,04
bromuro de trimetilpropilamonio	6,1	2,50
18-corona-6	0,55	0,23
dihidrogeno citrato de potasio	10	4,10
Total:	**243,72**	**100,00**

Tabla 8: Electrolito nº. 1-8 formulación.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
$ZnBr_2$	85	36,37
agua	95	40,65
KBr	21	8,99
KCl	20	8,56
Ácido acético	1,11	0,47
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	4,96	2,12
bromuro de tetraetilamonio	6,1	2,61
18-corona-6	0,55	0,24
Total:	**234,12**	**100,00**

Tabla 9: Electrolito nº. 1-9 formulación.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
$ZnBr_2$	85	36,25
agua	95	40,52
KBr	21	8,96
KCl	20	8,53
Ácido acético	1,11	0,47
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	4,96	2,12
bromuro de tetraetilamonio	6,1	2,60
18-corona-6	1,1	0,47
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,2	0,09
Total:	**234,47**	**100,00**

Tabla 10: Electrolito nº. 1-10 formulación.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
$ZnBr_2$	85	34,70
agua	95	38,78
KBr	21	8,57

(continuación)

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
KCl	20	8,16
Ácido acético	1,11	0,45
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	4,05
bromuro de tetraetilamonio	12,2	4,98
18-corona-6	0,55	0,22
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,2	0,08
Total:	**244,98**	**100,00**

Tabla 11: Electrolito nº. 1-11 formulación.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
$ZnBr_2$	85	34,85
agua	95	38,95
KBr	21	8,61
KCl	20	8,20
Ácido acético	1,11	0,46
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	4,96	2,03
bromuro de tetraetilamonio	6,1	2,50
18-corona-6	0,55	0,23
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,2	0,08
dihidrogeno citrato de potasio	10	4,10
Total:	**243,92**	**100,00**

Tabla 12: Electrolito nº. 1-12 formulación.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
$ZnBr_2$	85	36,34
Agua	95	40,61
KBr	21	8,98
KCl	20	8,55
Ácido acético	1,11	0,47
bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio	4,96	2,12
bromuro de tetraetilamonio	6,1	2,61
18-corona-6	0,55	0,24
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,2	0,09
Total:	**233,92**	**100,00**

Tabla 13: Electrolito nº. 1-13 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	36,34
Agua	95	40,61
KBr	21	8,98
KCl	20	8,55
Ácido acético	1,11	0,47
bromuro de 1-etil-1-metilmorfolinio	4,96	2,12
bromuro de tetraetilamonio	6,1	2,61
18-corona-6	0,55	0,24
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,2	0,09
Total:	**233,92**	**100,00**

Tabla 14: Electrolito nº. 1-14 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	36,34
Agua	95	40,61
KBr	21	8,98
KCl	20	8,55
Ácido acético	1,11	0,47
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	4,96	2,12
bromuro de trimetilpropilamonio	6,1	2,61
18-corona-6	0,55	0,24
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,2	0,09
Total:	**233,92**	**100,00**

Tabla 15: Electrolito nº. 1-15 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	35,29
Agua	95	39,44
KBr	21	8,72
KCl	20	8,30
Ácido acético	1,11	0,46
bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio	4,96	2,06
bromuro de trimetilpropilamonio	6,1	2,53
18-corona-6	1,1	0,46
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,2	0,08
bromuro de tetraetilamonio	6,1	2,53
15-corona-5	0,29	0,12
Total:	**240,86**	**100,00**

Tabla 16: Electrolito nº. 1-16 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	34,69
Agua	95	38,77
KBr	21	8,57
KCl	20	8,16
Ácido acético	1,11	0,45
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	4,05
bromuro de tetraetilamonio	12,2	4,98
18-corona-6	0,55	0,22
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,2	0,08
$SnCl_2$-$2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0019
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0106
Total:	**~ 240,86**	**~ 100,00**

Tabla 17: Electrolito nº. 1-17 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	34,07
Agua	95	38,08
KBr	21	8,42
KCl	20	8,02
Ácido acético	1,11	0,45
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	3,98
bromuro de tetraetilamonio	12,2	4,89
DME-PEG 2000	4	1,60
DME-PEG 1000	1	0,40
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,2	0,08
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0019
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0104
Total:	**~ 249.46**	**~ 100,00**

Tabla 18: Electrolito nº. 1-18 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	34,00
Agua	95	38,00
KBr	21	8,40

(continuación)

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
KCl	20	8,00
Ácido acético	1,11	0,44
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	3,97
bromuro de tetraetilamonio	12,2	4,88
18-corona-6	0,55	0,22
DME-PEG 2000	4	1,60
DME-PEG 1000	1	0,40
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,2	0,08
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0019
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0104
Total:	**~ 250.01**	**~ 100,00**

Tabla 19: Electrolito nº. 1-19 formulación.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
$ZnBr_2$	85	34,83
Agua	95	38,93
KBr	5,3	2,17
KCl	29,8	12,21
Ácido acético	1,11	0,45
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	4,07
bromuro de tetraetilamonio	12,2	5,00
18-corona-6	0,55	0,23
DME-PEG 2000	4	1,64
DME-PEG 1000	1	0,41
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0019
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0107
Total:	**~ 244.01**	**~ 100,00**

Tabla 20: Electrolito nº. 1-20 formulación.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
$ZnBr_2$	77,3	32,33
Agua	95	39,73
$ZnCl_2$	4,68	1,96

(continuación)

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
KCl	33,2	13,89
Ácido acético	1,11	0,46
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	4,15
bromuro de tetraetilamonio	12,2	5,10
18-corona-6	0,55	0,23
DME-PEG 2000	4	1,67
DME-PEG 1000	1	0,42
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0020
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0109
Total:	**~ 239.09**	**~ 100,00**

Tabla 21: Electrolito nº. 1-21 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	67,5	28,70
Agua	95	40,39
$ZnCl_2$	10,6	4,51
KCl	33,2	14,12
Ácido acético	1,11	0,47
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	4,22
bromuro de tetraetilamonio	12,2	5,19
18-corona-6	0,55	0,23
DME-PEG 2000	4	1,70
DME-PEG 1000	1	0,43
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0020
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0011
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0111
Total:	**~ 235.21**	**~ 100,00**

Tabla 22: Electrolito nº. 1-22 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	30,83
Agua	95	34,46
KBr	21	7,62
KCl	45,8	16,61

(continuación)

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
Ácido acético	1,11	0,40
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	3,60
bromuro de tetraetilamonio	12,2	4,42
18-corona-6	0,55	0,20
DME-PEG 2000	4	1,45
DME-PEG 1000	1	0,36
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0017
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0009
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0094
Total:	**~ 275.71**	**~ 100,00**

Tabla 23: Electrolito nº. 1-23 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	32,92
Agua	95	36,80
KBr	21	8,13
KCl	20	7,75
Ácido acético	1,11	0,43
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	14,88	5,77
bromuro de tetraetilamonio	18,3	7,09
18-corona-6	2,75	1,07
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0018
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0101
Total:	**~ 258.17**	**~ 100,00**

Tabla 24: Electrolito nº. 1-24 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	34,40
Agua	95	38,44
KBr	21	8,50
KCl	20	8,09
Ácido acético	1,11	0,45
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	11,92	4,82

(continuación)

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
bromuro de tetraetilamonio	10,2	4,13
18-corona-6	2,75	1,11
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0019
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0105
Total:	~ **247,11**	~ **100,00**

Tabla 25: Electrolito nº. 1-25 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	34,40
Agua	95	38,44
KBr	21	8,50
KCl	20	8,09
Ácido acético	1,11	0,45
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	7,92	3,21
bromuro de tetraetilamonio	14,2	5,75
18-corona-6	2,75	1,11
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0019
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0105
Total:	~ **247,11**	~ **100,00**

Tabla 26: Electrolito nº. 1-26 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	34,40
Agua	95	38,44
KBr	21	8,50
KCl	20	8,09
Ácido acético	1,11	0,45
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	4,01
bromuro de tetraetilamonio	12,2	4,94
18-corona-6	2,75	1,11
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0019
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010

(continuación)

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0105
Total:	**~ 247,11**	**~ 100,00**

Tabla 27: Electrolito nº. 1-27 formulación.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
$ZnBr_2$	85	34,71
Agua	95	38,79
KBr	21	8,57
KCl	20	8,17
Ácido acético	1,11	0,45
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	4,05
bromuro de trietilmetilamonio	12,2	4,98
18-corona-6	0,55	0,22
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0019
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0106
Total:	**~ 244.91**	**~ 100,00**

Tabla 28: Electrolito nº. 1-28 formulación.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
$ZnBr_2$	85	36,37
Agua	95	40,65
KBr	21	8,99
KCl	20	8,56
Ácido acético	1,11	0,47
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	4,24
bromuro de tetraetilfosfonio	1	0,43
18-corona-6	0,55	0,24
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0020
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0011
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0111
Total:	**~ 233.71**	**~ 100,00**

Tabla 29: Electrolito nº. 1-29 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	34,79
Agua	95	38,89
KBr	21	8,60
KCl	20	8,19
ácido propiónico	0,5	0,20
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	4,06
bromuro de tetraetilfosfonio	12,2	4,99
18-corona-6	0,55	0,23
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0019
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0106
Total:	**~ 244.30**	**~ 100,00**

Tabla 30: Electrolito nº. 1-30 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	34,68
Agua	95	38,76
KBr	21	8,57
KCl	20	8,16
acetato de Zn	1,32	0,54
bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio	9,92	4,05
bromuro de tetraetilfosfonio	12,2	4,98
18-corona-6	0,55	0,22
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0019
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0106
Total:	**~ 245.12**	**~ 100,00**

Tabla 31: Electrolito nº. 1-31 formulación.

Ingrediente	**Cantidad (g)**	**% en peso**
$ZnBr_2$	85	34,71
Agua	95	38,79
KBr	21	8,57
KCl	20	8,17
Ácido acético	1,11	0,45

(continuación)

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
bromuro de 1-etil-4-metilpiridinio	9,92	4,05
bromuro de tetraetilfosfonio	12,2	4,98
18-corona-6	0,55	0,22
bromuro de cetriltrimetilamonio	0,1	0,04
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	~ 0,0047	~ 0,0019
In (In en disolución de ácido nítrico)	~ 0,0025	~ 0,0010
ácido nítrico (a partir de la disolución)	~ 0,026	~ 0,0106
Total:	**~ 244.91**	**~ 100,00**

En el presente Ejemplo 1, se sometieron a ensayo los electrolitos que contenían diversos agentes de amonio cuaternario de la invención para evaluar el efecto de los agentes de amonio cuaternario sobre la capacidad y estabilidad de una célula electroquímica de bromuro de cinc. La Figura 32 ilustra intervalos típicos para la capacidad y estabilidad observadas para la mayoría de los agentes de amonio cuaternario que se sometieron a ensayo y se clasificaron como agentes de formación de complejos de amonio, agentes de formación de complejos de piridinio o pirrolidinio o agentes de formación de complejos de imidazolio. Los electrolitos estables, es decir, electrolitos que exhiben un pequeño cambio de pH tras exposición a Br_2 a 60 ºC durante siete días resultan deseables. Los electrolitos con parámetros cinéticos Br_2 más rápidos, es decir, que tienen una capacidad máxima mayor a la corriente limitante de Tafel para la reducción de Br dan lugar a células con mayor capacidad y también resultan deseables.

Experimento de Estabilidad de pH

En el presente Ejemplo 1, se llevaron a cabo experimentos de estabilidad sobre cada uno de los electrolitos anteriores para determinar si los ingredientes de las formulaciones de electrolito eran estables o experimentaban un cambio significativo de pH cuando se producía la exposición a Br_2 a 60 ºC durante siete días.

En las formulaciones anteriores, el $ZnBr_2$, se añadieron agua desionizada (agua di), KBr y KCl a un matraz de 500 ml y se agitó hasta que se produjo la disolución de todas las sales (aproximadamente 30 minutos). A continuación, se añadió ácido acético seguido de agitación durante -5 minutos, seguido de adición de un éter corona (cuando estuvo presente), DME-PEG (cuando estuvo presente) y cualesquiera otros ingredientes orgánicos. Posteriormente, se añadieron los agentes de amonio cuaternarios, seguido de cloruro de estaño dihidratado (cuando estuvo presente) y la disolución de ácido nítrico-indio (cuando estuvo presente) y se mezclaron para dar lugar a la formulación. Finalmente, se añadió ácido HBr concentrado a cada una de las formulaciones anteriores para ajustar el pH para que fuera de aproximadamente 3.

Se colocaron 200 g de electrolito en una botella ámbar. Se usaron botellas ámbar con el fin de preservar de la luz el bromo fotosensible. Se midió el pH del electrolito. Se añadieron 3,75 gramos de bromo al electrolito y se agitó con precaución la mezcla resultante durante al menos veinte segundos.

Se tomó a continuación el pH del electrolito con adición de bromo tras agitar la botella. A continuación, se enrolló un trozo de película de parafina alrededor de la parte superior/borde de la botella ámbar para hacerla hermética y se colocó el electrolito con adición en un horno a 60 ºC durante 7 días. Trascurrido el período de 7 días, se midió el pH del electrolito con adición (tras enfriar a temperatura ambiente) para evaluar el efecto del bromo sobre los ingredientes del electrolito. Después se midió y anotó el pH de la disolución con una semana de antigüedad, se volvió a cubrir con película de parafina y se colocó de nuevo en el horno. Se caracteriza la formulación de electrolito como estable si su pH inicial no cambia en un valor mayor que ~1,0 tras la adición de bromo y se sometió a temperatura elevada durante el período de 7 días.

Experimento de Capacidad

Se añadió cada uno de los electrolitos con bromo a un matraz de fondo redondo de 3 bocas. Se introdujo un electrodo de trabajo de carbono vítreo en la primera boca del matraz, un contra electrodo metálico de Zn en la segunda boca del matraz y un electrodo de referencia de calomelanos saturado en la tercera boca del matraz. Se sumergieron los electrodos en el electrolito con adición del matraz. Se llevó a cabo un experimento de voltametría con oscilación lineal (LSV) de manera que se modificó el potencial desde 1,3V hasta 0,4V vs al electrodo de calomelanos saturado. Se modificó la tensión a una tasa de 1 mV/s. Se midió la corriente resultante para oxidación de Br^- y reducción de Br_2 en función de la tensión.

Se calculó la capacidad máxima lograda durante la reducción de Br_2 multiplicando la corriente limitante para la reducción de Br_2 por medio de la tensión más alta lograda a la corriente limitante. Normalmente, se logró la capacidad máxima para reducción de Br_2 alrededor de 0,4V vs electrodo de calomelanos saturado.

Las Figuras 32-34 proporcionan los resultados de los experimentos de estabilidad y experimentos de capacidad.

Ejemplo 1B - Células Electroquímicas que incluyen Formulaciones de Electrolito del Ejemplo 1A.

En referencia a las Figuras 35-38, se añadieron los electrolitos seleccionados, formulados como se ha descrito en el Ejemplo 1A, anterior, a células de ensayo electroquímicas que se evaluaron en cuanto a capacidad de descarga, eficiencia coulómbica, Tiempo de Operación y eficiencia energética en función del nº. de ciclos de carga. Se formaron las células secas usadas en el presente ejemplo tal y como se ilustra en la Figura 1. Cada una de las células de ensayo incluyó un separador de tela de carbono Calgon Carbon Zorflex ACC FM-10 que se cortó en rectángulos (anchura ~ 5,31 cm, longitud ~ 12,076 cm) usando un troquel con escala de acero revestido en ZrN de la misma forma. Se formuló el material de carbono con 20 kg de dispersión de PTFE (60 % en peso) (dispersión de PTFE DuPont DISP30), 10 kg de negros de carbono Cabot PBx52, 1 kg de fibras de carbono (3 mm), 10 kg de negros de carbono Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD y 10 kg de agua desionizada. Se premezclaron los ingredientes secos en un tambor de 208,2 l (55 galones) con un revestimiento de tambor antiestático para formar una mezcla relativamente homogénea a la cual se añadieron la dispersión de PTFE y agua desionizada, y se agitó la mezcla resultante para generar el material de pasta. Se formó el material de pasta para dar lugar a bloques (longitud ~5,24 cm, anchura ~3,94 cm, espesor ~3,7 mm) y se secó en horno para eliminar la humedad para formar los bloques de material de carbono. Se añadieron tres de estos bloques a la jaula de cátodo en la célula de ensayo. Se formaron la placa de electrodo y la placa terminal de metal de titanio que se revistió con TiC (comercialmente disponible en Titanium Metals Corporation, Exton, PA) y se formaron placas que tenían esquinas biseladas 45º (longitud ~13,5 cm, anchura ~8,375 cm, espesor ~0,005 cm). Se sometió la jaula de cátodo a estampación con objeto de tener una región superficial reducida de la parte de bolsillo (longitud ~5,187 cm, anchura ~11,952 cm) y la anchura de la jaula de cátodo desde el borde periférico de una pestaña hasta el borde periférico de la pestaña opuesta proporcionó una longitud total de ~5,73 cm y una anchura total de ~12,495 cm, y una profundidad de bolsillo de ~0,157 cm. Se sometió a ataque químico un patrón de orificio modulado con ácido en el interior de la región superficial reducida de la parte de bolsillo de la jaula de cátodo, en la que el centro de los orificios adyacentes a lo largo de la hilera estaban separados en aproximadamente 0,065 cm en la dirección-x y cada hilera separada en aproximadamente 0,152 cm en la dirección-y. Se cargó la jaula de cátodo con el separador y 3 bloques de material de carbono para formar un conjunto de cátodo que se soldó con láser sobre la placa de electrodo con una compensación de ~0,694 cm desde el borde inferior de la placa de electrodo y una compensación de ~0,502 desde cada uno de los bordes laterales de la placa de electrodo. Se soldó con láser el conjunto de cátodo a la placa de electrodo a lo largo de la pestaña de la jaula de cátodo. Sobre una superficie de la placa de electrodo bipolar opuesta al conjunto de cátodo, se soldó con láser un miembro conductor con forma de copa de forma que el centro del miembro con forma de copa estuviera aproximadamente alineado o centrado con el centro de la superficie reducida de la jaula de cátodo. De este modo, el componente sirvió como conjunto de cátodo terminal y electrodo bipolar para la célula de ensayo. De igual forma, el conjunto de ánodo terminal estaba formado por una placa terminal que tenía dimensiones sustancialmente iguales a las de la placa de electrodo bipolar con un miembro elíptico con forma de copa que se soldó con láser a la superficie externa de las placas terminales de ánodo, de forma que el centro del miembro con forma de copa fuera aproximadamente colineal con el centro del miembro con forma de copa del conjunto de cátodo terminal. Se formaron miembros conductores con forma de copa a partir de material de carburo de titanio sometido a estampación. Finalmente, se ensambló la célula de ensayo con interposición de un miembro de bastidor de polietileno de alta densidad individual que tenía un anillo sellante colocado en el interior, entre el conjunto de ánodo terminal y el conjunto de cátodo terminal y comprimiendo los componentes entre las dos placas de compresión de aluminio 6061-T6 opuestas. Se construyeron células de ensayo secas y se cargaron hasta capacidad con los electrolitos seleccionados descritos con anterioridad. Para estos experimentos, se usó el electrolito de control nº. 1, como se describe en el Ejemplo 2, en la célula electroquímica de control.

Durante el ciclo de célula, se cargaron las células hasta una capacidad de 750 mAh y se descargaron a 20 mA/cm^2. Las Figuras 35-38 muestran los resultados del presente ensayo.

Ejemplo 2- Electrolito Nº. 2-1.

Ensayo de Célula Estática Bipolar (Que no fluye):

Se sometieron a ensayo las siguientes formulaciones de electrolito en pilas de baterías, como se ilustra en las Figuras 18-20.

Cada uno de los 28 electrodos bipolares de las pilas de baterías incluyó un separador de tela de carbono Calgon Carbon Zorflex ACC FM-10 que se cortó en rectángulos (anchura ~ 5,31 cm, longitud ~ 12,076 cm) usando un troquel con escala de acero revestido en ZrN de la misma forma. Se formuló el material de carbono con 20 kg de dispersión de PTFE (60 % en peso) (dispersión de PTFE DuPont DISP30), 10 kg de negros de carbono Cabot PBx52, 1 kg de fibras de carbono (3 mm), 10 kg de negros de carbono Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD y 10 kg de agua desionizada.

Se premezclaron los ingredientes secos en un tambor de 208,2 l (55 galones) con un revestimiento de tambor antiestático para formar una mezcla relativamente homogénea a la cual se añadieron la dispersión de PTFE y agua desionizada, y se agitó la mezcla resultante para generar el material de pasta. Se formó el material de pasta para dar lugar a bloques (longitud ~5,24 cm, anchura ~3,94 cm, espesor ~3,7 mm) y se secó en horno para eliminar la humedad para formar los bloques de material de carbono. Se añadieron tres de estos bloques a la jaula de cátodo en la célula de ensayo. Se formó una placa de electrodo bipolar de metal de titanio que se revistió con TiC (comercialmente disponible en Titanium Metals Corporation, Exton, PA) y se formaron placas que tenían esquinas biseladas 45º (longitud ~13,5 cm, anchura ~8,375 cm, espesor ~0,005 cm). Se sometió la jaula de cátodo a estampación con objeto de tener una región superficial reducida de la parte de bolsillo (longitud ~5,187 cm, anchura ~11,952 cm) y la anchura de la jaula de cátodo desde el borde periférico de una pestaña hasta el borde periférico de la pestaña opuesta proporcionó una longitud total de ~5,73 cm y una anchura total de ~12,495 cm, y una profundidad de bolsillo de ~0,157 cm. Se sometió a ataque químico un patrón de orificio modulado con ácido en el interior de la región superficial reducida de la parte de bolsillo de la jaula de cátodo, en la que el centro de los orificios adyacentes a lo largo de la hilera estaban separados en aproximadamente 0,065 cm en la dirección-x y cada hilera separada en aproximadamente 0,152 cm en la dirección-y. Se cargó la jaula de cátodo con el separador y 3 bloques de material de carbono para formar un conjunto de cátodo que se soldó con láser sobre la placa de electrodo con una compensación de ~0,694 cm desde el borde inferior de la placa de electrodo y una compensación de ~0,502 desde cada uno de los bordes laterales de la placa de electrodo. Se soldó con láser el conjunto de cátodo a la placa de electrodo a lo largo de la pestaña de la jaula de cátodo.

Se formó el conjunto terminal de cátodo por medio de soldadura con láser de un miembro conductor con forma de copa sobre un electrodo bipolar, tal como se ha descrito anteriormente, sobre el lado opuesto del conjunto de cátodo, de forma que el centro del miembro con forma de copa estuviera aproximadamente alineado o centrado con el centro de la superficie reducida del conjunto de cátodo. De igual forma, el conjunto de ánodo terminal estaba formado por una placa terminal que tenía dimensiones sustancialmente iguales a las de la placa de electrodo bipolar con un miembro elíptico con forma de copa que se soldó con láser a la superficie externa de la placa terminal de ánodo, de forma que el centro del miembro con forma de copa fuera aproximadamente colineal con el centro del miembro con forma de copa del conjunto de cátodo terminal. Se formaron miembros conductores con forma de copa a partir de material de carburo de titanio sometido a estampación. Se sometió a granallado con arena una parte de la superficie interna de la placa terminal de ánodo que correspondió con la superficie reducida del conjunto de cátodo opuesto del conjunto terminal de cátodo, para proporcionar una superficie rugosa. Se ensamblaron las pilas de baterías de ensayo con la interposición de un miembro de bastidor de polietileno de alta densidad entre 1) la placa terminal de cátodo y el electrodo bipolar, 2.) cada uno de los electrodos bipolares y 3) la placa terminal de ánodo y el electrodo bipolar, precisando un total de 30 miembros de bastidor. Cada uno de los 30 miembros de bastidor tuvo un anillo sellante ubicado sobre su primera superficie y un anillo sellante ubicado sobre su segunda superficie. Tal y como se ilustra en las Figuras 18-20, dos placas de compresión de aluminio 6061-T6 opuestas comprimieron los 30 miembros de bastidor contra los componentes adyacentes usando varillas de unión y dispositivos de unión. Se construyeron pilas de baterías secas y se cargaron hasta capacidad con los electrolitos descritos con anterioridad.

Electrolito de Control nº. 1:

La formulación para el electrolito de control nº. 1 estuvo basada en una fórmula descrita en la patente de Estados Unidos Nº. 4.482.614.
Se formuló el electrolito de control nº. 1 como se muestra a continuación:

Tabla 32: Formulación para el electrolito de control nº. 1.

Ingrediente	**Cantidad**	**% en peso**
$ZnBr_2$	675 g	67,5
NH_4Cl	100 g	10
PEG	15 g	1,5
Agua DI	210 g	21
Total:	**1000 g**	**100**

Electrolito de Control nº. 2:

La formulación para el electrolito de control nº. 2 estuvo basada en una fórmula descrita en Yan, Jung Hoon, Yan, Hyeon Sun, Ra, Ho Won, *et al.* Effect of a surface active agent on performance of zing/bromine redox flow batteries: Improvement in current efficiency and system stability, Journal of Power Sources 275 (2015) 294-297. Se formuló el electrolito de control nº. 2 como se muestra a continuación:

Tabla 33: Formulación para el electrolito de control nº. 2.

Ingrediente	**Cantidad**	**% en peso**
$ZnBr_2$	507 g	50,7
$ZnCl_2$	68 g	6,8
bromuro de N-metil-N-etil pirrolidinio	155 g	15,5
Agua DI	270 g	27
Total:	**1000 g**	**100**

Formulación de Electrolito 2-1:

Se formuló un electrolito de la presente invención como se muestra a continuación:

Tabla 34: Electrolito de ensayo nº. 2-1 formulación.

Ingrediente	**Cantidad**
$ZnBr_2$	345 g
KBr	85,2 g
KCl	81,2 g
tetraglime	32,5 g
DME-PEG 2000	16,2 g
bromuro de tetraetilamonio	25,5 g
MEMBr	8,5 g
neopentil glicol	16,2 g
alcohol terc-butílico	4,1 g
Agua DI	385 g
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	10 ppm
In	10 ppm

El pH del presente electrolito se ajustó a 3 con HBr conc.

Para estos ensayos, se introdujo cada electrolito en dos pilas de ensayo para proporcionar datos de ensayo por duplicado (es decir, n = 2). Inicialmente se cargó cada una de las pilas de ensayo con una tensión constante de 38,0 V, terminando a los 15 minutos o menos que 100 mA. La carga continuó a una corriente constante de +7,16 Amp, terminando a 58,5 V o 30 Ah de carga total acumulada. Se descargaron las células a una corriente constante de -8,0 A, terminando en 33 V.

Resultados:

En referencia a las Figuras 28, 29A y 29B, el diagrama de la energía de pila de batería (Wh) en función del número de ciclos de carga demuestra que las pilas de ensayo que usan el electrolito de ensayo mantuvieron una carga mayor y energías de descarga durante más ciclos de carga que cualquiera de los electrolitos de control. Y, el diagrama de capacidad de batería (Ah) en función del número de ciclos de carga demuestra que las pilas de ensayo que usan la formulación de electrolito 2-1 mantuvieron capacidades de carga mayores durante más ciclos de carga que cualquiera de los electrolitos de control.

Ejemplo 3: Patrón de Orificios de la Jaula de Cátodo

Control Negativo - Se formaron dos células de ensayo secas como se describe en el Ejemplo 1B, exceptuando que la jaula de cátodo de estas dos células presentó una serie no modulada de orificios sobre la parte de bolsillo de la jaula de cátodo. Se cargaron las células de ensayo secas hasta una capacidad de electrolito de control nº. 1 y se cargaron.

Células de Ensayo - Se formaron tres células de ensayo secas como se describe en el Ejemplo 1B, incluyendo el patrón de orificios modulado sobre la superficie reducida de la parte de bolsillo de la jaula de cátodo. Se cargaron las células de ensayo secas hasta una capacidad de electrolito de control nº. 1 y se cargaron.

En referencia a las Figuras 30A-31C, tras la carga, se desmontaron las células de ensayo y se evaluó el metalizado de cinc sobre las superficies anódicas de las células. Las Figuras 30A y 30B muestran el metalizado de cinc y las células de ensayo de control negativo mientras que las Figuras 31A-31C muestran el metalizado de cinc sobre las células de ensayo. Las Figuras 30A-31C ilustran el metalizado de cinc mejorado que se apreció para las células de ensayo formadas a partir de las jaulas de cátodo que presentaban patrones de orificio modulados sobre sus respectivas regiones de bolsillo. Como se muestra en las Figuras 30A y 30B, el metal de cinc se deposita con un patrón irregular cuando la correspondiente jaula de cátodo tiene una serie de orificios no modulados. Por el contrario, y como se muestra en las Figuras 31A, 31B y 31C, el metal de cinc se deposita con un patrón más regular y completo cuando la correspondiente jaula de cátodo tiene una serie de orificios modulados.

Ejemplo 3: Rendimiento de la Pila de Batería

En referencia a las Figuras 24, 25A, 25B, 26, 27A y 27B, las pilas de ensayo, como se describe en el Ejemplo 2, experimentaron ciclos de carga/descarga para evaluar las propiedades de rendimiento de las pilas de ensayo. Los datos del presente ensayo se representan en las figuras referenciadas en el presente Ejemplo 3.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo bipolar de célula electroquímica de haluro de cinc recargable que comprende:

una placa de electrodo bipolar, comprendiendo la placa de electrodo bipolar una superficie frontal y una superficie trasera; y
un conjunto de cátodo que comprende

un material de carbono;
un separador; y
una jaula de cátodo,

en donde la jaula de cátodo alberga el material de carbono en comunicación eléctrica con la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar, y la placa de electrodo bipolar y la jaula de cátodo comprenden un material de titanio.

2. El electrodo bipolar de célula electroquímica de haluro de cinc recargable de la reivindicación 1, en el que al menos una parte de la superficie trasera de la placa de electrodo bipolar es una superficie rugosa.

3. El electrodo bipolar de célula electroquímica de haluro de cinc recargable de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que al menos una parte de la placa de electrodo bipolar y al menos una parte de la jaula de cátodo comprenden un revestimiento de carburo de titanio.

4. El electrodo bipolar de célula electroquímica de haluro de cinc recargable de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar comprende además una parte rebajada, en donde la parte rebajada de la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar está configurada para acomodar al menos una parte del material de carbono.

5. El electrodo bipolar de célula electroquímica de haluro de cinc recargable de la reivindicación 4, en el que la jaula de cátodo está dispuesta sobre el material de carbono de forma que el material de carbono esté dispuesto entre la parte rebajada y la jaula de cátodo.

6. El electrodo bipolar de célula electroquímica de haluro de cinc recargable de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el separador está dispuesto entre el material de carbono y la jaula de cátodo.

7. El electrodo bipolar de célula electroquímica de haluro de cinc recargable de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la jaula de cátodo comprende una región de bolsillo y la región de bolsillo comprende una pluralidad de orificios pasantes.

8. El electrodo bipolar de célula electroquímica de haluro de cinc recargable de la reivindicación 7, en el que la pluralidad de orificios pasantes están separados de manera uniforme y distribuidos a lo largo de hileras con un patrón de repetición alternante.

9. El electrodo bipolar de célula electroquímica de haluro de cinc recargable de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el separador comprende una tela de carbono o un fieltro de carbono.

10. El electrodo bipolar de célula electroquímica de haluro de cinc recargable de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el material de carbono del electrodo bipolar comprende un material de negro de carbono, PTFE o cualquier combinación de los mismos.

11. El electrodo bipolar de célula electroquímica de haluro de cinc recargable de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que además comprende de 1 a 5 bloques de material de carbono.

12. Una célula electroquímica bipolar recargable que comprende:

un electrolito de haluro de cinc acuoso;
un electrodo bipolar que comprende
una placa de electrodo bipolar, comprendiendo una placa de electrodo bipolar un primer material de titanio;
un material de carbono;
una jaula de cátodo que alberga el material de carbono en comunicación eléctrica con una superficie frontal de la placa de electrodo bipolar, comprendiendo la jaula de cátodo un segundo material de titanio; y
un separador intercalado entre al menos una parte de la jaula de cátodo y el material de carbono; y una placa terminal paralela con y adyacente a la primera placa de electrodo bipolar, comprendiendo la placa terminal un tercer material de titanio, presentando la placa terminal una superficie interna opuesta a la superficie frontal del primer electrodo bipolar, y al menos una parte de la superficie interna es una superficie rugosa,
en donde el electrodo bipolar y la placa terminal están al menos parcialmente dispuestos en el electrolito.

13. La célula electroquímica de la reivindicación 12, en la que el separador comprende una tela de carbono o un fieltro de carbono.

14. La célula electroquímica de cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, en la que la placa de electrodo bipolar comprende un primer material de titanio que está al menos parcialmente revestido con carburo de titanio.

15. La célula electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en la que el material de carbono del electrodo bipolar comprende un material de negro de carbono.

16. La célula electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 12-15, en la que el material de carbono además comprende PTFE.

17. La célula electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 12-16, que además comprende de 1 a 5 bloques de material de carbono.

18. La célula electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 12-17, en la que la placa terminal comprende un tercer material de titanio que está al menos parcialmente revestido con carburo de titanio.

19. La célula electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 12-18, en la que la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar comprende además una parte rebajada, en donde la parte rebajada está configurada para acomodar al menos una parte del material de carbono.

20. La célula electroquímica de la reivindicación 19, en la que la jaula de cátodo está dispuesta sobre el material de carbono de forma que el material de carbono esté dispuesto entre la parte rebajada y la jaula de cátodo.

21. La célula electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 12-20, en la que el electrolito acuoso de haluro de cinc comprende bromuro de cinc, cloruro de cinc o cualquier combinación de los mismos.

22. La célula electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 12-21, en la que el electrolito acuoso de haluro de cinc comprende un compuesto que contiene indio, un compuesto que contiene estaño, un compuesto que contiene plomo, o cualquier combinación de los mismos.

23. La célula electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 12-22, en la que la jaula de cátodo comprende una región de bolsillo y la región de bolsillo comprende una pluralidad de orificios pasantes.

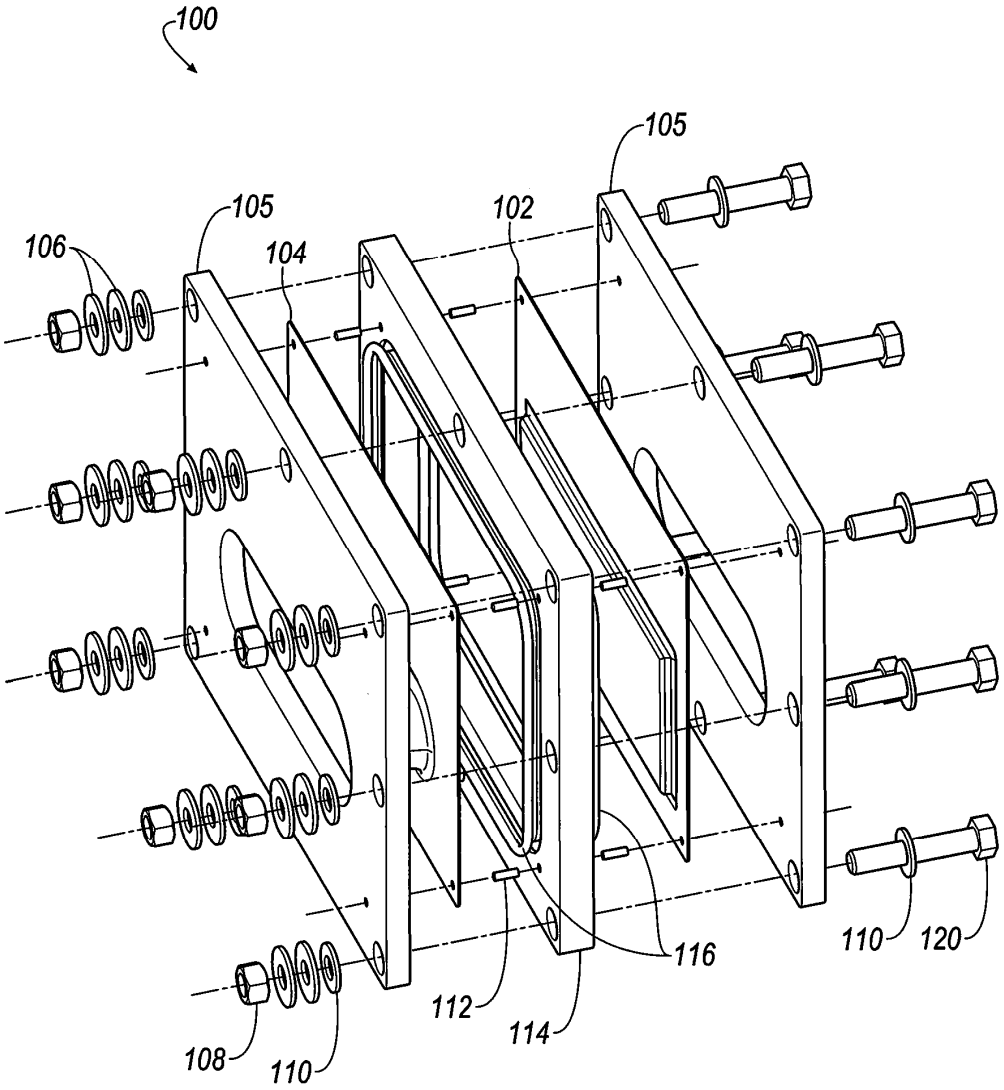


FIG. 1

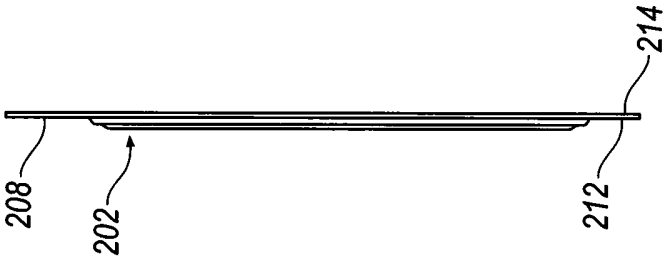


FIG. 2B

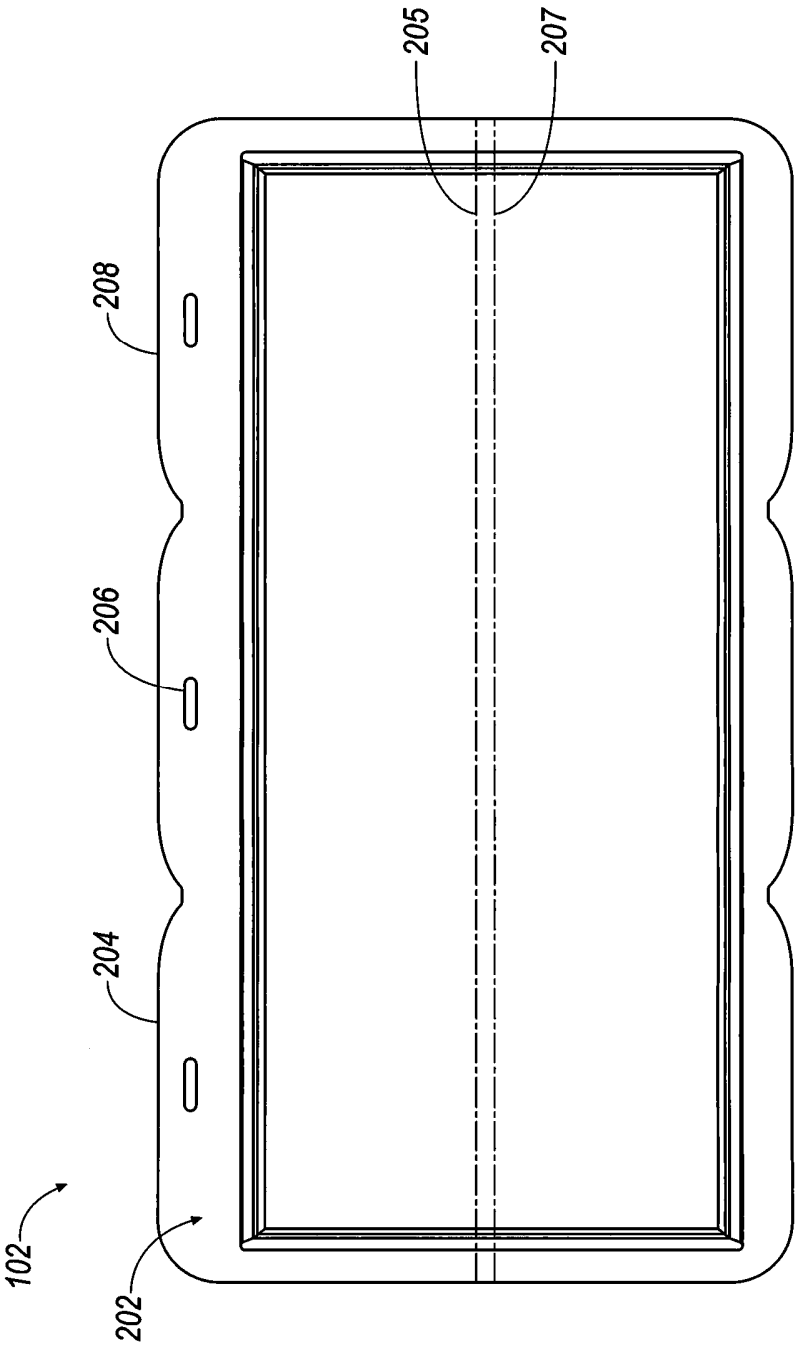


FIG. 2A

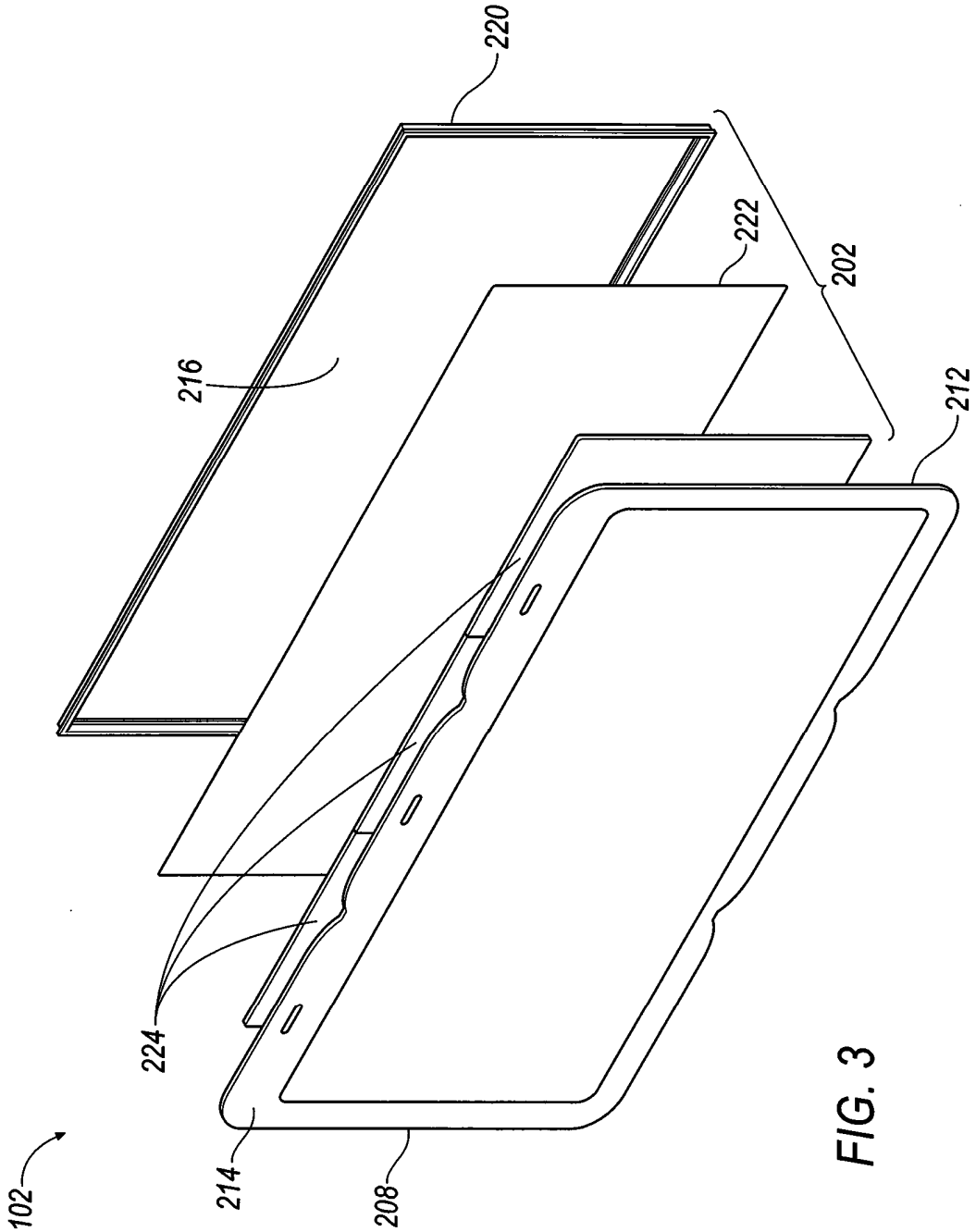


FIG. 3

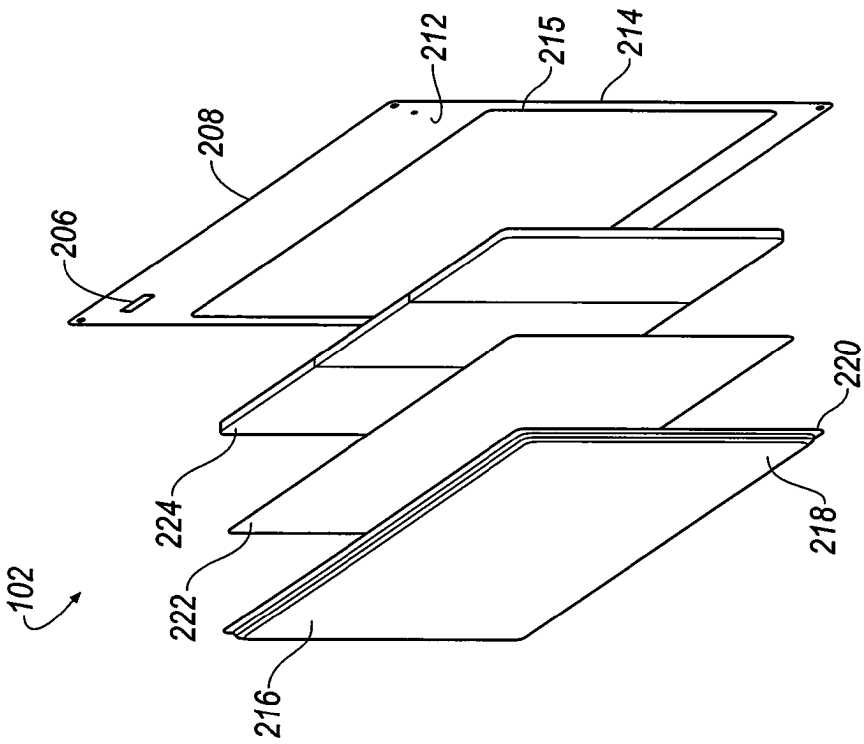

212
215
214
208
206
220
224
218
222
102
216

FIG. 4B

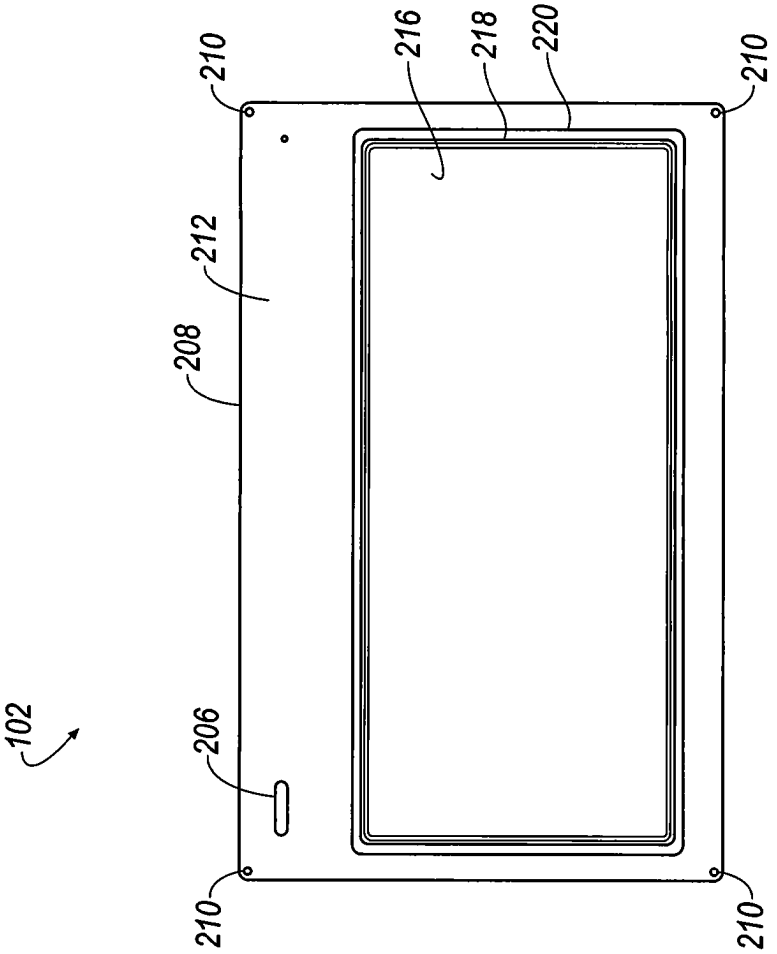

216
218
220
210
210
212
208
102
206
210
210

FIG. 4A

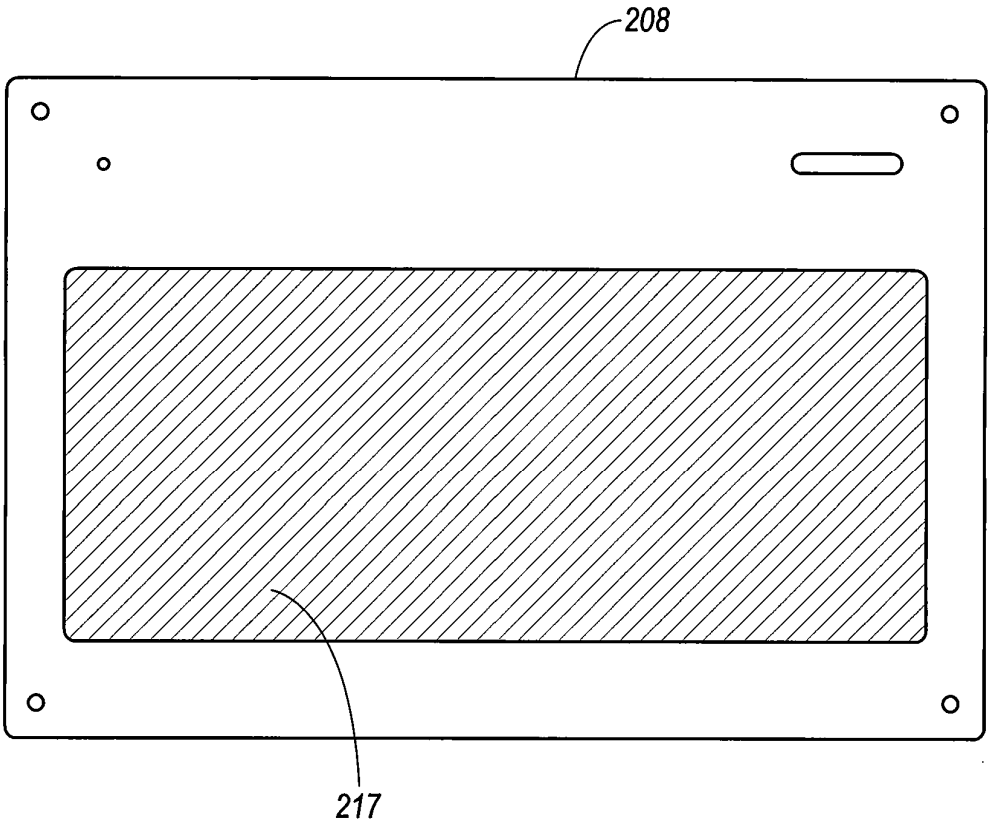


FIG. 5

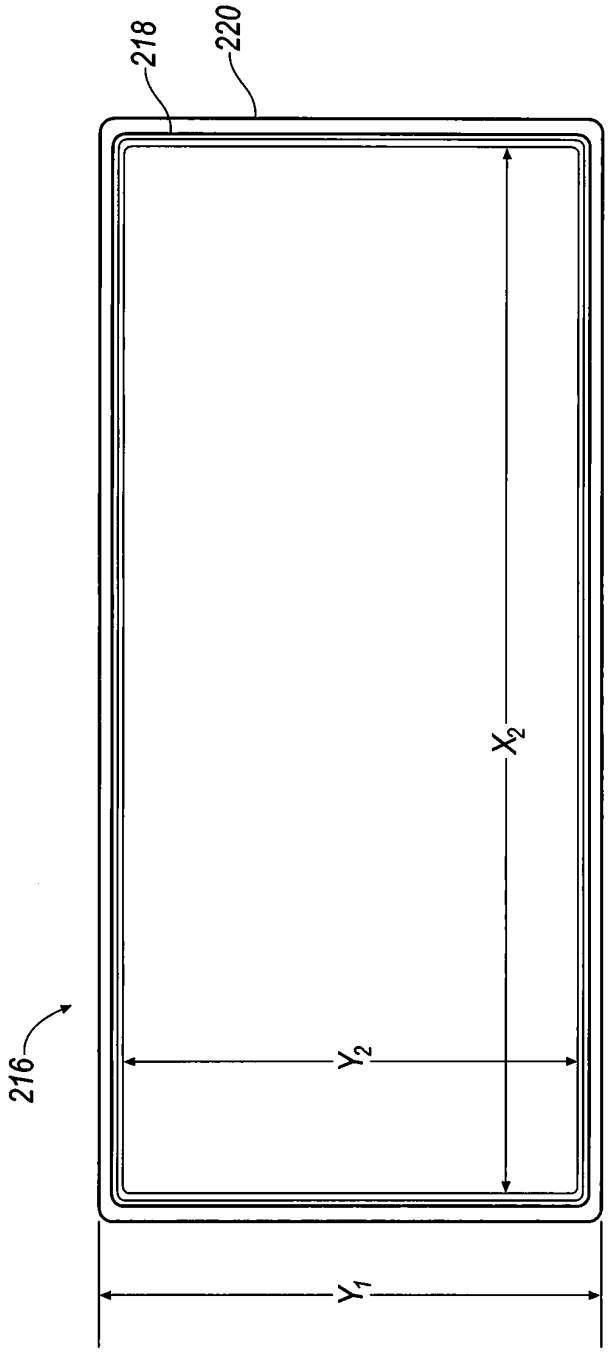


FIG. 6A

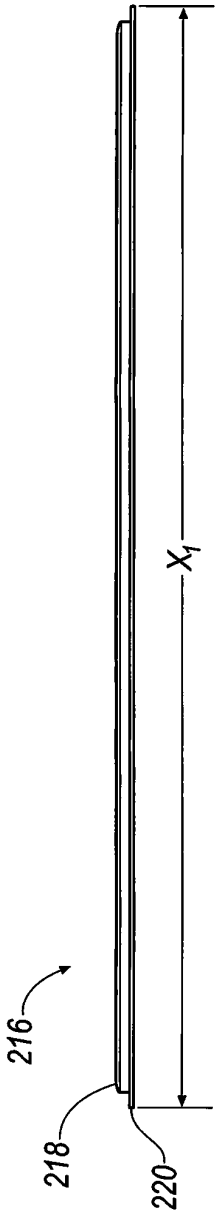


FIG. 6B

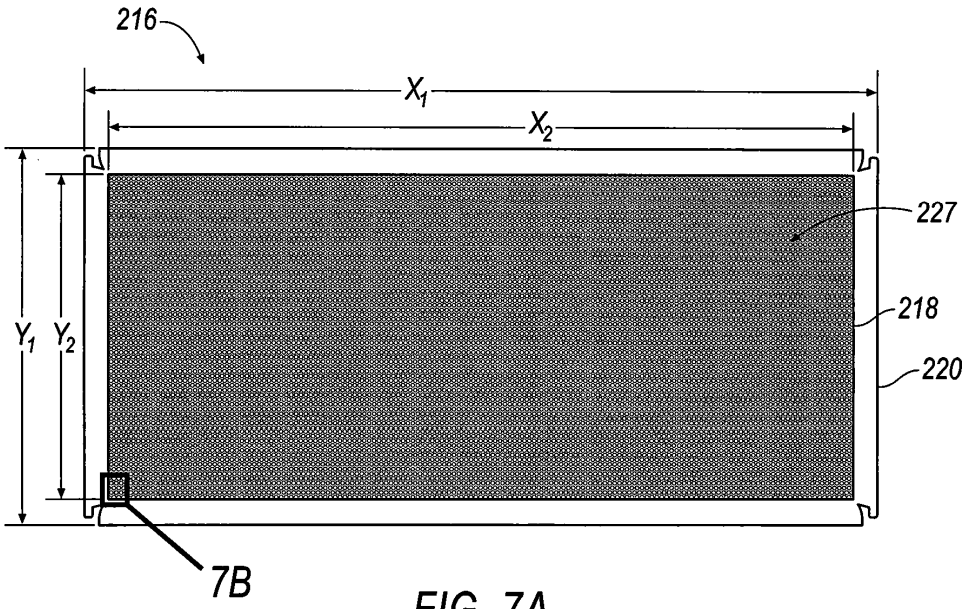


FIG. 7A

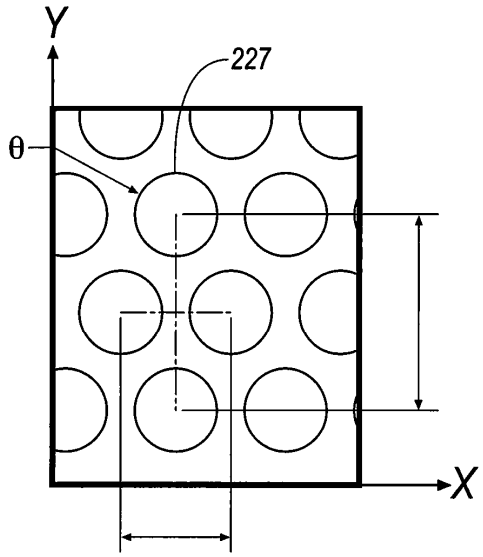


FIG. 7B

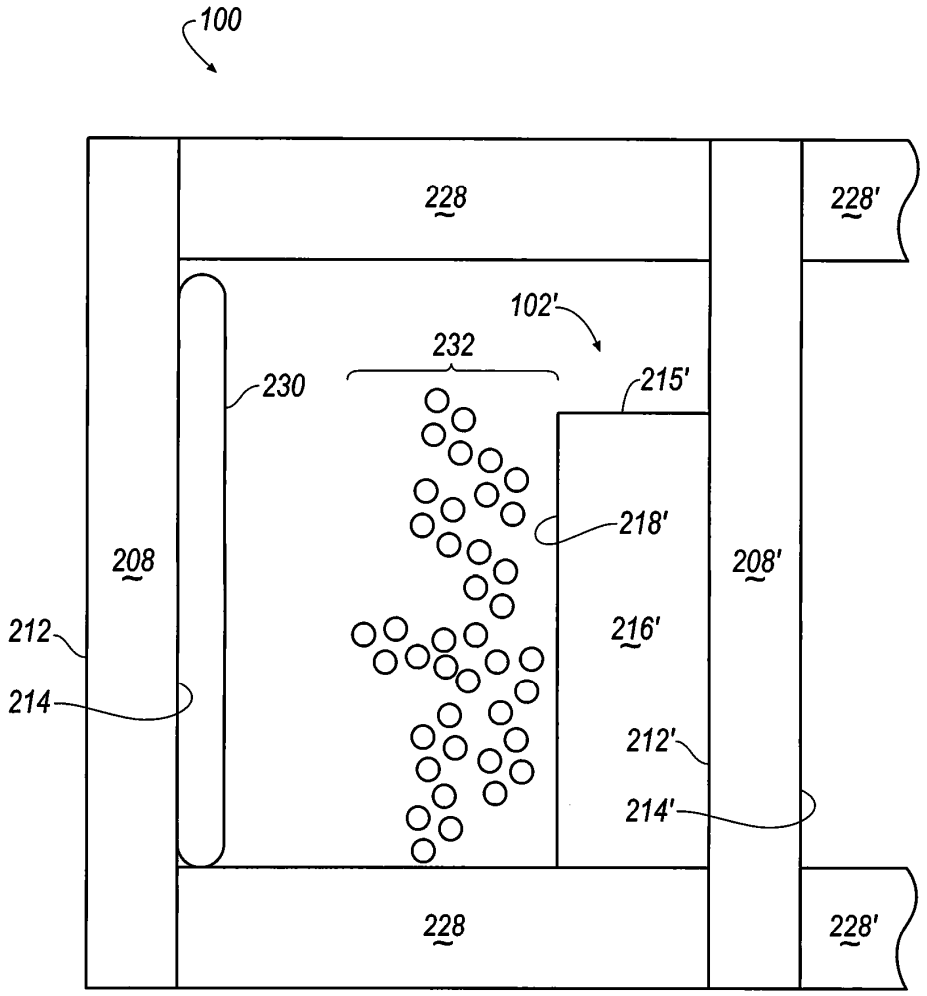

100
228
228'
102'
232
230
215'
218'
208
208'
216'
212
214
212'
214'
228
228'

FIG. 8

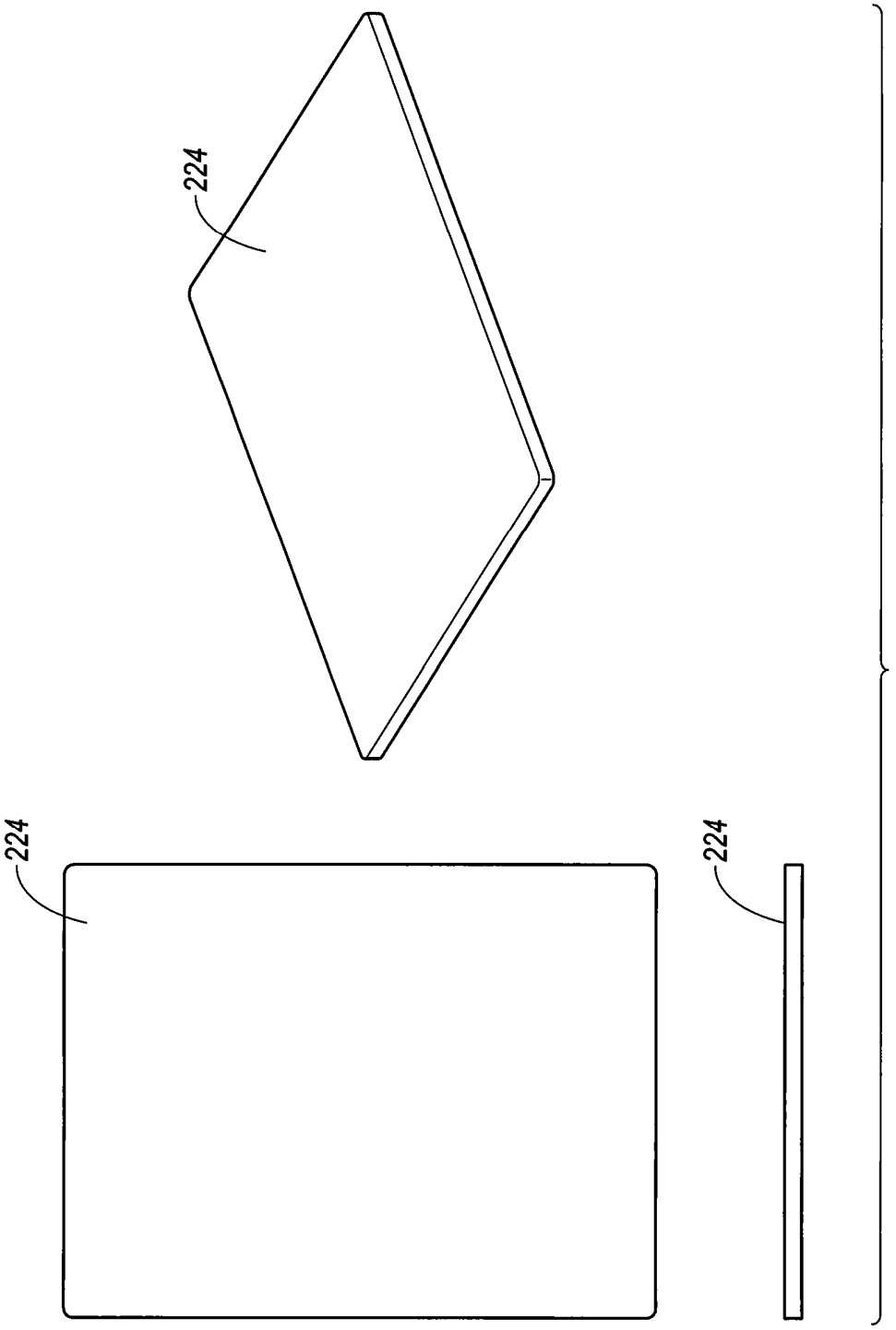


FIG. 9

FIG. 10

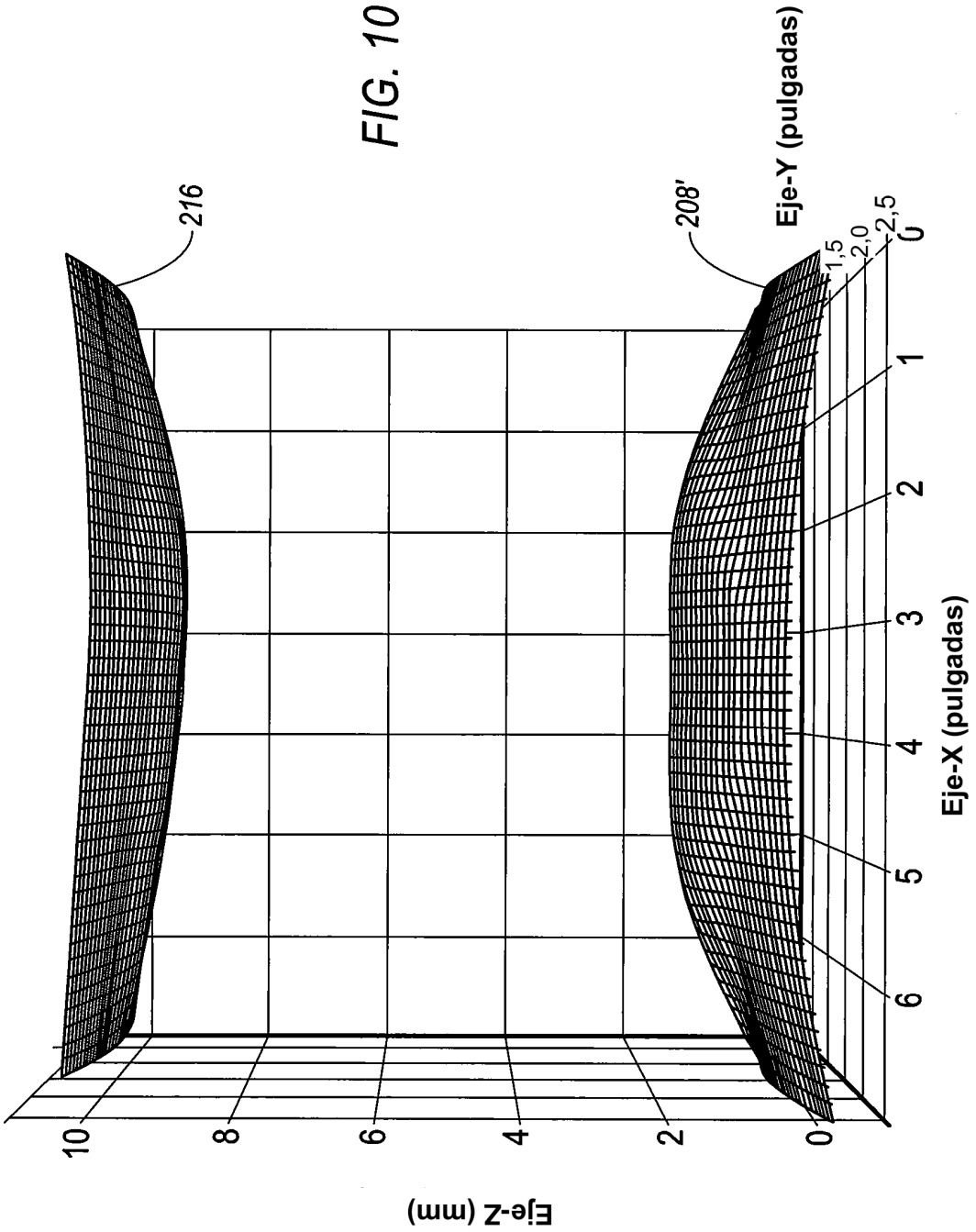
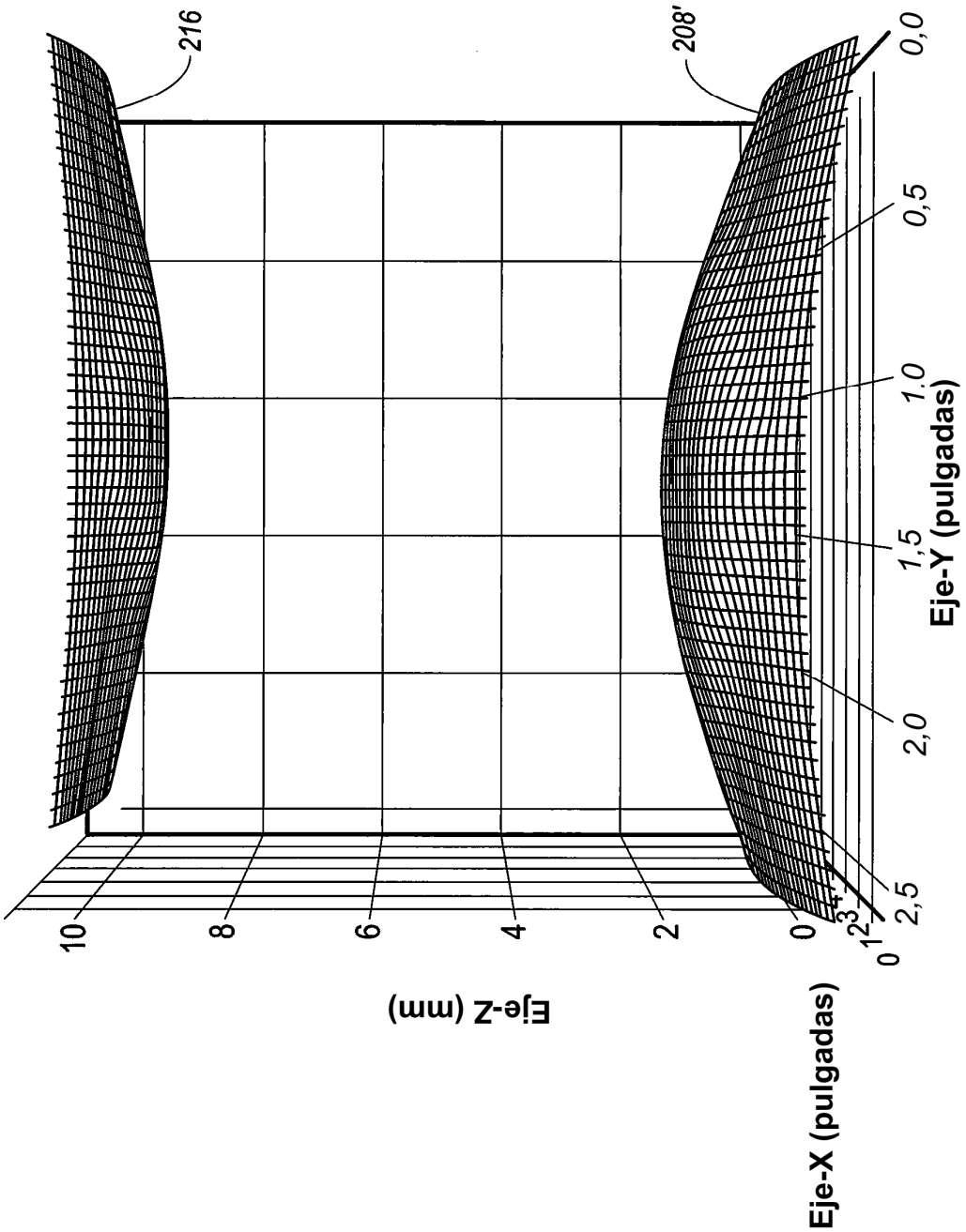

216
208'
Eje-Y (pulgadas)
0
1,5
2,0
2,5
1
2
3
4
5
6
Eje-X (pulgadas)
Eje-Z (mm)
0
2
4
6
8
10

FIG. 11


216
208'
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
Eje-Y (pulgadas)
0
1
2
3
4
Eje-X (pulgadas)
0
2
4
6
8
10
Eje-Z (mm)

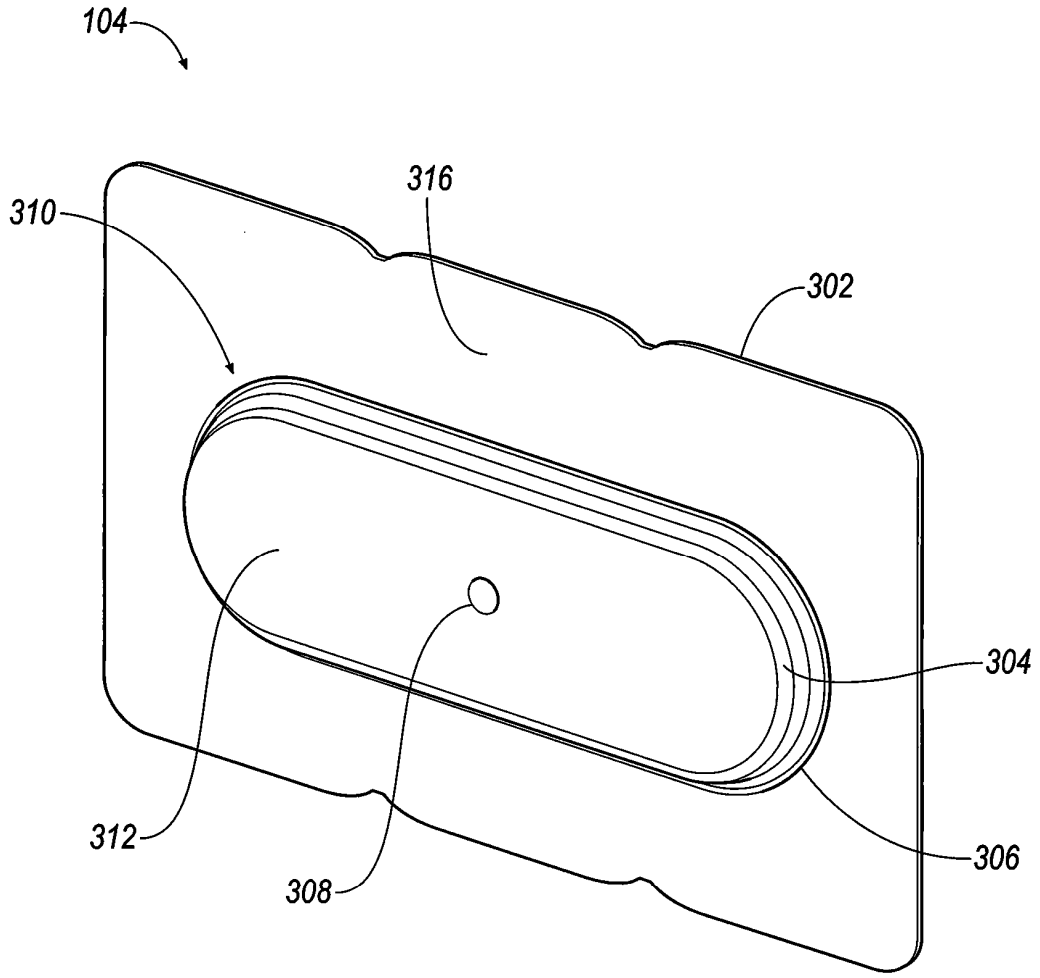


FIG. 12

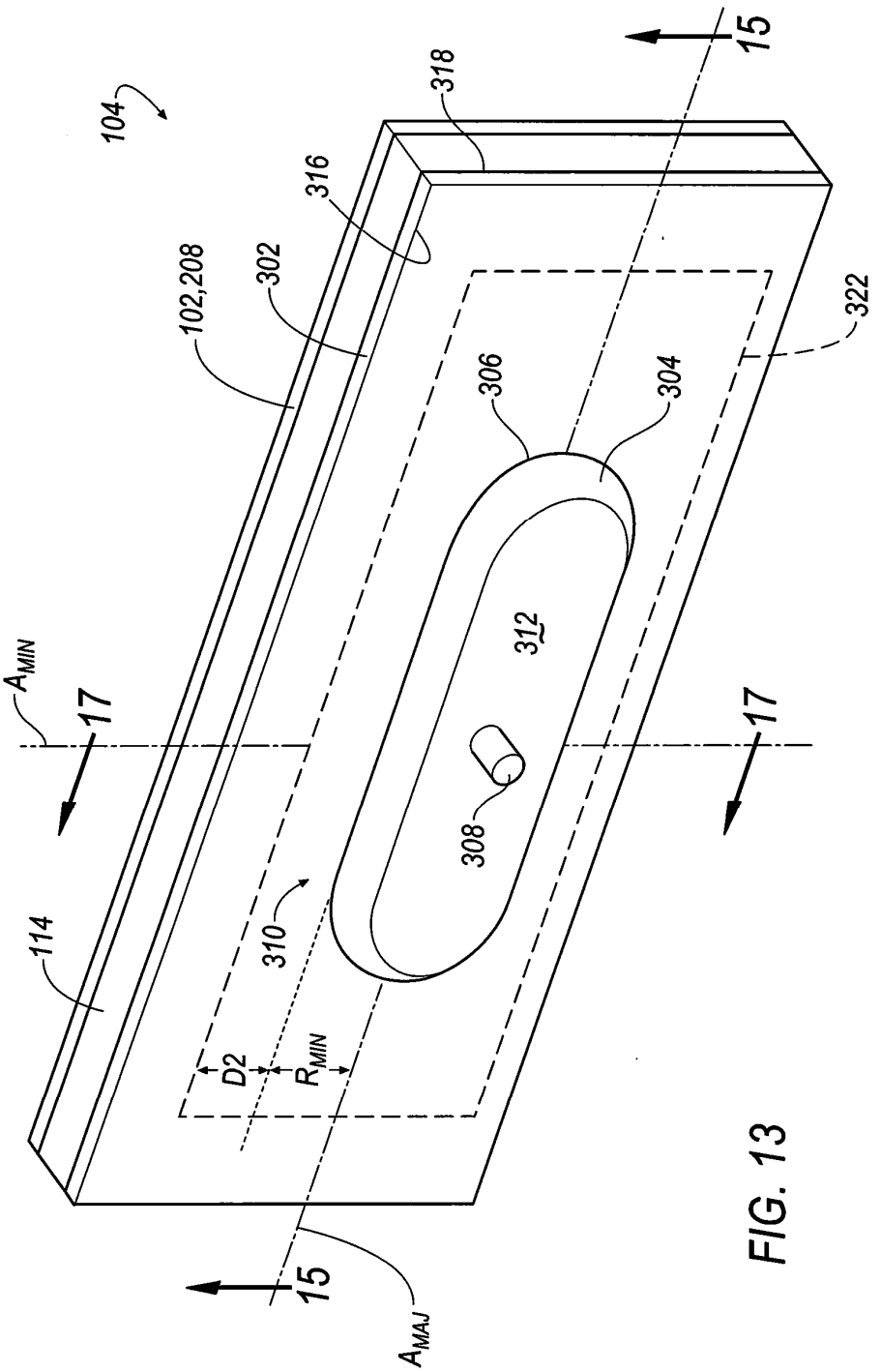

104
318
316
102,208
302
322
306
304
312
308
310
114
D2
R_{MIN}
A_{MIN}
A_{MAJ}
15
15
17
17

FIG. 13

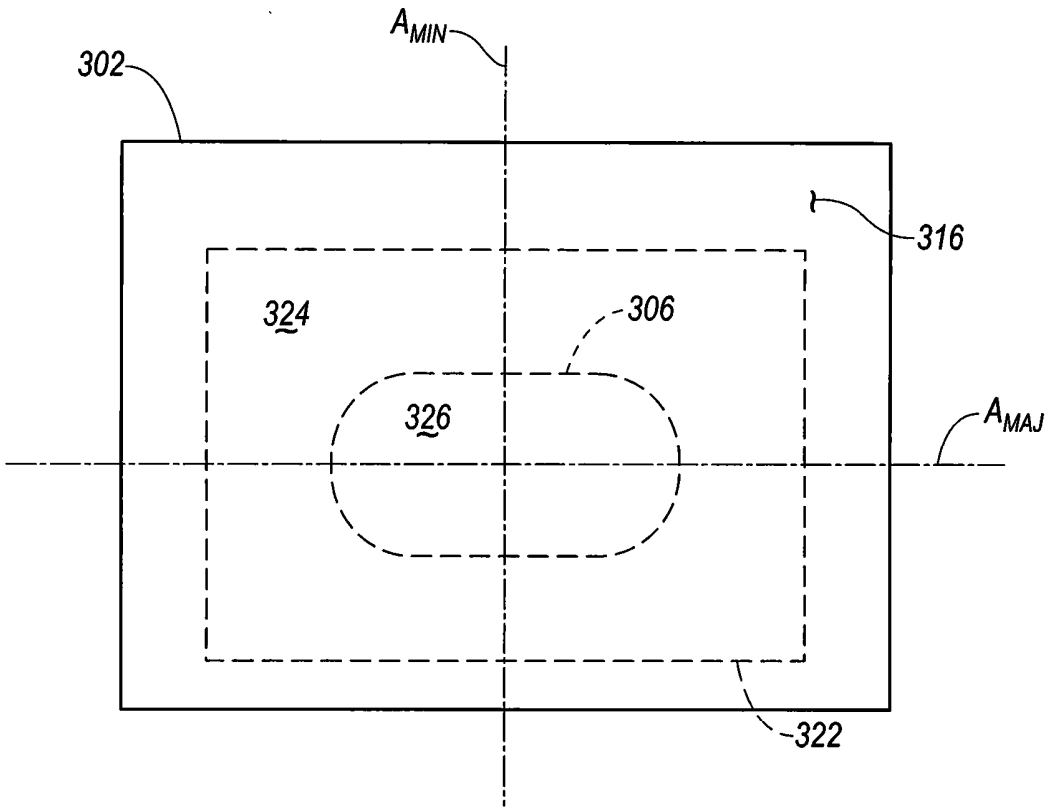


FIG. 14

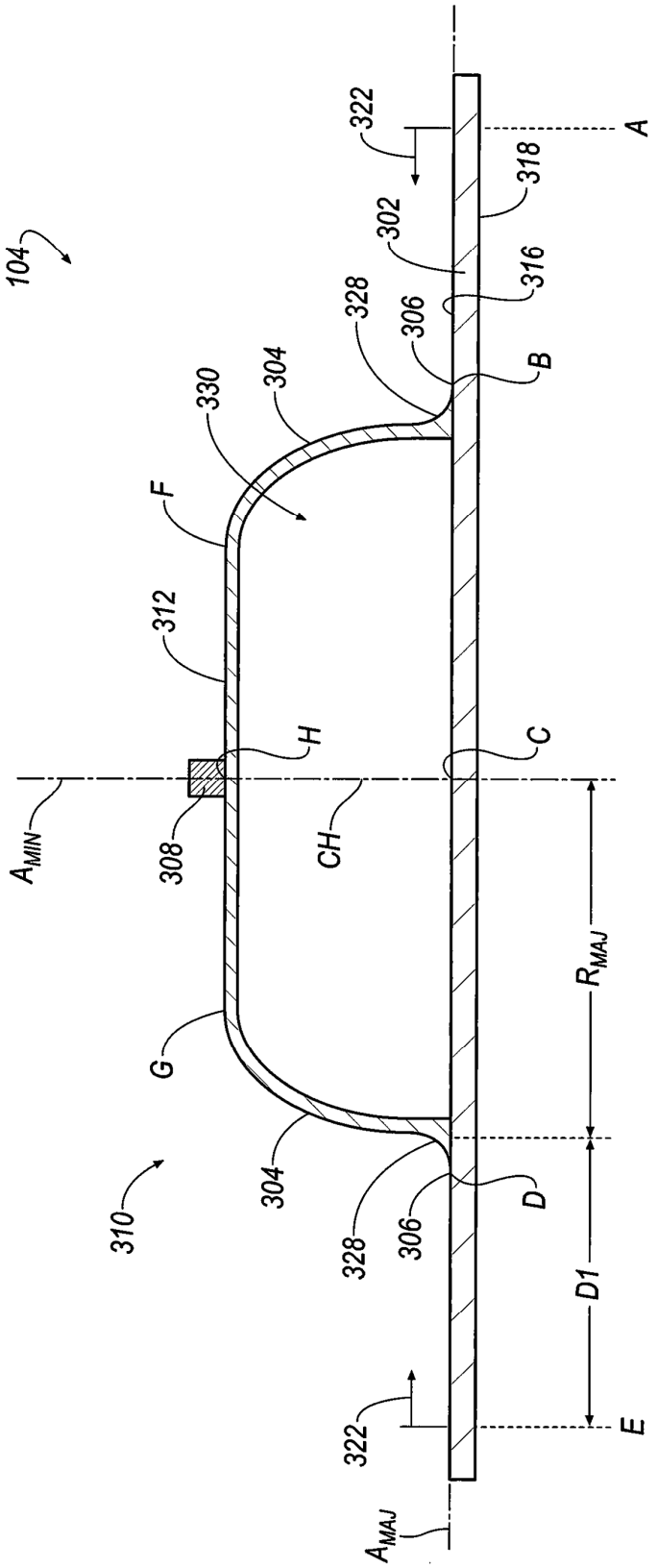

104
322
A
318
302
316
328
306
B
330
304
F
312
H
C
A_{MIN}
308
CH
G
R_{MAJ}
310
304
328
306
D
D1
322
E
A_{MAJ}

FIG. 15

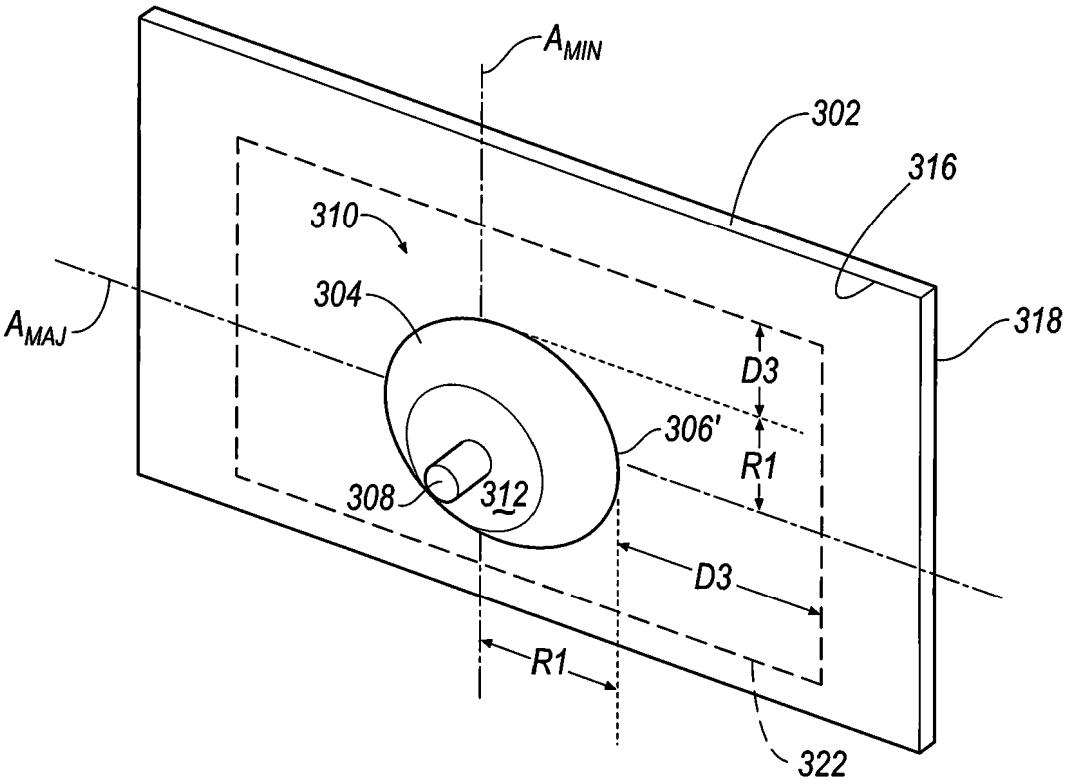


FIG. 16

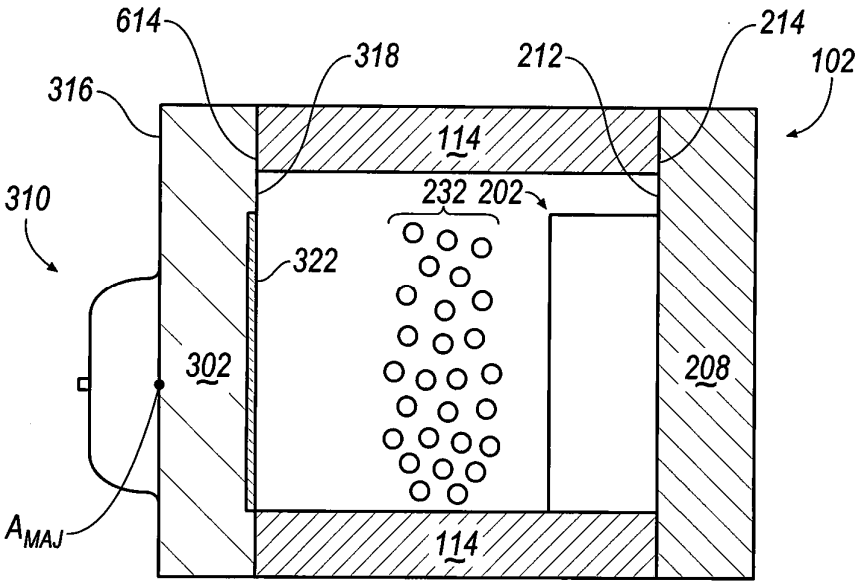

614
318
212
214
102
316
114
232 202
310
322
302
208
A_{MAJ}
114

FIG. 17

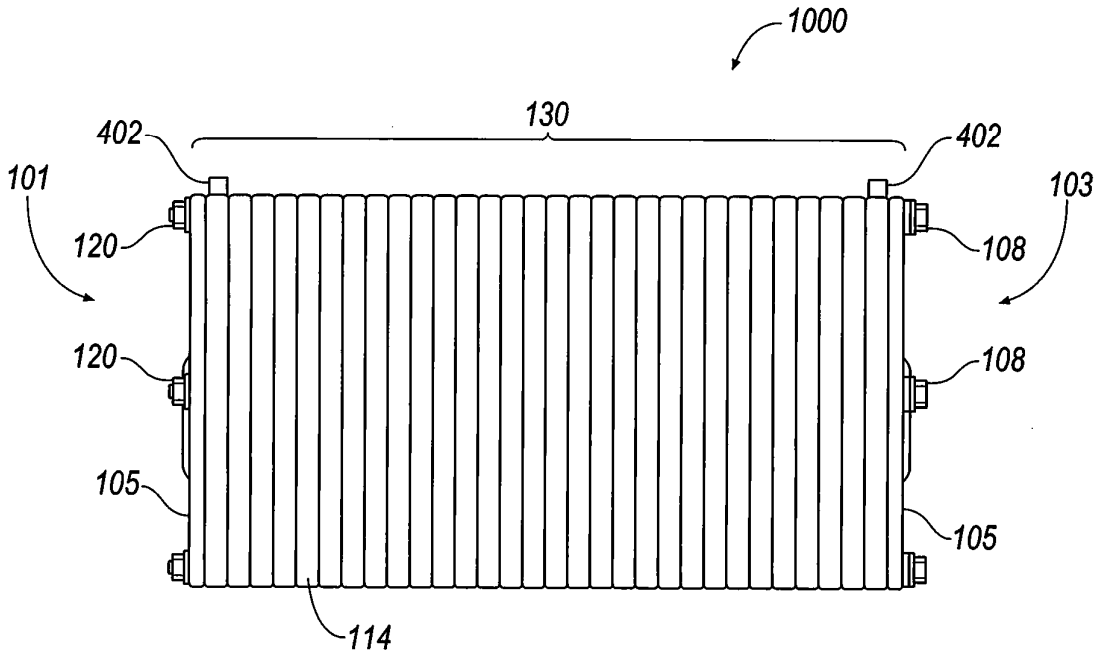

1000
130
402
402
101
103
120
108
120
108
105
105
114

FIG. 18

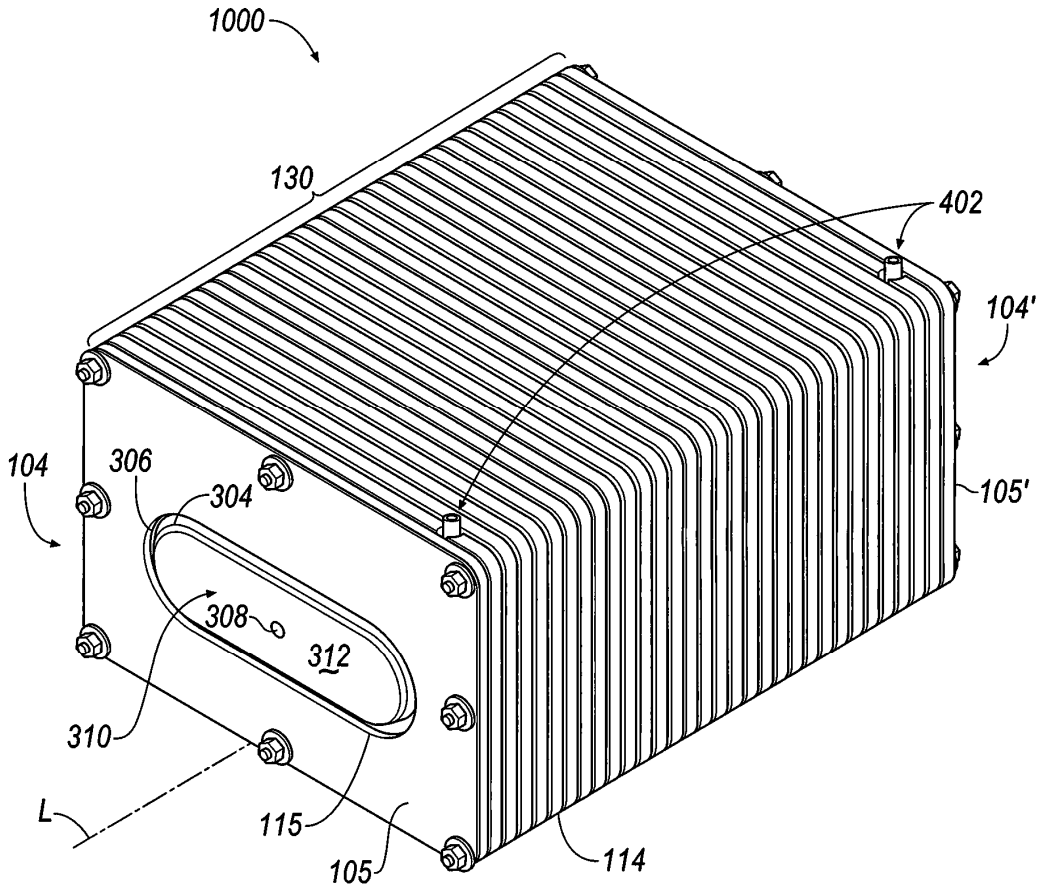


FIG. 19

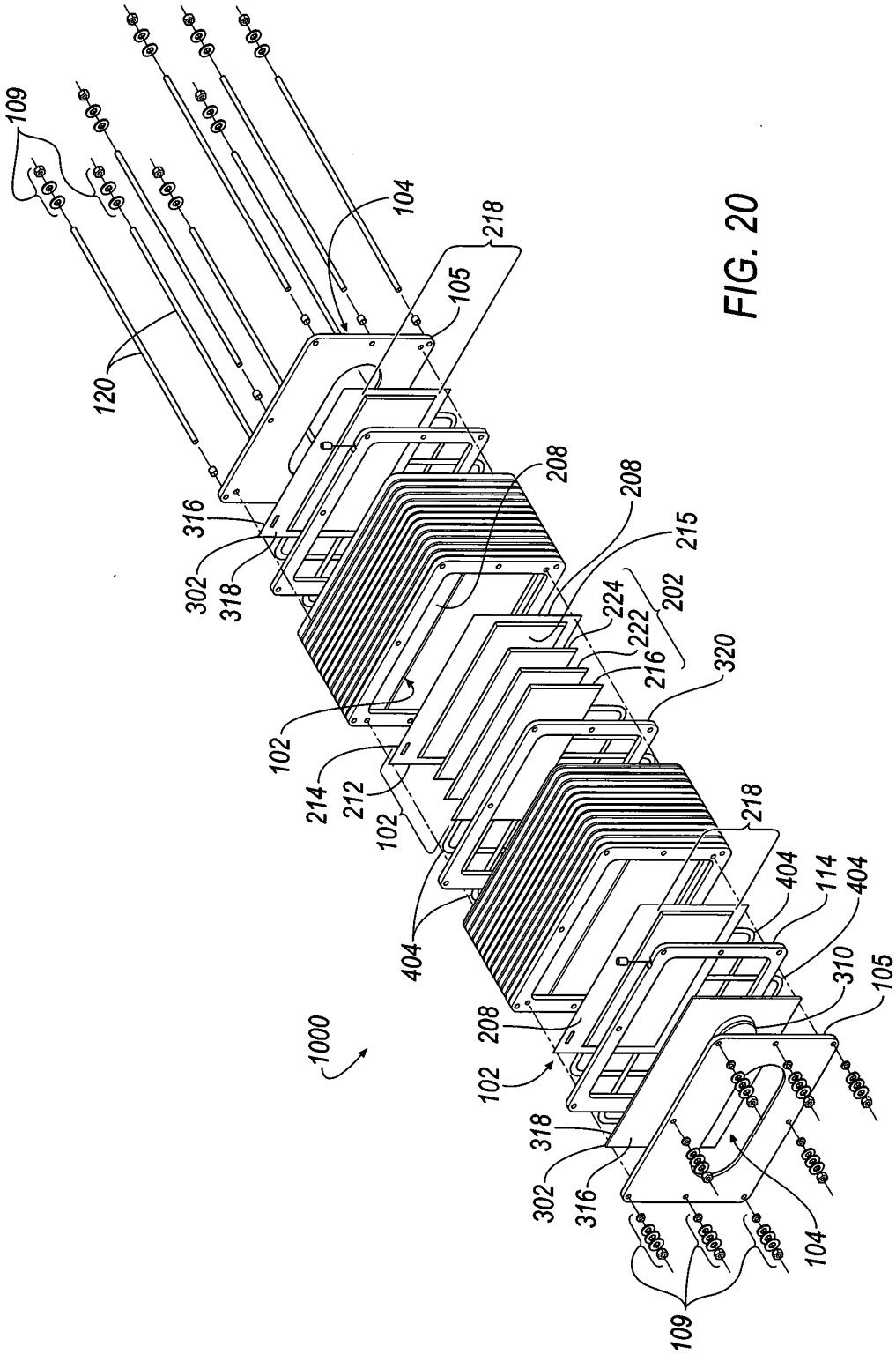

109
104
218
105
120
316
208
208
215
302
318
224
202
222
216
320
102
214
212
102
218
404
114
404
404
310
105
1000
208
102
318
302
316
104
109

FIG. 20

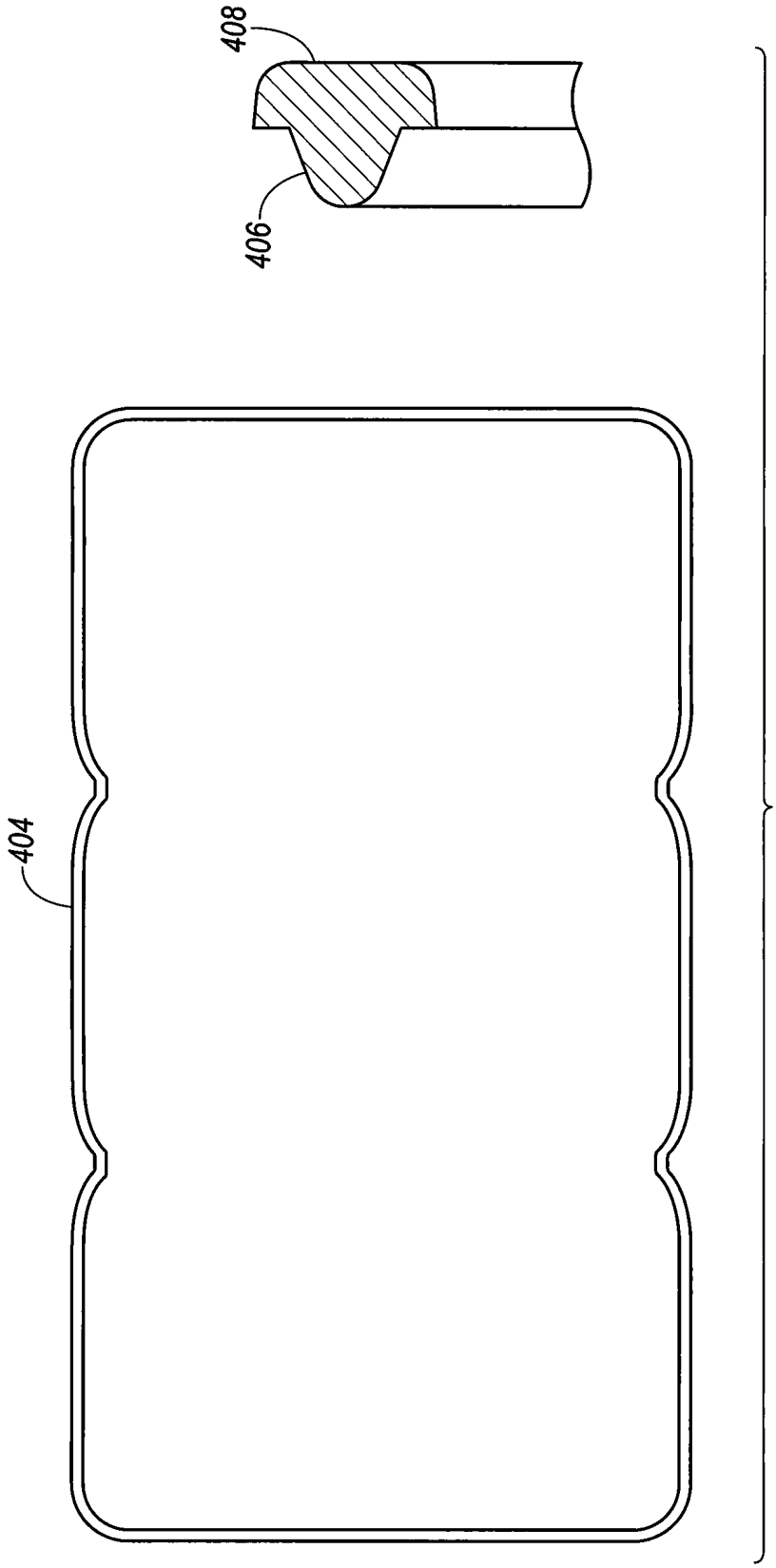


FIG. 21

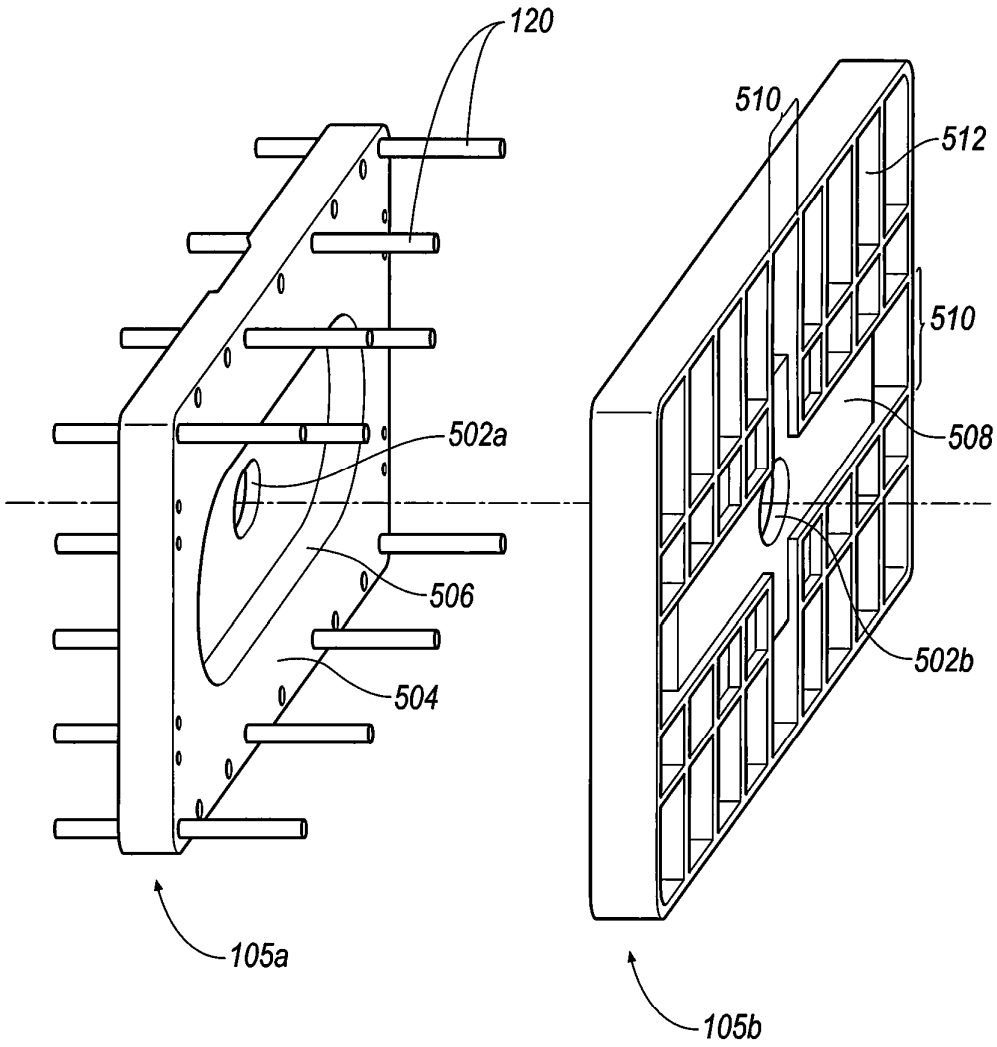


FIG. 22

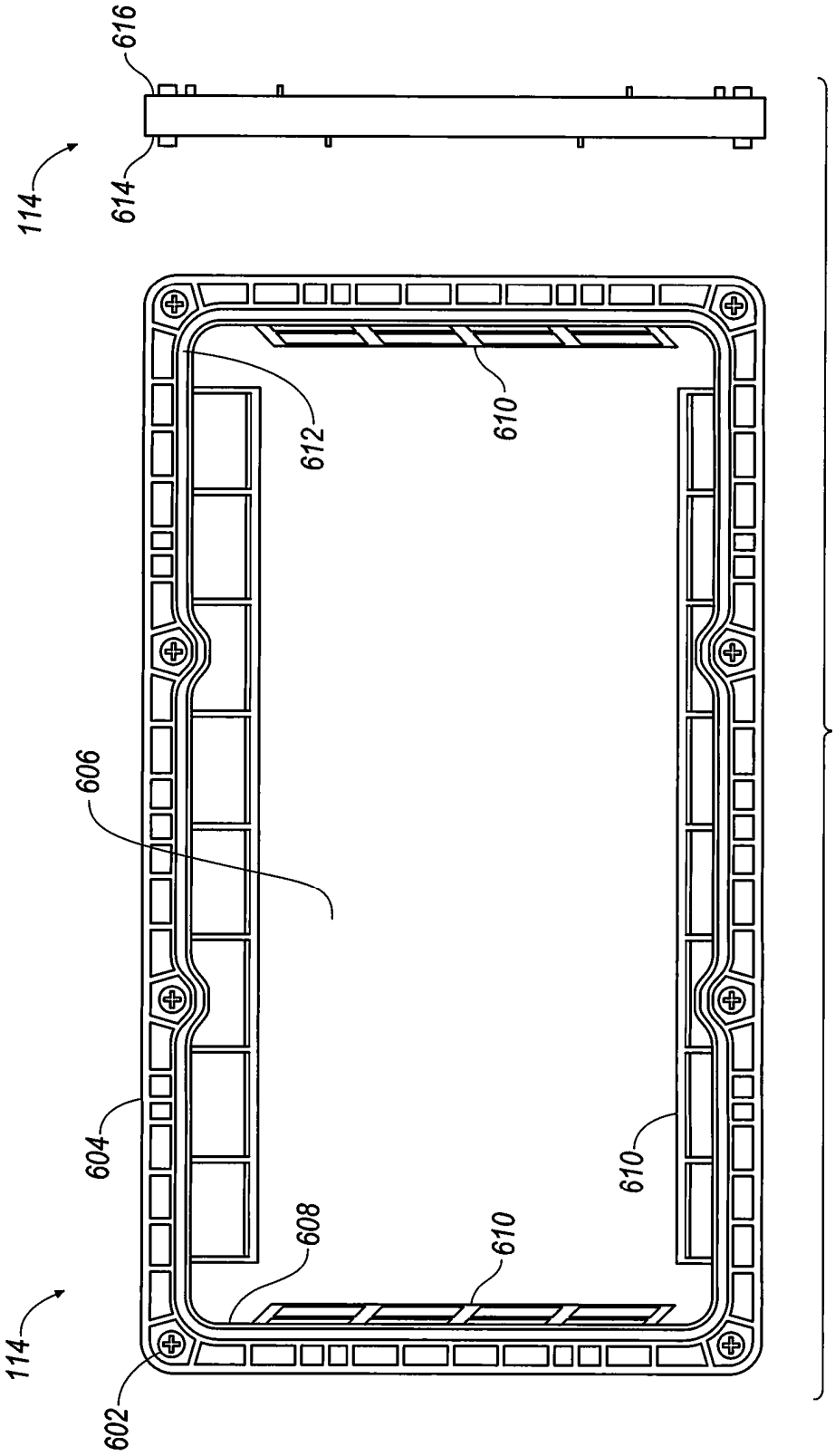


FIG. 23

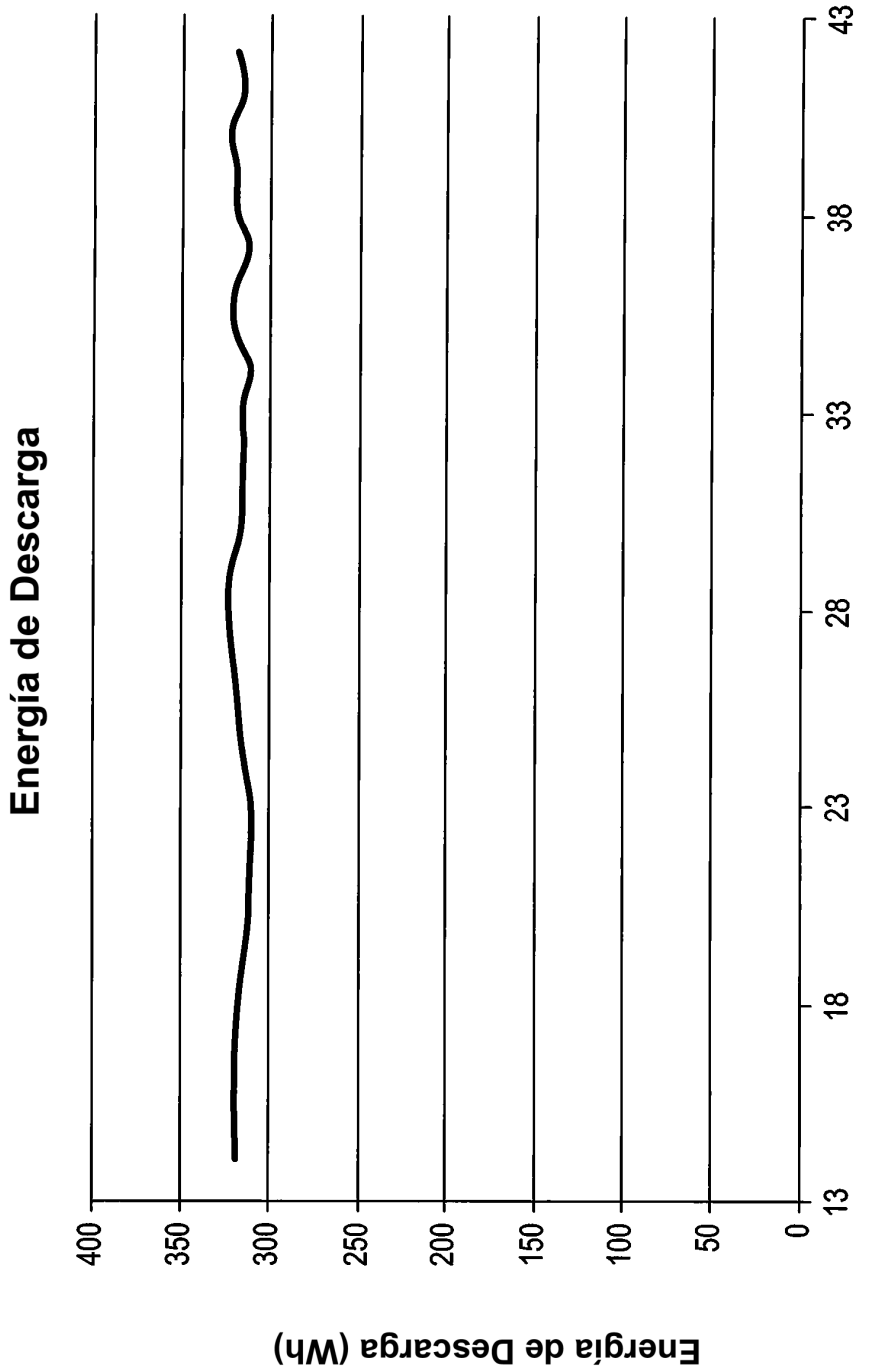

Energía de Descarga
Energía de Descarga (Wh)
400
350
300
250
200
150
100
50
0
13
18
23
28
33
38
43
Nº. Ciclos

FIG. 24

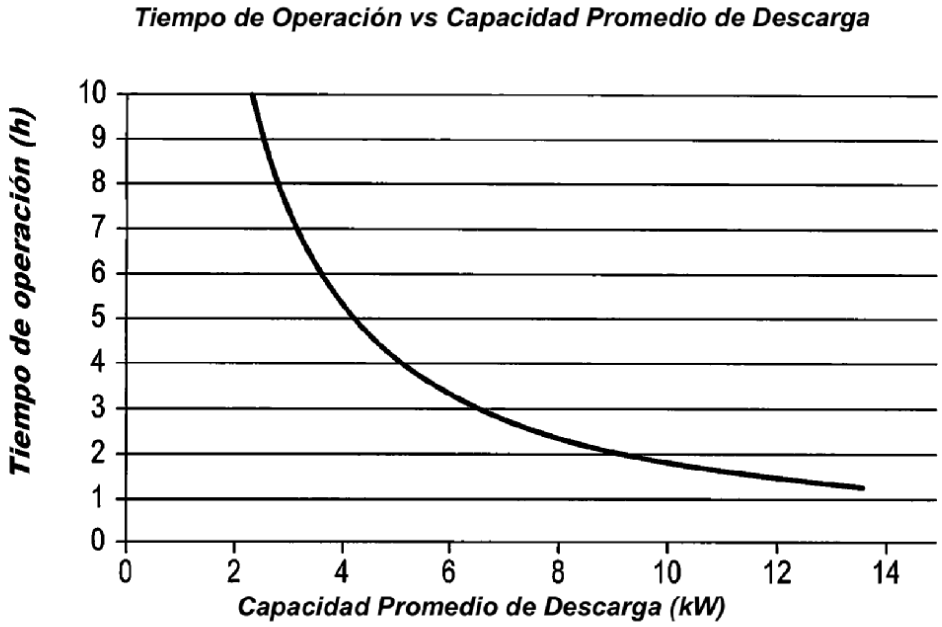


FIG. 25A

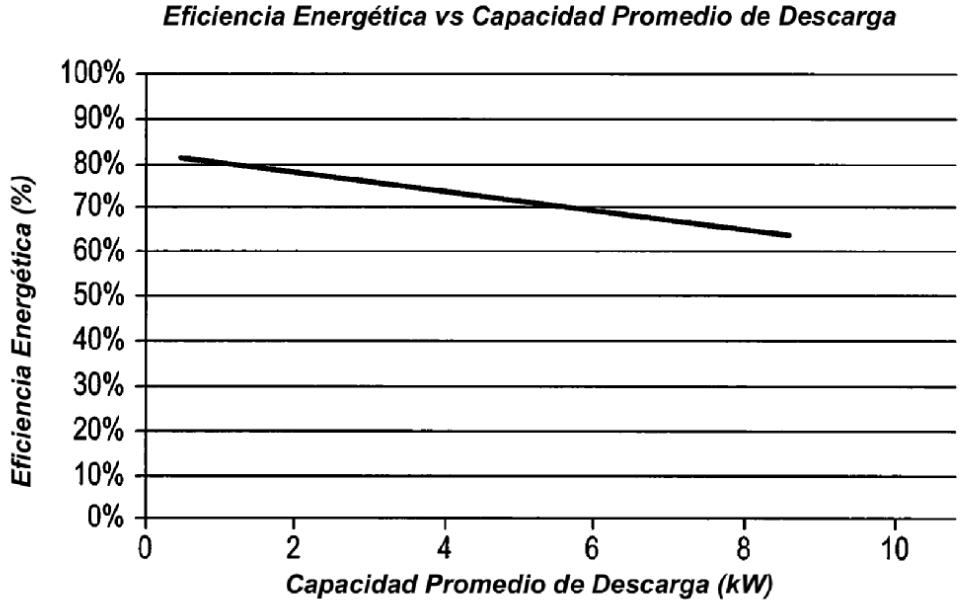


FIG. 25B

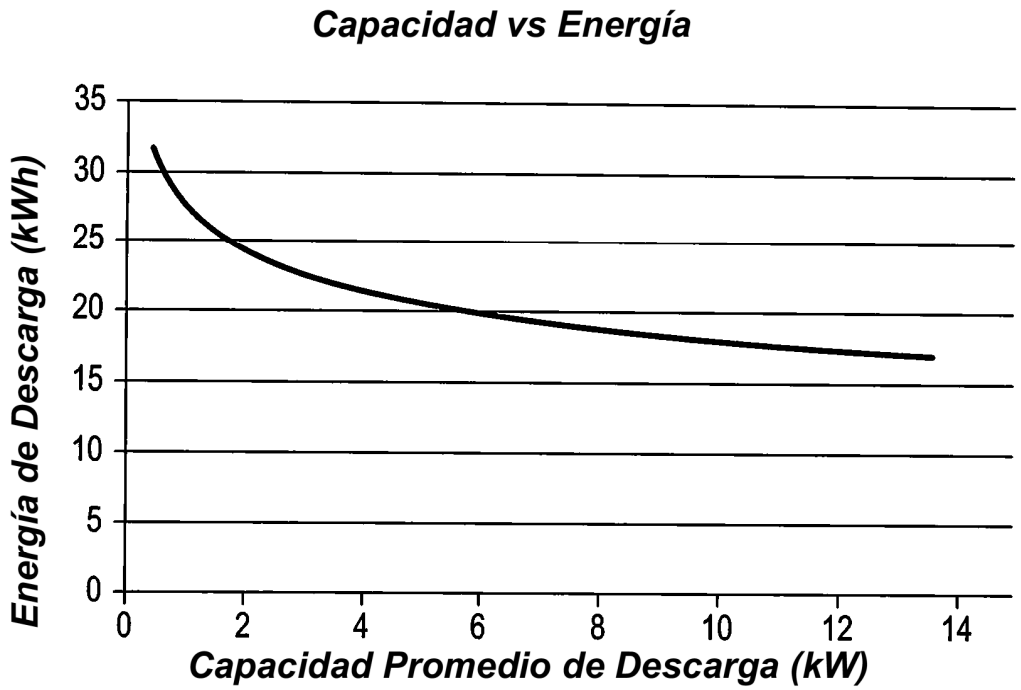

Capacidad vs Energía
Energía de Descarga (kWh)
35
30
25
20
15
10
5
0
0
2
4
6
8
10
12
14
Capacidad Promedio de Descarga (kW)

FIG. 26

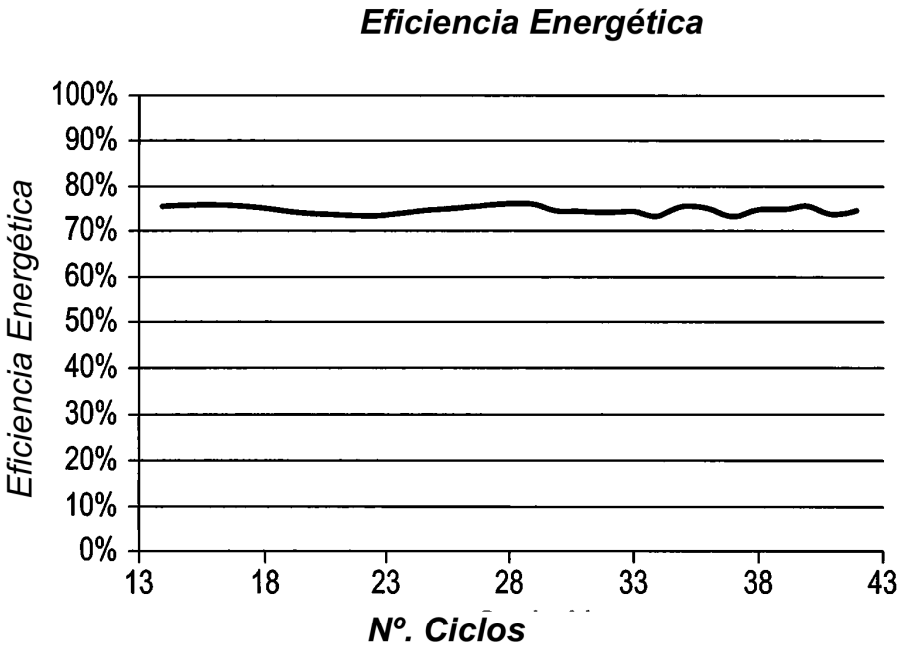


FIG. 27A

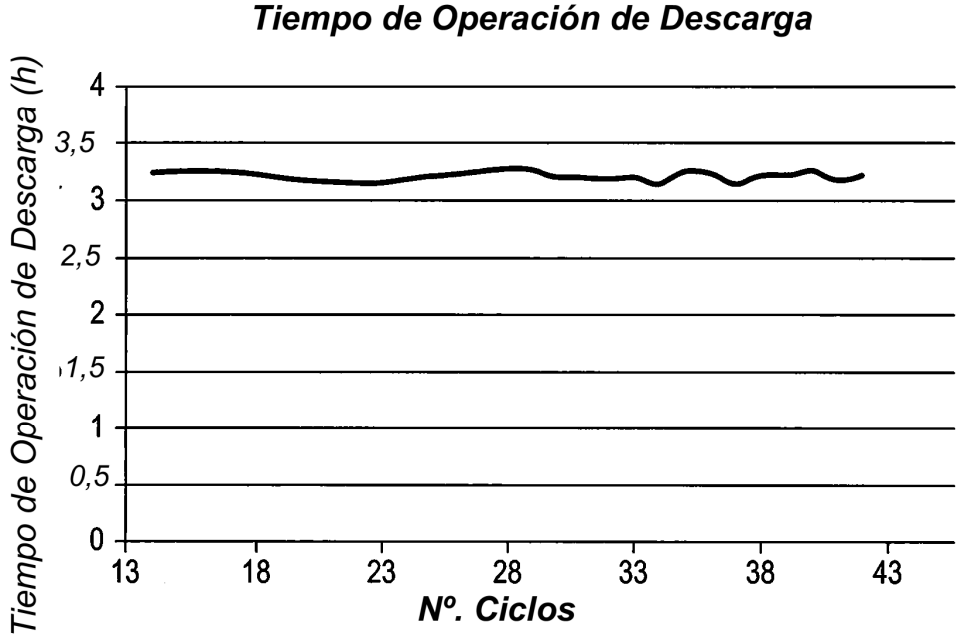


FIG. 27B

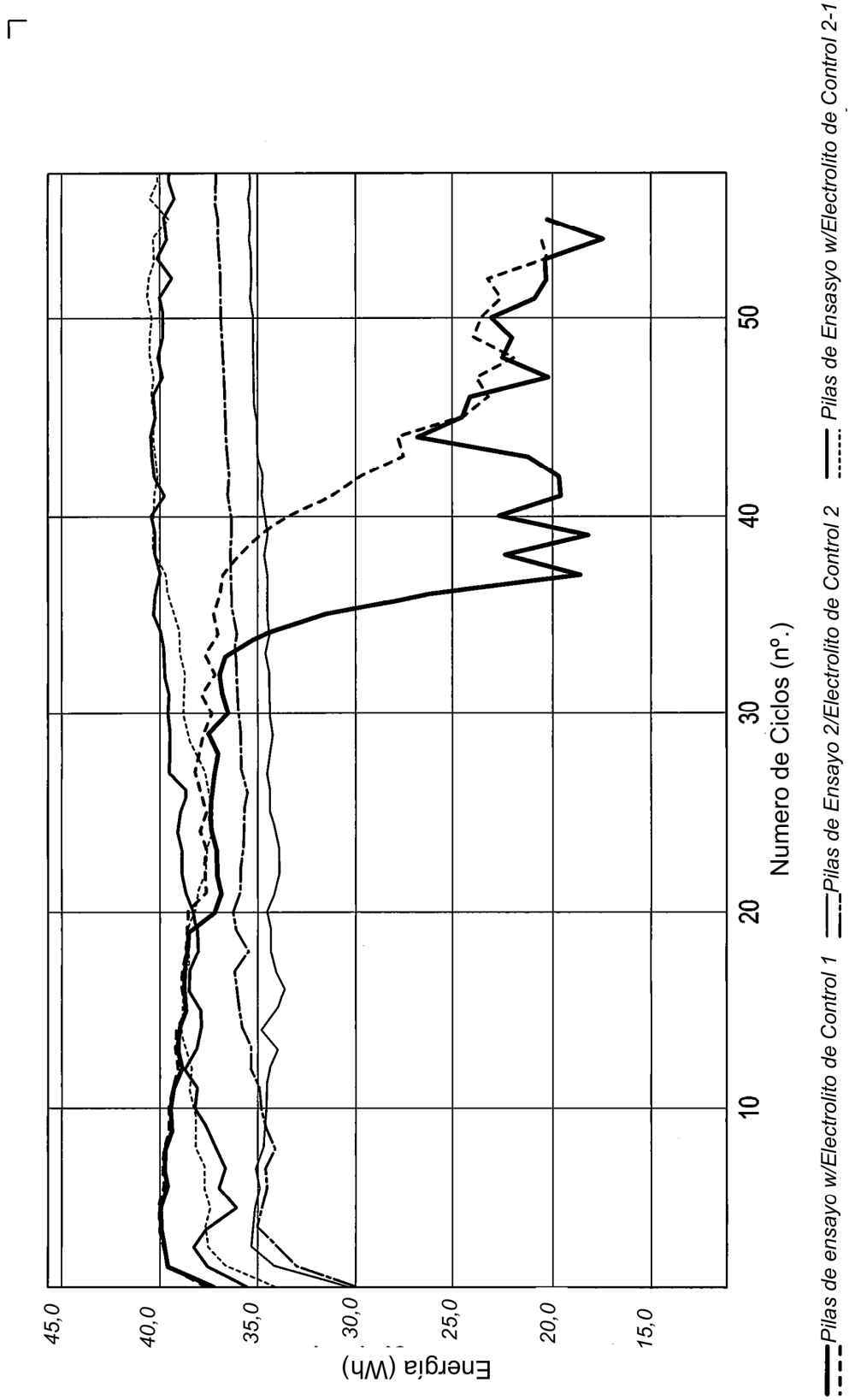

Energía (Wh)
45,0
40,0
35,0
30,0
25,0
20,0
15,0
10
20
30
40
50
Numero de Ciclos (nº.)
Pilas de ensayo w/Electrolito de Control 1
Pilas de Ensayo 2/Electrolito de Control 2
Pilas de Ensasyo w/Electrolito de Control 2-1

FIG. 28

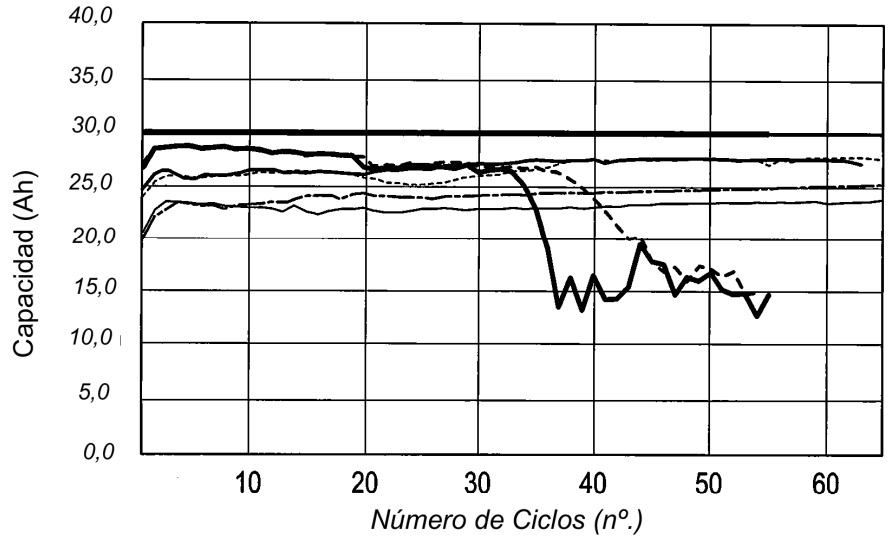


FIG. 29A

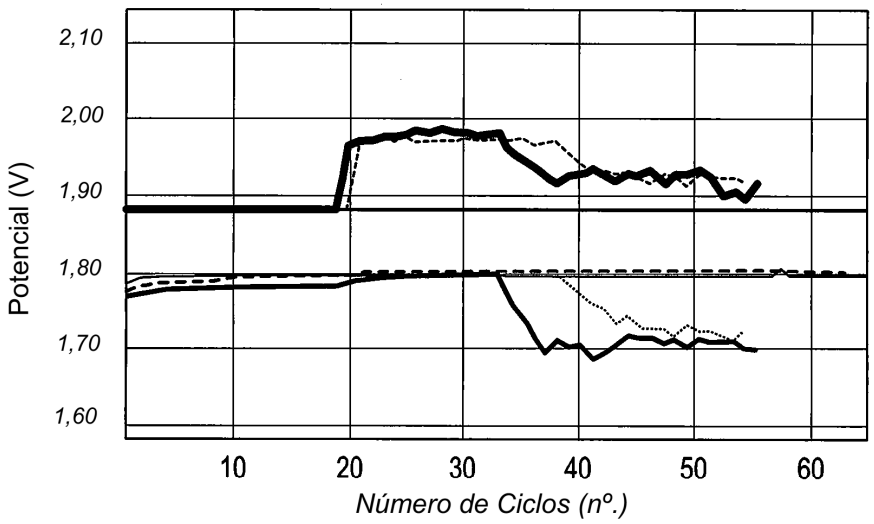


FIG. 29B

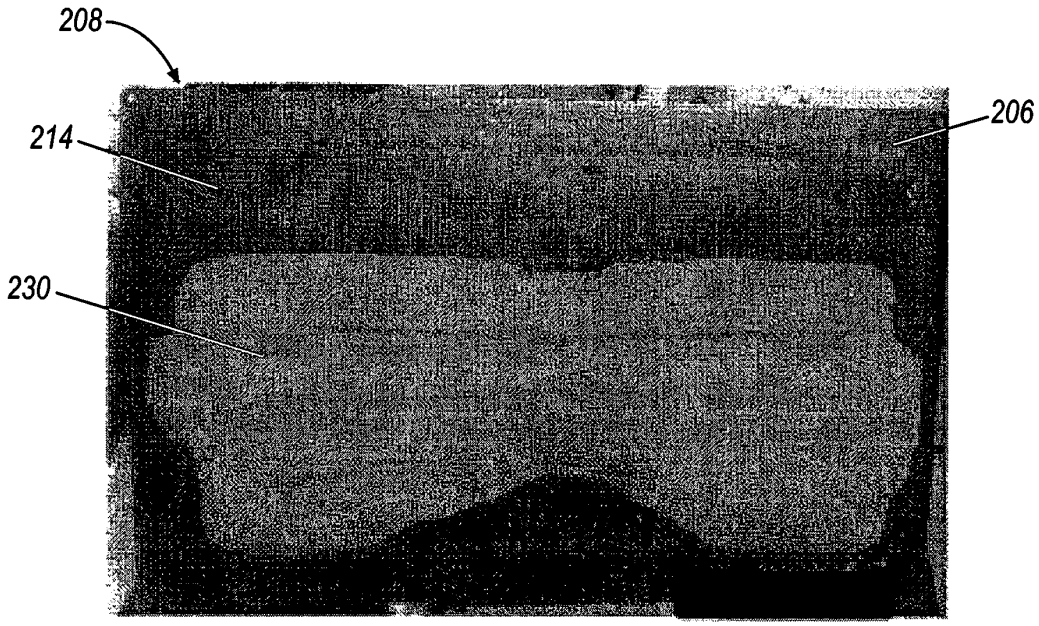


FIG. 30A

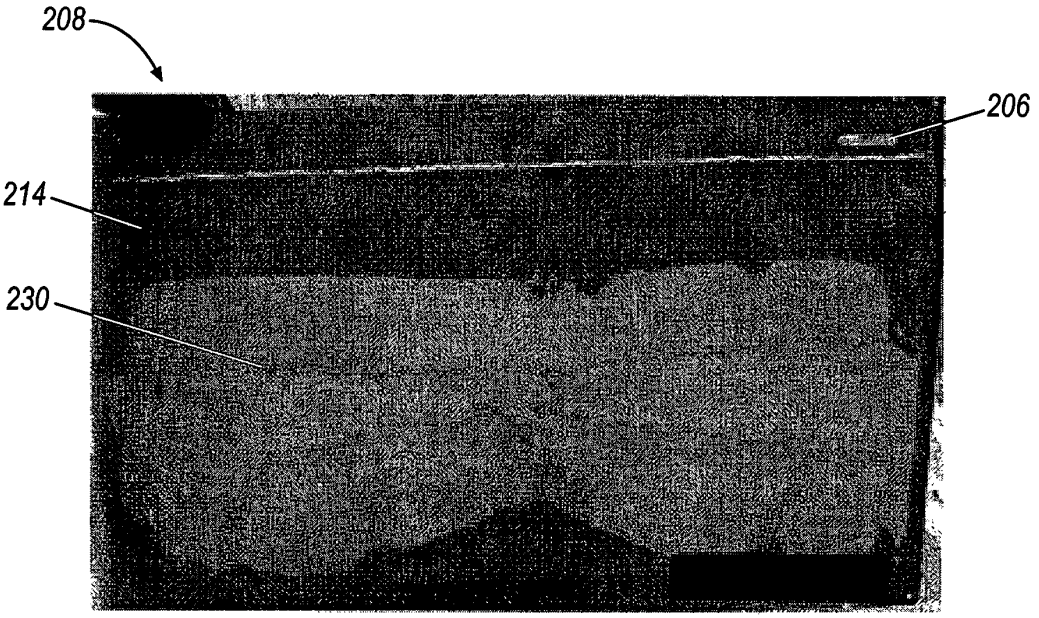


FIG. 30B

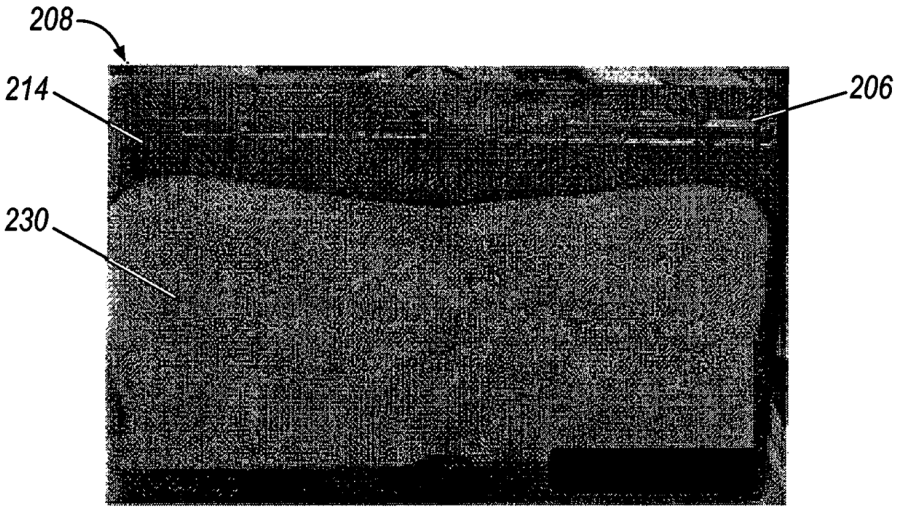


FIG. 31A

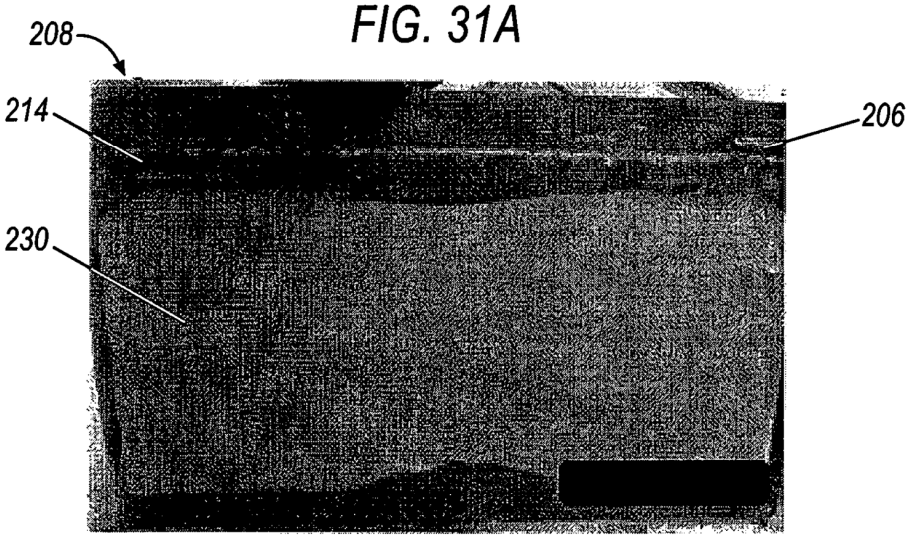


FIG. 31B

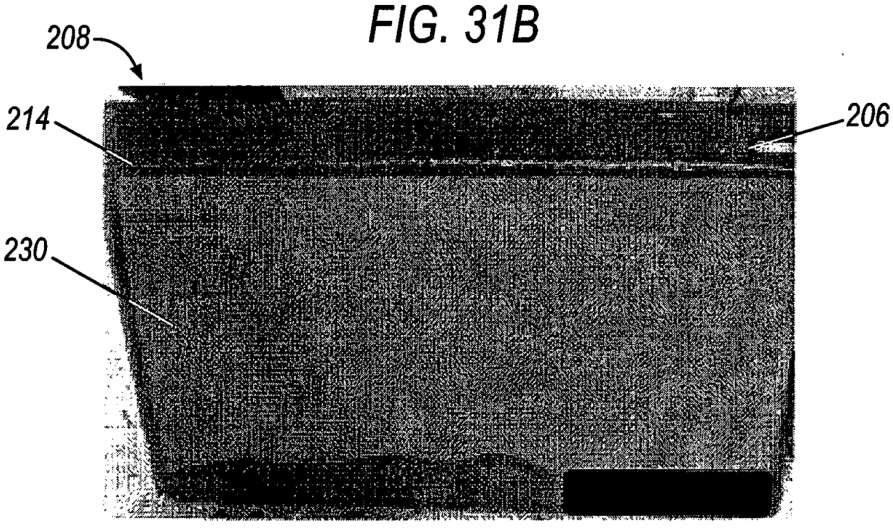


FIG. 31C

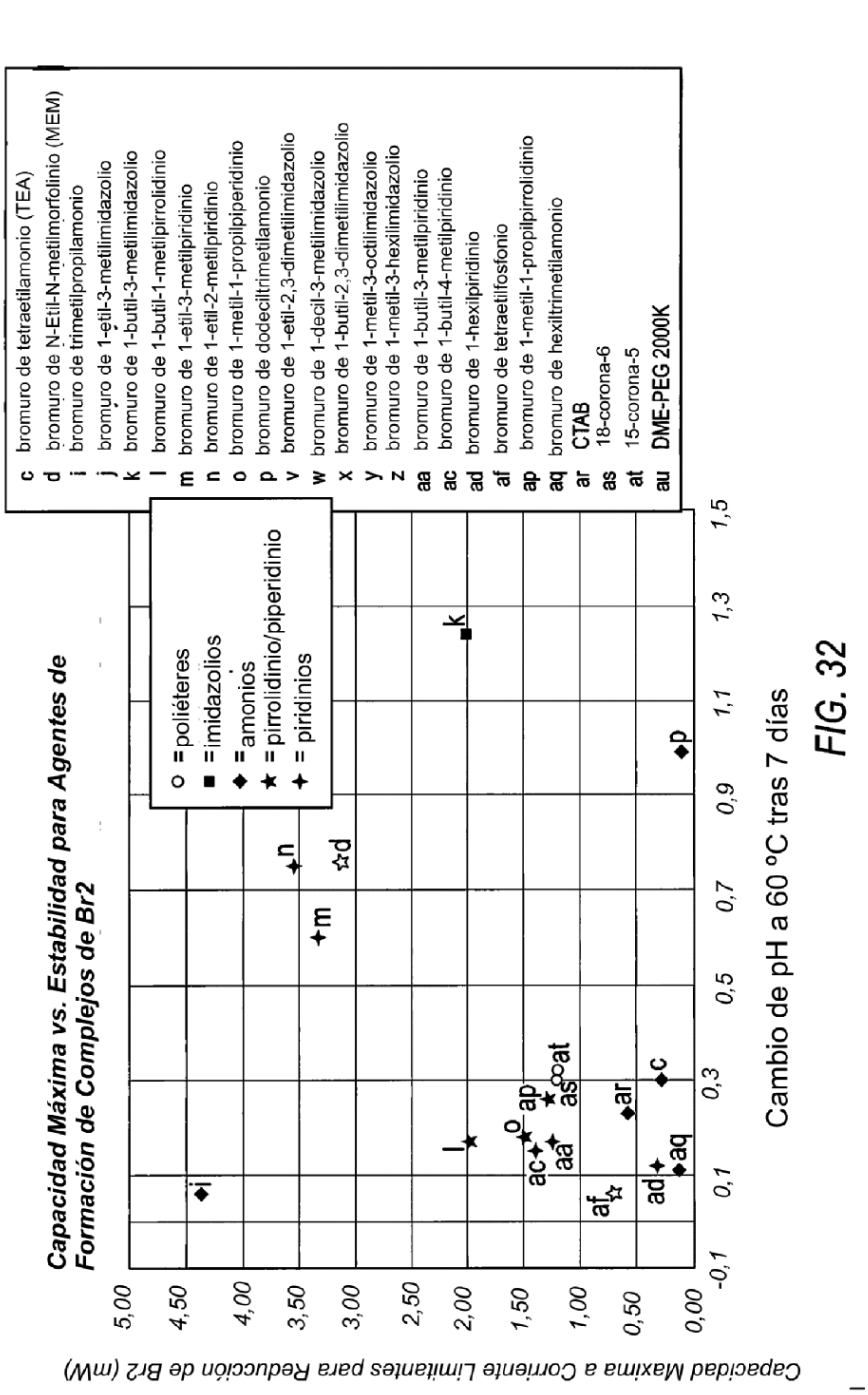

Capacidad Máxima vs. Estabilidad para Agentes de Formación de Complejos de Br2
Capacidad Máxima a Corriente Limitantes para Reducción de Br2 (mW)
Cambio de pH a 60 °C tras 7 días
5,00
4,50
4,00
3,50
3,00
2,50
2,00
1,50
1,00
0,50
0,00
-0,1
0,1
0,3
0,5
0,7
0,9
1,1
1,3
1,5
○ = poliéteres
■ = imidazolios
◆ = amonios
★ = pirrolidinio/piperidinio
✦ = piridinios
c bromuro de tetraetilamonio (TEA)
d bromuro de N-Etil-N-metilmorfolinio (MEM)
i bromuro de trimetilpropilamonio
j bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio
k bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio
l bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio
m bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio
n bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio
o bromuro de 1-metil-1-propilpiperidinio
p bromuro de dodeciltrimetilamonio
v bromuro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio
w bromuro de 1-decil-3-metilimidazolio
x bromuro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio
y bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio
z bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio
aa bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio
ac bromuro de 1-butil-4-metilpiridinio
ad bromuro de 1-hexilpiridinio
af bromuro de tetraetilfosfonio
ap bromuro de 1-metil-1-propilpirrolidinio
aq bromuro de hexiltrimetilamonio
ar CTAB
as 18-corona-6
at 15-corona-5
au DME-PEG 2000K

FIG. 32

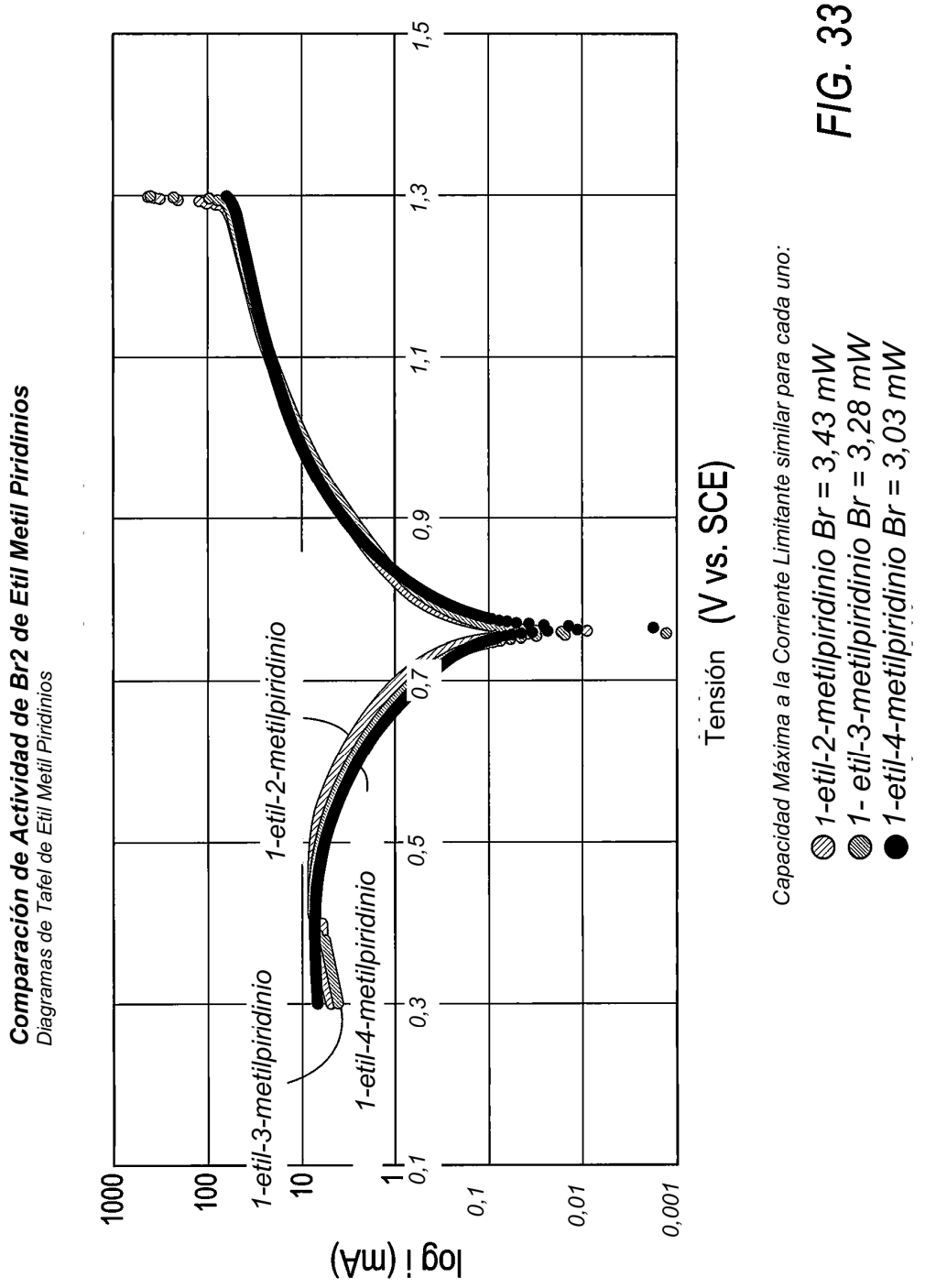

Comparación de Actividad de Br2 de Etil Metil Piridinios
Diagramas de Tafel de Etil Metil Piridinios
log i (mA)
1000
100
10
1
0,1
0,1
0,01
0,001
0,3
0,5
0,7
0,9
1,1
1,3
1,5
Tensión (V vs. SCE)
1-etil-3-metilpiridinio
1-etil-2-metilpiridinio
1-etil-4-metilpiridinio
Capacidad Máxima a la Corriente Limitante similar para cada uno:
1-etil-2-metilpiridinio Br = 3,43 mW
1- etil-3-metilpiridinio Br = 3,28 mW
1-etil-4-metilpiridinio Br = 3,03 mW

FIG. 33

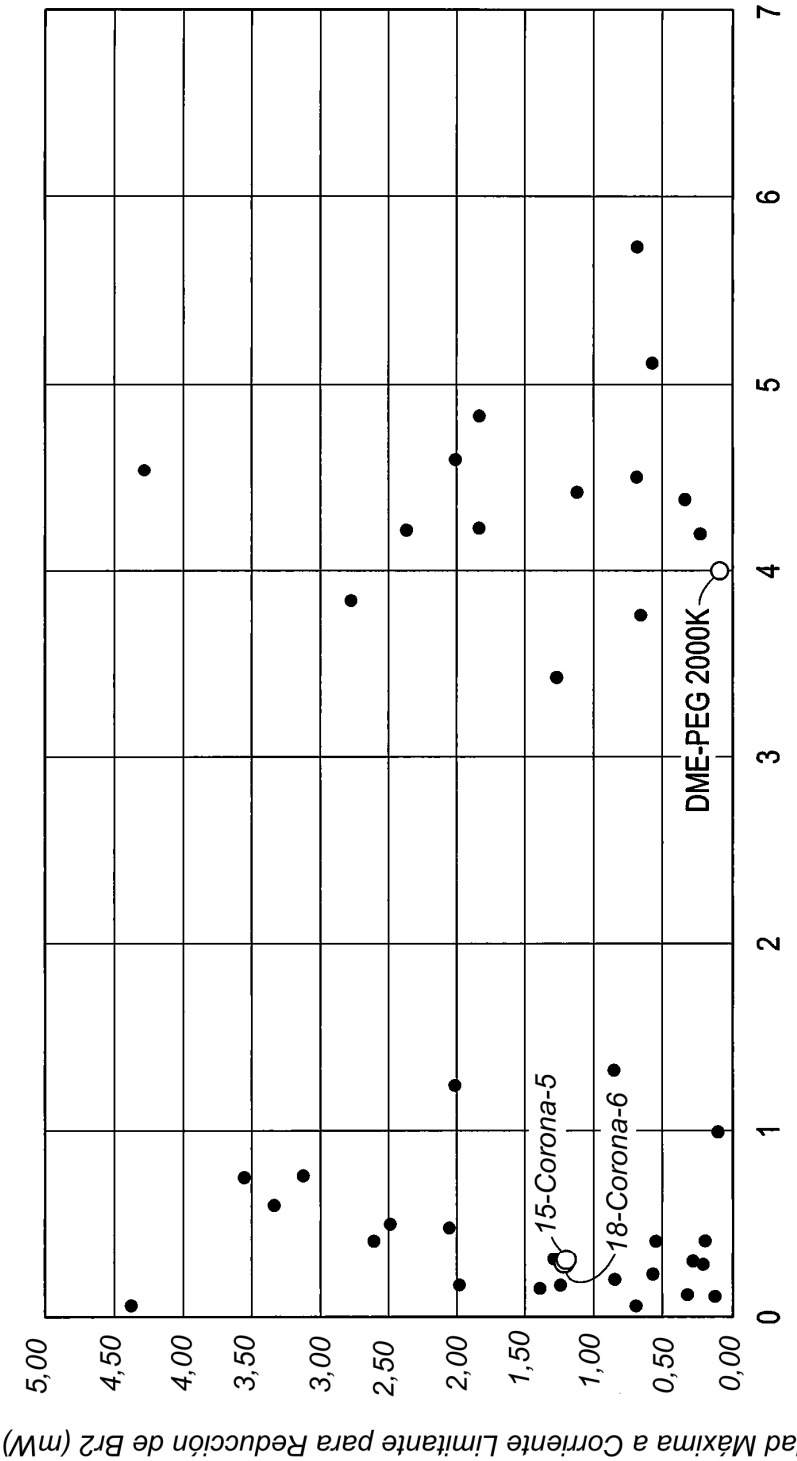

Capacidad Máxima vs. Estabilidad - BCA´s estables
Capacidad versus Estabilidad para Agentes de Formación de Complejos de Br2
Capacidad Máxima a Corriente Limitante para Reducción de Br2 (mW)
5,00
4,50
4,00
3,50
3,00
2,50
2,00
1,50
1,00
0,50
0,00
0
1
2
3
4
5
6
7
15-Corona-5
18-Corona-6
DME-PEG 2000K
Cambio en pH a 60 ºC tras 7 días

FIG. 34

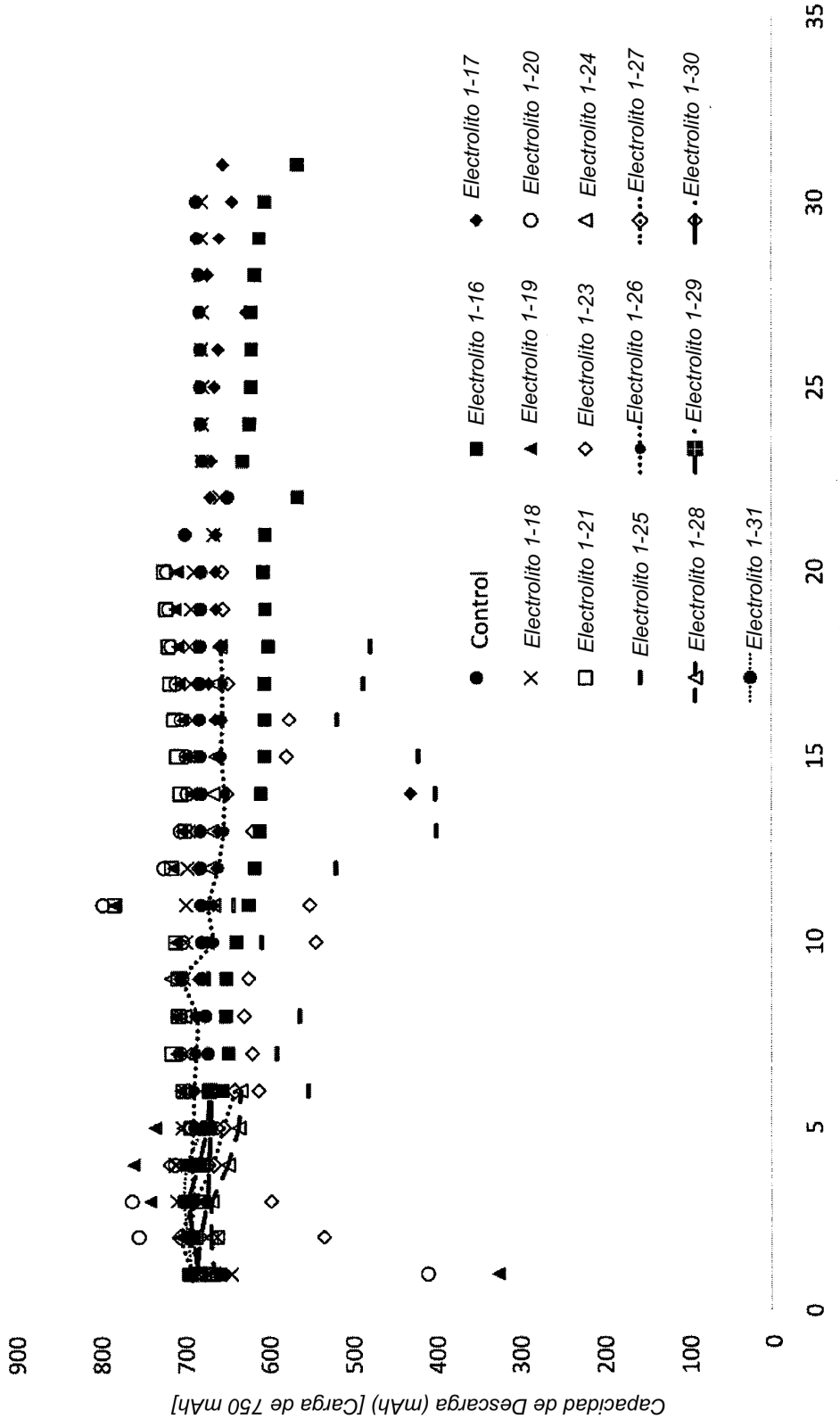

Capacidad de Descarga (mAh) [Carga de 750 mAh]
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
25
30
35
Número de Ciclos
Control
Electrolito 1-16
Electrolito 1-17
Electrolito 1-18
Electrolito 1-19
Electrolito 1-20
Electrolito 1-21
Electrolito 1-23
Electrolito 1-24
Electrolito 1-25
Electrolito 1-26
Electrolito 1-27
Electrolito 1-28
Electrolito 1-29
Electrolito 1-30
Electrolito 1-31

FIG. 35

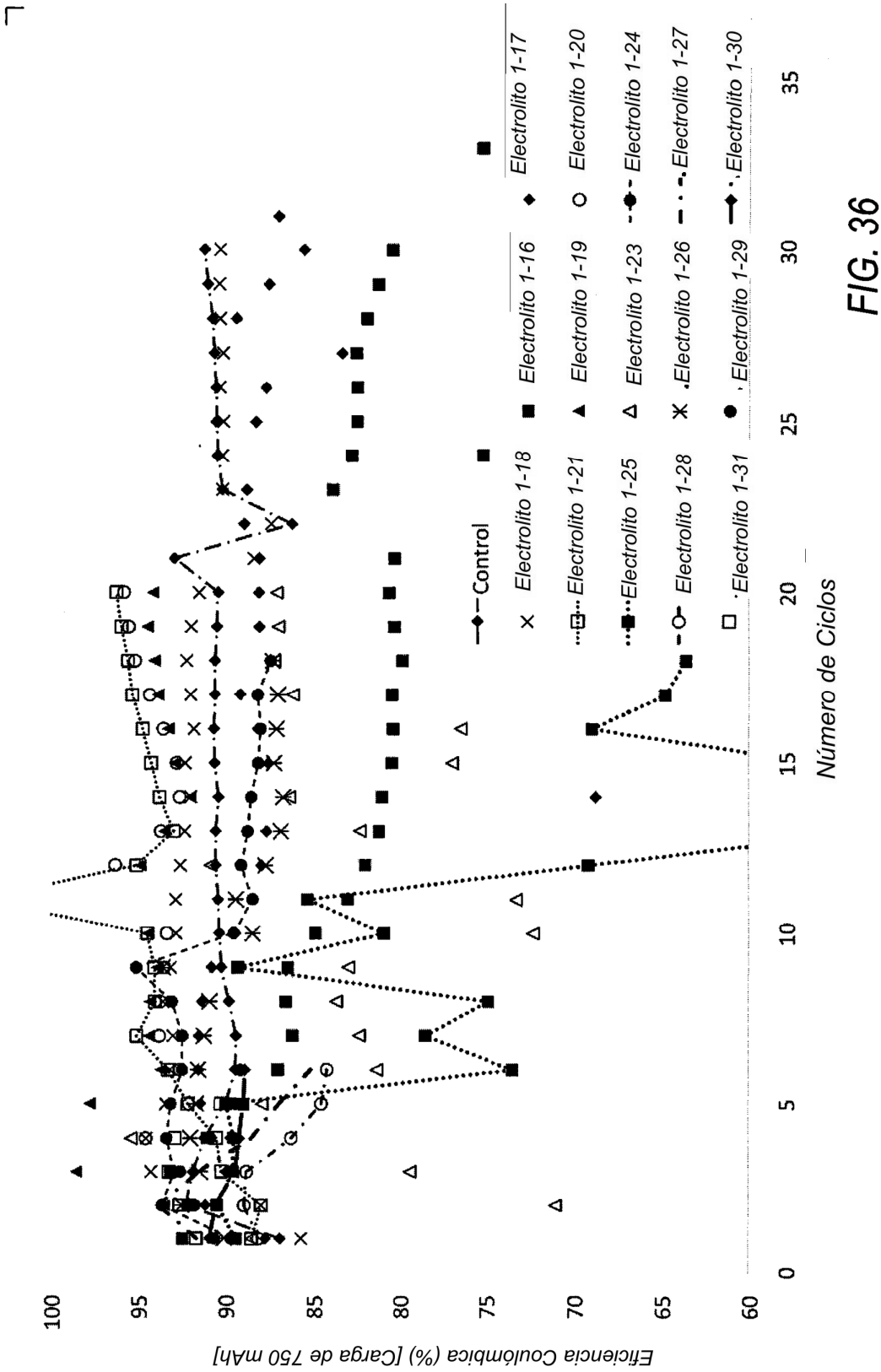

Eficiencia Coulómbica (%) [Carga de 750 mAh]
100
95
90
85
80
75
70
65
60
0
5
10
15
20
25
30
35
Número de Ciclos
Control
Electrolito 1-16
Electrolito 1-17
Electrolito 1-18
Electrolito 1-19
Electrolito 1-20
Electrolito 1-21
Electrolito 1-23
Electrolito 1-24
Electrolito 1-25
Electrolito 1-26
Electrolito 1-27
Electrolito 1-28
Electrolito 1-29
Electrolito 1-30
Electrolito 1-31

FIG. 36

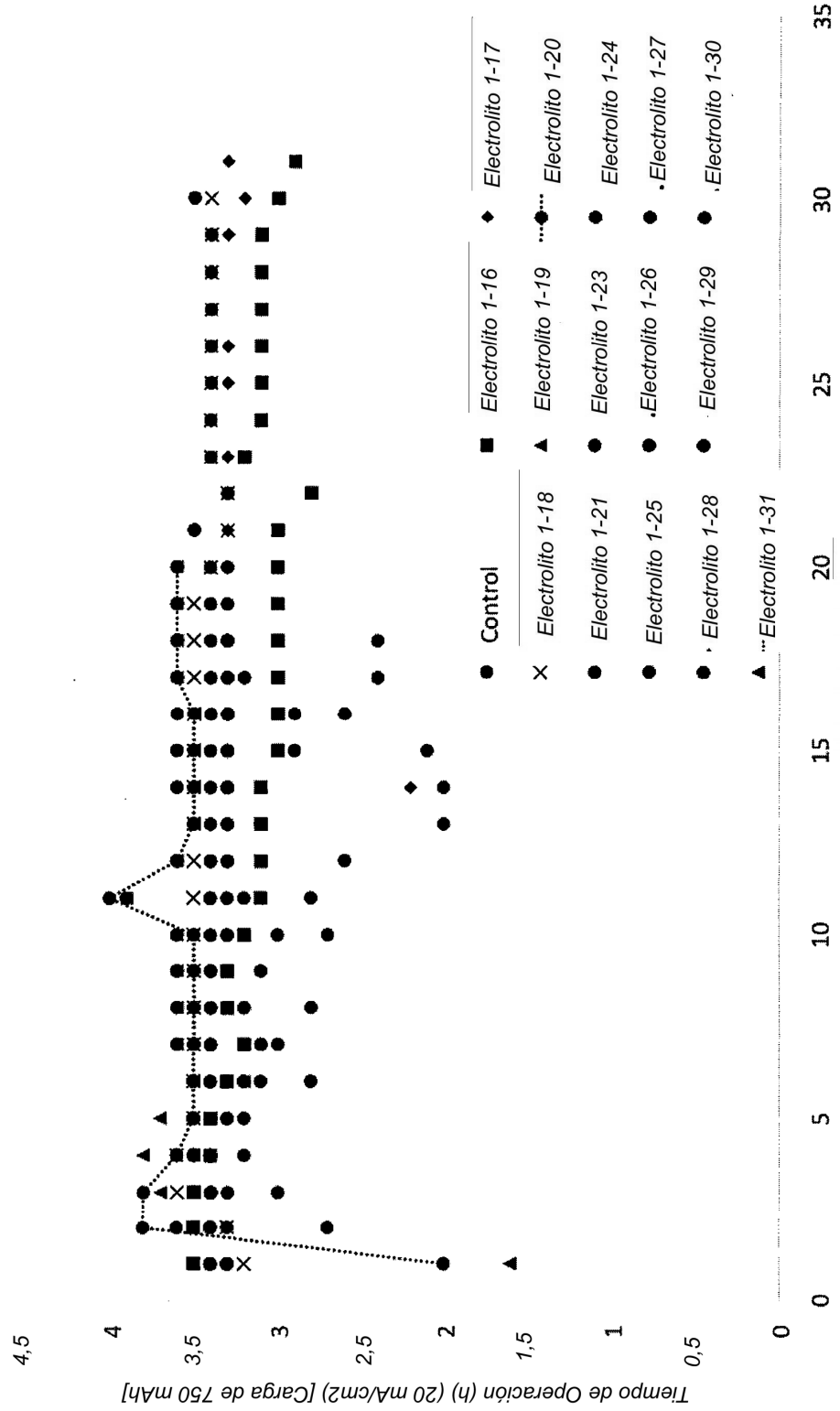

Tiempo de Operación (h) (20 mA/cm2) [Carga de 750 mAh]
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0
5
10
15
20
25
30
35
Número de Ciclos
Control
Electrolito 1-16
Electrolito 1-17
Electrolito 1-18
Electrolito 1-19
Electrolito 1-20
Electrolito 1-21
Electrolito 1-23
Electrolito 1-24
Electrolito 1-25
Electrolito 1-26
Electrolito 1-27
Electrolito 1-28
Electrolito 1-29
Electrolito 1-30
Electrolito 1-31

FIG. 37

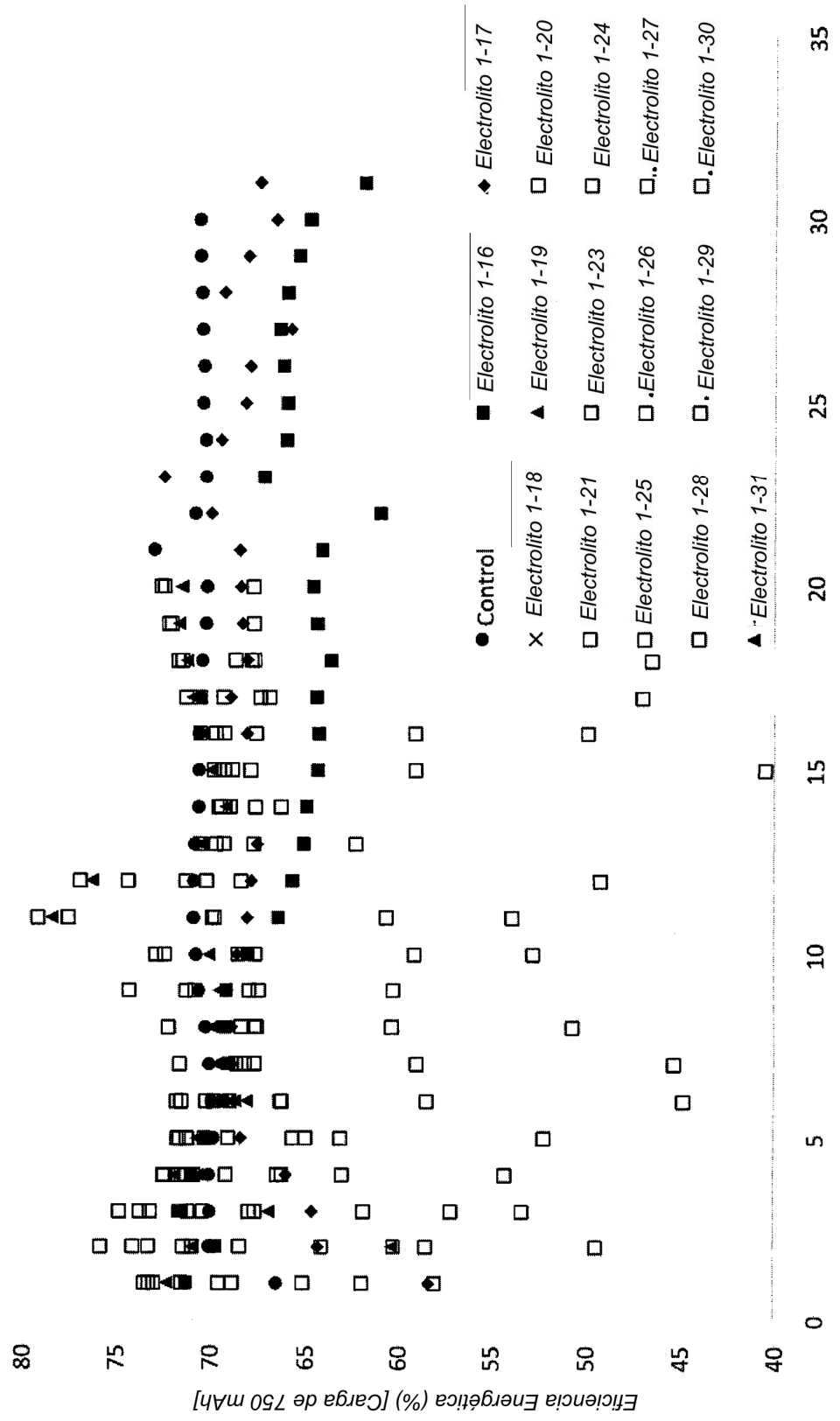

Eficiencia Energética (%) [Carga de 750 mAh]
80
75
70
65
60
55
50
45
40
0
5
10
15
20
25
30
35
Número de Ciclos
Control
Electrolito 1-16
Electrolito 1-17
Electrolito 1-18
Electrolito 1-19
Electrolito 1-20
Electrolito 1-21
Electrolito 1-23
Electrolito 1-24
Electrolito 1-25
Electrolito 1-26
Electrolito 1-27
Electrolito 1-28
Electrolito 1-29
Electrolito 1-30
Electrolito 1-31

FIG. 38