

CELDA ELECTROQUÍMICA DE HALURO DE ZINC

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

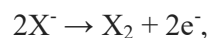
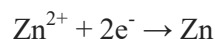
[0001] Esta solicitud PCT reivindica el beneficio de las solicitudes provisionales de EE.UU. no. 62/060,273, presentada el 6 de octubre de 2014, y 62/173,415, presentada el 10 de junio de 2015. Cada uno de estos documentos se incorpora totalmente en el presente documento por referencia.

CAMPO TÉCNICO

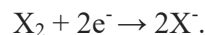
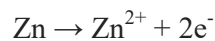
[0002] La presente invención hace referencia a un ensamble para celdas electroquímicas bipolares recargables o pilas de baterías bipolares recargables. Más específicamente, esta invención se refiere a un ensamble de borne para celdas electroquímicas bipolares recargables o pilas de baterías bipolares recargables (por ejemplo, baterías de haluro de zinc) que generan un flujo de corriente sustancialmente uniforme hacia y desde los acumuladores durante la carga y descarga de la batería.

ANTECEDENTES

[0003] Las baterías de haluro de zinc se desarrollaron como dispositivos para el almacenamiento de energía eléctrica. Las baterías de haluro de zinc tradicionales (por ejemplo, las baterías de bromuro de zinc) emplean electrodos bipolares dispuestos en una estática, es decir, una solución acuosa de bromuro de zinc sin flujo. El proceso de carga y descarga de corriente eléctrica en una batería de haluro de zinc se consigue generalmente a través de una reacción de pares de oxidorreducción como $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn(s)}$ y X^- / X_2 en electrolito de haluro de zinc. Cuando la batería se carga con corriente eléctrica, se producen las siguientes reacciones químicas:



en donde X es un halógeno (por ejemplo, Cl, Br, o I). Por el contrario, cuando la batería descarga corriente eléctrica, se producen las siguientes reacciones químicas:



[0004] Estos acumuladores de haluro de zinc se formaron en una pila de celdas electroquímicas bipolares, en donde cada electrodo comprende dos polos, de tal manera que la reacción anódica se produce en un lado del electrodo y la reacción catódica se produce en el lado opuesto del mismo electrodo. En este sentido, los electrodos bipolares a menudo se configuran como placas y la pila de celdas se ensambla para formar una geometría prismática.

Durante la carga y descarga de la batería bipolar, las placas de electrodo funcionan como conductores para celdas adyacentes, es decir, cada placa de electrodo sirve como el ánodo para una celda y el cátodo de la celda adyacente. En esta geometría de batería prismática, toda la superficie de la placa de electrodo que separa celdas electroquímicas adyacentes transfiere corriente de una celda a otra.

[0005] Por consiguiente, cuando se carga un batería de haluro de zinc bipolar tradicional, el metal de zinc se reviste electrolíticamente sobre el lado del ánodo de la placa de electrodo bipolar mientras que las especies de halógeno molecular se forman en el lado del cátodo de la placa de electrodo. Y, cuando se descarga la batería, el metal de zinc revestido se oxida a electrones libres que se llevan a través de la placa de electrodo y reducen las especies de halógenos moleculares para generar aniones de haluro.

[0006] Sin embargo, el rendimiento de las baterías de haluro de zinc tradicionales se limita severamente debido al revestimiento irregular de zinc en el electrodo bipolar durante la carga. El revestimiento irregular de zinc en el electrodo bipolar genera dendritas de zinc en la batería y reduce la capacidad de la batería y su ciclo de vida. Por otra parte, el revestimiento irregular de zinc crea heterogeneidad en las corrientes de descarga de la batería, lo que afecta negativamente al rendimiento de la batería como un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0007] La presente invención proporciona un electrodo bipolar para una celda electroquímica de haluro de zinc estática (sin flujo) o una batería de haluro. El electrodo bipolar funciona para mediar el revestimiento de metal de zinc sobre una superficie anódica dentro de la celda electroquímica o pila de baterías durante la carga de la celda o la pila de baterías. El electrodo bipolar también opera para mediar la conversión de especies de aniones de haluro (por ejemplo, Br^- , Cl^- , cualquier combinación de los mismos o similares) a especies de halógeno (por ejemplo, Br_2 , Cl_2 , cualquier combinación de los mismos o similares) durante la descarga de la celda o pila de baterías.

[0008] En un aspecto, la presente invención proporciona un electrodo bipolar que comprende una placa de electrodo bipolar, la placa de electrodo bipolar que comprende una superficie frontal y una superficie posterior; un ensamble de cátodo que comprende un material de carbono, un separador y una canastilla de cátodo, en donde la canastilla de cátodo tiene 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 canastilla de cátodo comprenden un material de titanio.

[0009] En algunas modalidades, al menos una parte de la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar es una superficie áspera. En algunas modalidades, al menos una parte de la placa de electrodo bipolar y al menos una parte de la canastilla de cátodo comprende un recubrimiento de carburo de titanio.

[0010] En algunas modalidades, la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar comprende además una parte rebajada. En algunas modalidades, 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 modalidades, la canastilla de cátodo está dispuesta sobre el material de carbono de tal manera que el material de carbono está dispuesto entre la parte rebajada y la canastilla de cátodo.

[0011] En algunas modalidades, el separador está dispuesto entre el material de carbono y la canastilla de cátodo.

[0012] En algunas modalidades, la canastilla de cátodo comprende una región de cavidad y la región de cavidad comprende una pluralidad de orificios pasantes. En algunas modalidades, la pluralidad de orificios pasantes están separados y distribuidos uniformemente a lo largo de filas en un patrón de repetición alterna. En algunas modalidades, cada uno de los orificios pasantes comprende un diámetro calculado sobre la base de una separación entre el ensamble de cátodo y la superficie posterior de una placa de electrodo bipolar adyacente a cada una de una pluralidad de ubicaciones correspondientes a las ubicaciones de la pluralidad de orificios. En algunas modalidades, el diámetro calculado para cada orificio se basa además en un área de orificio nominal y una separación mínima nominal entre el ensamble de cátodo y la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar adyacente. En algunas modalidades, la separación entre el ensamble de cátodo y la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar adyacente en cada ubicación se calcula utilizando una ecuación de ajuste con base a un delta medido a partir de cero para cada uno de los ensambles de cátodo y la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar adyacente a cada una de la pluralidad de ubicaciones.

[0013] En algunas modalidades, el separador comprende una tela de carbono o fieltro de carbono. Por ejemplo, el separador comprende una tela de carbono o un fieltro de carbono.

[0014] En algunas modalidades, el material de carbono del electrodo bipolar comprende un material negro de carbono. En algunas modalidades, el material de carbono comprende además un aglutinante PTFE. En algunas modalidades, el electrodo bipolar comprende de 1 a 5 bloques de material de carbono.

[0015] Otro aspecto de la presente invención proporciona una celda electroquímica bipolar recargable que comprende un electrolito acuoso de haluro de zinc; un electrodo bipolar que comprende una placa de electrodo bipolar, la placa de electrodo bipolar que comprende un primer material de titanio; un material de carbono; una canastilla de cátodo que contiene el material de carbono en comunicación eléctrica con una superficie frontal de la placa de electrodo bipolar, la canastilla de cátodo que comprende un segundo material de titanio y un separador interpuesto entre al menos una parte de la canastilla de cátodo y el material de carbono; y una placa extrema del borne paralela con y adyacente a la primera placa de electrodo bipolar, la placa extrema del borne que comprende un segundo material de titanio, la placa extrema del borne que tiene una superficie interior que se opone a la superficie frontal del primer electrodo bipolar, y al menos una parte de la superficie interior es una superficie áspera, en donde el electrodo bipolar y la placa extrema del borne están dispuestos al menos parcialmente en el electrolito.

[0016] En algunas modalidades, el separador comprende una tela de carbono o fieltro de carbono.

[0017] En algunas modalidades, la placa de electrodo bipolar comprende un material de titanio que se encuentra al menos parcialmente recubierto con carburo de titanio.

[0018] En algunas modalidades, el material de carbono del electrodo bipolar comprende un material negro de carbono. En algunas modalidades, el material de carbono comprende además un aglutinante PTFE. En algunas modalidades, el electrodo bipolar de la celda electroquímica comprende de 1 a 5 bloques de material de carbono.

[0019] En algunas modalidades, la placa extrema del borne comprende un material de titanio que se encuentra al menos parcialmente recubierto con carburo de titanio.

[0020] En algunas modalidades, la placa de electrodo bipolar comprende además una parte rebajada. En algunas modalidades, 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.

[0021] En algunas modalidades, la canastilla de cátodo está dispuesta sobre el material de carbono de tal manera que el material de carbono está dispuesto entre la parte rebajada y la canastilla de cátodo.

[0022] En algunas modalidades, el electrolito acuoso de haluro de zinc comprende bromuro de zinc, cloruro de zinc o cualquier combinación de los mismos. En algunas modalidades, el electrolito acuoso de haluro de zinc comprende un compuesto que contiene indio, un compuesto que contiene estaño, un compuesto que contiene plomo o cualquier combinación de los mismos.

[0023] En algunas modalidades, la canastilla de cátodo comprende una región de cavidad y la región de cavidad comprende una pluralidad de orificios pasantes. En algunas modalidades, la pluralidad de orificios pasantes están separados y distribuidos uniformemente a lo largo de filas en un patrón de repetición alterna. En algunas modalidades, cada uno de los orificios pasantes comprende un diámetro calculado sobre la base de una separación entre el ensamble de cátodo y la superficie posterior de una placa de electrodo bipolar adyacente a cada una de una pluralidad de ubicaciones correspondientes a las ubicaciones de la pluralidad de orificios. En algunas modalidades, el diámetro calculado para cada orificio se basa además en un área de orificio nominal y una separación mínima nominal entre el ensamble de cátodo y la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar adyacente. En algunas modalidades, la separación entre el ensamble de cátodo y la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar adyacente en cada ubicación se calcula utilizando una ecuación de ajuste con base a un delta medido a partir de cero para cada uno de los ensambles de cátodo y la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar adyacente a cada una de la pluralidad de ubicaciones.

[0024] Otro aspecto de la presente invención proporciona una pila de baterías de haluro de zinc bipolar recargable que comprende una pluralidad de electrodos bipolares, un ensamble de cátodo del borne, un ensamble de ánodo del borne y un electrolito acuoso de haluro de zinc, en donde cada electrodo bipolar comprende una canastilla de cátodo, un material de carbono, un separador y una placa de electrodo bipolar; el ensamble de cátodo del borne comprende una primera placa extrema del borne; el ensamble de ánodo del borne comprende una segunda placa extrema del borne; la placa de electrodo bipolar, la canastilla de cátodo, la primera placa extrema del borne y la segunda placa extrema del borne comprenden cada una un material de titanio y están recubiertas al menos parcialmente con carburo de titanio.

[0025] En algunas modalidades, el separador comprende una tela de carbono o fieltro de carbono.

[0026] En algunas modalidades, el material de carbono comprende un material negro de carbono. En algunas modalidades, el material de carbono comprende además un aglutinante PTFE.

[0027] En algunas modalidades, cada electrodo bipolar comprende además de 1 a 5 bloques de material de carbono.

[0028] En algunas modalidades, el electrolito acuoso de haluro de zinc comprende bromuro de zinc, cloruro de zinc o cualquier combinación de los mismos.

[0029] En algunas modalidades, el electrolito acuoso de haluro de zinc comprende un compuesto que contiene indio, un compuesto que contiene estaño, un compuesto que contiene plomo o cualquier combinación de los mismos.

[0030] En algunas modalidades, la superficie frontal de cada placa de electrodo bipolar comprende además una parte rebajada. En algunas modalidades, la parte rebajada de la superficie frontal de cada placa de electrodo bipolar está configurada para acomodar al menos una parte del material de carbono. En algunas modalidades, la canastilla de cátodo está dispuesta sobre el material de carbono de tal manera que el material de carbono está dispuesto entre la parte rebajada y la canastilla de cátodo.

[0031] En algunas modalidades, el separador está dispuesto entre el material de carbono y la canastilla de cátodo.

[0032] En algunas modalidades, la canastilla de cátodo comprende una región de cavidad y la región de cavidad comprende una pluralidad de orificios pasantes. En algunas modalidades, la pluralidad de orificios pasantes están separados y distribuidos uniformemente a lo largo de filas en un patrón de repetición alterna. En algunas modalidades, cada uno de los orificios pasantes comprende un diámetro calculado sobre la base de una separación entre el ensamble de cátodo y la superficie posterior de una placa de electrodo bipolar adyacente a cada una de una pluralidad de ubicaciones correspondientes a las ubicaciones de la pluralidad de orificios. En algunas modalidades, el diámetro calculado para cada orificio se basa además en un área de orificio nominal y una separación mínima nominal entre el ensamble de cátodo y la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar adyacente. En algunas modalidades, la separación entre el ensamble de cátodo y la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar adyacente en cada ubicación se calcula utilizando una ecuación de ajuste con base a un delta medido a partir de cero para cada uno de los ensambles de cátodo y la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar adyacente a cada una de la pluralidad de ubicaciones.

[0033] En algunas modalidades, al menos una parte de la superficie posterior de cada placa de electrodo bipolar es una superficie áspera.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0034] Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se comprenderán mejor cuando se lea la siguiente descripción detallada con referencia a los dibujos adjuntos.

[0035] La figura 1 muestra una vista esquemática de una celda electroquímica de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0036] Las figuras 2A y 2B son vistas frontales y laterales, respectivamente, de un electrodo bipolar de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0037] La figura 3 muestra una vista esquemática de un electrodo bipolar de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0038] La figura 4A muestra una vista frontal de un electrodo bipolar de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0039] La figura 4B muestra una vista esquemática de un electrodo bipolar de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0040] La figura La figura 5 muestra una vista de la superficie posterior de una placa de electrodo que tiene un área limpiada con chorro de arena de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0041] Las figuras 6A y 6B muestran una vista frontal y lateral, respectivamente, de una canastilla de cátodo de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0042] Las figuras 7A y 7B muestran una vista frontal de una canastilla de cátodo y una vista ampliada de un material de canastilla de cátodo que tiene orificios a su través, respectivamente, de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0043] La figura La figura 8 muestra una vista en sección transversal de una parte de una celda electroquímica que incluye una interfaz entre una superficie frontal de una placa de electrodo bipolar (incluyendo el ensamble de cátodo montado sobre ella) y la superficie posterior de una segunda placa de electrodo o una superficie interior de una placa extrema del borne de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0044] La figura 9 muestra una vista en perspectiva frontal, lateral y superior de un material de carbono para su uso como cátodo de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0045] La figura 10 ilustra datos experimentales de separación entre los perfiles con forma tridimensional de una placa de electrodo bipolar y una canastilla de cátodo con respecto al eje Z y eje X de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0046] La figura 11 ilustra datos experimentales de separación entre los perfiles con forma tridimensional de una placa de electrodo bipolar y un cátodo con respecto al eje Z y el eje Y de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0047] La figura 12 muestra una vista en perspectiva de un ensamble de borne de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0048] La figura 13 muestra una vista en perspectiva superior de un ensamble de borne para una batería bipolar que comprende una placa extrema del borne y un elemento conductor en

forma de copa que tiene un borde sustancialmente elíptico unido a la placa extrema de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0049] La figura 14 muestra una vista superior de la placa extrema del ensamble de borne de la figura 13 que tiene una región activa electroquímicamente, que comprende una primer área superficial encerrada por el borde del elemento conductor en forma de copa y una segunda superficie restante definida por una periferia externa del borde y bordes periféricos de la región activa electroquímicamente de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0050] La figura 15 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea 17-17 de la figura 13 que muestra el elemento conductor en forma de copa y una segunda superficie restante definida por una periferia externa del borde y bordes periféricos de la región activa electroquímicamente de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0051] La figura 16 es una vista en perspectiva superior del ensamble de borne de la figura 13 que muestra la placa extrema bipolar y el elemento conductor en forma de copa que comprende un borde sustancialmente circular de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0052] La figura 17 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea 15-15 de la figura 13 que muestra el ensamble de borne que comprende además un elemento de marco opuesto a y que recibe una segunda superficie de la placa extrema del borne en un lado opuesto al elemento conductor en forma de copa de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0053] La figura 18 es una vista lateral de una pila de baterías que comprende un borne de cátodo y un borne de ánodo con electrodos bipolares y elementos de marco entre placas de compresión de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0054] La figura 19 es una vista en perspectiva superior de una pila de baterías que comprende un par de ensambles del borne en los extremos próximos y distantes correspondientes del módulo de batería de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0055] La figura 20 es una vista esquemática de la pila de baterías de la figura 18 de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0056] La figura 21 muestra una vista frontal de un empaque para su uso en el módulo de batería de la figura 20 y una vista en sección transversal del empaque.

[0057] La figura 22 muestra una vista en perspectiva superior de las placas de compresión para el borne de cátodo y el borne de ánodo de la pila de baterías de la figura 18 de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0058] La figura 23 muestra una vista frontal y una vista lateral de un marco para su uso en la pila de baterías de la figura 18 de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0059] La figura 24 muestra el comportamiento representativo de una pila de baterías de acuerdo con una modalidad de la presente invención en términos de energía de descarga a lo largo de diversos ciclos de carga.

[0060] Las figuras 25A y 25B muestran un comportamiento representativo de un módulo de batería de acuerdo con una modalidad de la presente invención. La figura 25A muestra el tiempo de funcionamiento frente a la potencia de descarga promedio de la batería. La figura 25B muestra el rendimiento energético frente a la potencia de descarga promedio de la batería.

[0061] La figura La figura 26 muestra el comportamiento representativo de un módulo de batería de acuerdo con una modalidad de la presente invención en términos de energía de descarga frente a potencia de descarga promedio.

[0062] Las figuras 27A y 27B muestran un comportamiento representativo de un módulo de batería de acuerdo con una modalidad de la presente invención. La figura 27A muestra el rendimiento energético de la batería durante diversos ciclos de carga. La figura 27B muestra el tiempo de funcionamiento de descarga de la batería durante diversos ciclos de carga.

[0063] La figura 28 muestra el comportamiento representativo de un electrolito de acuerdo con una modalidad de la presente invención en términos de tramas de energía en función del ciclo de carga en celdas de prueba empleando un electrolito de la presente invención y electrolitos descritos en los documentos publicados.

[0064] La figura 29A muestra el comportamiento representativo de un electrolito de acuerdo con una modalidad de la presente invención en términos de capacidad en función del ciclo de carga en celdas de prueba empleando un electrolito de la presente invención y electrolitos descritos en los documentos publicados.

[0065] La figura 29B muestra el comportamiento representativo de un electrolito de acuerdo con una modalidad de la presente invención en términos de potencial eléctrico en función del ciclo de carga en celdas de prueba empleando un electrolito de la presente invención y electrolitos descritos en los documentos publicados.

[0066] Las figuras 30A y 30B son fotografías de metal de zinc revestido sobre las superficies posteriores de placas de electrodo, en donde las canastillas de cátodo correspondientes tienen un patrón no modulado de orificios.

[0067] Las figuras 31A, 31B y 31C son fotografías de metal de zinc revestido sobre las superficies posteriores de placas de electrodo, en donde las canastillas de cátodo correspondientes tienen un patrón modulado de orificios.

[0068] La figura 32 muestra el comportamiento representativo de diversos agentes acomplejantes de bromo en términos de potencia (potencia máxima a corriente de limitación para la reducción de Br_2) en función de la estabilidad (cambio de pH a 60°C después de 7 días).

[0069] La figura 33 muestra una comparación de la actividad de bromo de diversos metil piridinos en términos de corriente logarítmica en función del voltaje

[0070] La figura 34 muestra una comparación de diferentes poliéteres como agentes acomplejantes de bromo en términos de potencia (potencia máxima a corriente de limitación para la reducción de Br_2) en función de la estabilidad (cambio de pH a 60°C después de 7 días).

[0071] La figura 35 es un gráfico de la capacidad de descarga (mAh) frente al número de ciclos de carga para celdas electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones electrolíticas del ejemplo no. 1.

[0072] La figura 36 es un gráfico de Eficiencia Coulombica (%) frente al número de ciclos de carga para celdas electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones electrolíticas del ejemplo no. 1.

[0073] La figura 37 es una gráfica del tiempo de ejecución (h) frente al número de ciclos de carga para celdas electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones electrolíticas del ejemplo no. 1.

[0074] La figura 38 es un gráfico de Eficiencia Energética (%) frente al número de ciclos de carga para celdas electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones electrolíticas del ejemplo no. 1.

[0075] Las figuras se proporcionan a título de ejemplo y no pretenden limitar el alcance de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0076] La presente invención proporciona un electrolito para su uso en bajo voltaje, es decir, acumuladores de haluro de zinc recargables (por ejemplo, baterías bipolares de flujo o sin flujo).

[0077] I. DEFINICIONES

[0078] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “celda electroquímica” o “celda” se utilizan indistintamente para referirse a un dispositivo capaz de o bien generar

energía eléctrica a partir de reacciones químicas o facilitar reacciones químicas a través de la introducción de energía eléctrica.

[0079] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “batería” abarca dispositivos de almacenamiento eléctrico que comprende al menos una celda electroquímica. Una “batería de bajo voltaje” es recargable, mientras que una “batería de alto voltaje” no es recargable. Para las baterías de bajo voltaje de la presente invención, un ánodo de batería se designa como el electrodo positivo durante la descarga y como el electrodo negativo durante la carga.

[0080] Tal como se utiliza en el presente documento, un “electrolito” se refiere a una sustancia que se comporta como un medio conductor de electricidad. Por ejemplo, el electrolito facilita la movilización de electrones y cationes en la celda. Los electrolitos incluyen mezclas de materiales tales como soluciones acuosas de sales de haluro de metal (por ejemplo, ZnBr_2 , ZnCl_2 o similares).

[0081] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “electrodo” se refiere a un conductor eléctrico utilizado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito (por ejemplo, un semiconductor, un electrolito o un vacío). Un electrodo también puede referirse a un ánodo o a un cátodo.

[0082] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “ánodo” se refiere al electrodo negativo del cual fluyen los electrones durante la fase de descarga en la batería. El ánodo es también el electrodo que se somete a oxidación química durante la fase de descarga. Sin embargo, en celdas de bajo voltaje, o recargables, el ánodo es el electrodo que se somete a reducción química durante la fase de carga de la celda. Los ánodos se forman a partir de materiales conductores o semiconductores de electricidad, por ejemplo, metales (por ejemplo, titanio o titanio recubierto TiC), óxidos de metal, aleaciones de metal, compuestos de metal, semiconductores o similares.

[0083] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “cátodo” se refiere al electrodo positivo en el que fluyen los electrones durante la fase de descarga en la batería. El cátodo es también el electrodo que se somete a reducción química durante la fase de descarga. Sin embargo, en celdas de bajo voltaje o recargables, el cátodo es el electrodo que se somete a oxidación química durante la fase de carga de la celda. Los cátodos se forman a partir de materiales conductores o semiconductores de electricidad, por ejemplo, metales, óxidos de metal, aleaciones de metal, compuestos de metal, semiconductores o similares.

[0084] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “electrodo bipolar” se refiere a un electrodo que funciona como el ánodo de una celda y el cátodo de otra celda. Por

ejemplo, en una pila de baterías, un electrodo bipolar funciona como un ánodo en una celda y funciona como un cátodo en una celda inmediatamente adyacente. En algunos ejemplos, un electrodo bipolar comprende dos superficies, una superficie de cátodo y una superficie de ánodo, en donde las dos superficies están conectadas por un material conductor. Por ejemplo, una placa de electrodo bipolar puede tener superficies opuestas en donde una superficie es la superficie del ánodo, la otra superficie es la superficie del cátodo y el material conductor es el espesor de la placa entre las superficies opuestas.

[0085] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “haluro” se refiere a un compuesto binario de un halógeno con otro elemento o radical que es menos electronegativo (o más electropositivo) que el halógeno, para hacer un fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro o compuesto de ástato.

[0086] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “halógeno” se refiere a cualquiera de los elementos de flúor, cloro, bromo, yodo y ástato que forman el 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 pueden hacerse sales simples.

[0087] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “anión” se refiere a cualquier entidad química que tiene una o más cargas negativas permanentes. Ejemplos de aniones incluyen, pero no se limitan a, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, arseniato, fosfato, arsenito, fosfato de hidrógeno, fosfato de dihidrógeno, sulfato, nitrato, sulfato de hidrógeno, nitrito, tiosulfato, sulfito, perclorato, yodato, clorato, bromato, clorito, hipoclorito, hipobromito, carbonato, cromato, carbonato de hidrógeno (bicarbonato), dicromato, acetato, formiato, cianuro, amida, cianato, peróxido, tiocianato, oxalato, hidróxido y permanganato.

[0088] Tal como se utiliza en el presente documento, “glima” se refiere a un éter (por ejemplo, un éter de glicol). Ejemplos incluyen, pero no se limitan a, monoglima (es decir, 1,2-dimetoxietano), diglima (es decir, bis (2-metoxietil) éter, tetraglima (es decir, tetraetilenglicol dimetil éter), pentaglme, hexaglme, heptaglme o cualquier combinación de los mismos.

[0089] Tal como se utiliza en el presente documento, un “material de titanio” puede incluir, pero no se limita a, titanio (en cualquier estado de oxidación), TiC, aleaciones de TiC tal como TiC_xM (donde x es 0, 1, 2, 3 o 4 y M es un metal), carbohidratos de titanio, compuestos de titanio-carbono no estequiométricos y combinaciones de los mismos.

[0090] Tal como se utiliza en el presente documento, “carburo de titanio” se usa indistintamente con “material de carburo de titanio” e incluye, pero no se limita a TiC,

aleaciones de TiC tales como TiC_xM (donde x es 0, 1, 2, 3 o 4 y M es un metal),
carbohidratos de titanio, compuestos de titanio-carbono no estequiométricos y combinaciones
de los mismos.

[0091] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “metal de zinc” se refiere a zinc elemental, también conocido comúnmente como Zn (0) o Zn⁰.

[0092] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “dimetil éter poli (etilenglicol)” y su abreviatura “DME-PEG” se usan indistintamente para referirse a un

polímero que tiene la estructura $\text{H}_3\text{C}[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n\text{OCH}_3$, en donde n es un número entero. DME-PEG 1000 se refiere a un polímero DME-PEG que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente de 1000 y DME-PEG 2000 se refiere a un polímero DME-PEG que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente 2000.

[0093] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “éter de dimetilo” se refiere a un compuesto orgánico que tiene la fórmula CH₃OCH₃.

[0094] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “alcohol” se refiere a cualquier compuesto orgánico cuya molécula contiene uno o más grupos hidroxilo unidos a un átomo de carbono. 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.

[0095] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “grupo hidroxilo” se refiere a un grupo -OH.

[0096] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “glicol” se refiere a cualquiera de una clase de compuestos orgánicos pertenecientes a la familia de de alcoholes. En la molécula de un glicol, dos grupos hidroxilo (-OH) están unidos a diferentes átomos de carbono. Ejemplos de glicoles incluyen glicoles C₁₋₁₀ incluyendo etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, neopentilglicol, hexilenglicol o cualquier combinación de los mismos. Otros ejemplos de glicoles incluyen etileno sustituido y propilenglicoles sustituidos.

[0097] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “por ciento en peso” y su abreviatura “% en peso” se utilizan indistintamente para referirse al producto de 100 veces el cociente de la masa de uno o más componentes divididos por la masa total de una mezcla o producto que contenga dicho componente.

$$wt\% = 100\% \times \left(\frac{\text{mass of component(s)}}{\text{total mass}} \right)$$

[0098] Cuando se hace referencia a la concentración de componentes o ingredientes para electrolitos, tal como se describe en el presente documento, el % en peso se basa en el peso total del electrolito.

[0099] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “agente de amonio cuaternario” se refiere a cualquier compuesto, sal o material que comprende un átomo de nitrógeno cuaternario. Por ejemplo, los agentes de amonio cuaternario 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 tetraalquilamonio pueden sustituirse simétrica o asimétricamente con respecto a los sustituyentes del átomo de nitrógeno cuaternario.

[0100] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “agente acomplejante de bromuro de amonio” se refiere a cualquier compuesto, sal o material que comprende un átomo de nitrógeno cuaternario, en donde el átomo de nitrógeno cuaternario no es parte de un imidazolio, piridinio, pirrolidinio, morfolinio o porción de fosfonio. Ejemplos de agentes acomplejantes de bromuro de amonio incluyen: bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de cetiltriethylamonio y bromuro de hexiltrimetilamonio.

[0101] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “agente acomplejante de bromuro de imidazolio” se refiere a cualquier compuesto, sal o material que comprende un átomo de nitrógeno cuaternario, en donde el átomo de nitrógeno cuaternario es parte de una porción de imidazolio. Ejemplos de agentes acomplejantes 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.

[0102] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “agente acomplejante de bromuro de piridinio” se refiere a cualquier compuesto, sal o material que comprende un átomo de nitrógeno cuaternario, en donde el átomo de nitrógeno cuaternario es parte de una

porción de piridinio. Ejemplos de agentes acomplejantes 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.

[0103] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “agente acomplejante de bromuro de pirrolidinio” se refiere a cualquier compuesto, sal o material que comprende un átomo de nitrógeno cuaternario, en donde el átomo de nitrógeno cuaternario es parte de una porción de pirrolidinio. Un ejemplo de un agente acomplejante de bromuro de pirrolidinio es bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio.

[0104] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “agente acomplejante de bromuro de morfolinio” se refiere a cualquier compuesto, sal o material que comprende un átomo de nitrógeno cuaternario, en donde el átomo de nitrógeno cuaternario es parte de una porción de morfolinio. Un ejemplo de un agente acomplejante de bromuro morfolinio es bromuro de N-etil-N-metilmorfolinio.

[0105] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “agente acomplejante de bromuro de fosfonio” se refiere a cualquier compuesto, sal o material que comprende un átomo de fosfonio cuaternario. Un ejemplo de un agente acomplejante de bromuro de fosfonio es bromuro de tetraetilfosfonio.

[0106] Tal como se utiliza en el presente documento, el término “éter de corona” se refiere a un compuesto químico cíclico que consiste en un anillo que contiene al menos tres grupos éter. Los ejemplos de éteres de corona incluyen 12-corona-4, 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6 y diaza-18-corona-6.

[0107] Tal como se utiliza en el presente documento, un grupo “alquilo” se refiere a un grupo hidrocarburo alifático saturado que contiene 1-20 (por ejemplo, 1-16, 1-12, 1-8, 1-6 o 1-4) de átomos de carbono. Un grupo alquilo puede ser lineal o ramificado. Ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y cetilo.

[0108] Tal como se utiliza en el presente documento, un grupo “arilo” utilizado solo o como parte de una porción mayor como en “aralquilo”, “aralcoxi” o “ariloxialquilo” se refiere a un grupo monocíclico (por ejemplo, fenilo); bicíclico (por ejemplo, indenilo, naftalenilo, tetrahidronaftilo, tetrahidroindenilo); tricíclico (por ejemplo, fluorenilo, tetrahidrofluorenilo, antracenilo o tetrahidroantracenilo); o a un grupo benzofusionado que tiene 3 anillos. Por ejemplo, un grupo benzofusionado incluye fenilo fusionado con dos o más porciones de

carbocíclicos C₄₋₈. Un grupo arilo está sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes que incluyen alifáticos (por ejemplo, alquilo, alquenilo o alquinilo); cicloalquilo; (cicloalquil) alquilo; heterocicloalquilo; (heterocicloalquil) alquilo; arilo; heteroarilo; alcoxi; cicloalquiloxi; heterocicloalquiloxi; ariloxi; heteroariloxi; aralquiloxi; heteroaralquiloxi; aroílo; heteroarilo; amino; aminoalquilo; nitro; carboxi; carbonilo (por ejemplo, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, aminocarbonilo, (alquilamino) alquilaminocarbonilo, arilaminocarbonilo, heteroarilaminocarbonilo o sulfonilcarbonil); arialquilcarboniloxi; sulfonilo (por ejemplo, alquilsulfonilo o aminosulfonilo); sulfinilo (por ejemplo, alquilsulfinilo); sulfanilo (por ejemplo, alquilsulfanilo); ciano; aureola; hidroxilo; acilo; mercapto; sulfoxi; urea; tiourea; sulfamoilo; sulfamida; oxo o carbamoílo. De manera alternativa, un arilo puede ser no sustituido.

[0109] Ejemplos de grupo arilos sustituidos incluyen haloarilo, alcoxicarbonilarilo, alquilaminoalquilaminocarbonilarilo, *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, *m*-heterocicloalifático-*o*-alquilarilo, heteroarilaminocarbonilarilo, nitroarilalquilo, alquilsulfonilaminoalquilarilo, carbonilo heterocicloalifático, alquilsulfonilalquilarilo, cianoalquilarilo, carbonilo heterocicloalifático, alquilcarbonilaminoarilo, hidroxialquilarilo, alquilcarbonilarilo, aminocarbonilarilo, alquilsulfonilaminoarilo, dialquilaminoarilo, alquilarilo y trihaloalquilarilo.

[0110] Tal como se utiliza en el presente documento, un grupo “aralquilo” se refiere a un grupo alquilo (por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₄) que está sustituido con un grupo arilo. Tanto el “alquilo” como el “arilo” se definen en el presente documento. Un ejemplo de un grupo aralquilo es bencilo. Un grupo “heteroaralquilo” se refiere a un grupo alquilo que está sustituido con un heteroarilo.

[0111] Tal como se utiliza en el presente documento, un grupo “cicloalquilo” se refiere a un anillo mono-, bi-, tri- o multicíclico carbocíclico saturado (fusionado o enlazado) anillo de 3-10 (por ejemplo, 5-10) átomos de carbono. Sin limitación, ejemplos de grupos cicloalquilos monocíclicos incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o similares. Sin limitación, ejemplos de grupos cicloalquilos bicíclicos incluyen octahidroindenilo, 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. Los anillos cicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente en cualquier posición de anillo químicamente viable.

[0112] Tal como se utiliza en el presente documento, un grupo “heterocicloalquilo” se refiere a una estructura saturada mono o bicíclica de anillo de 3-10 miembros (fusionada o enlazada) (por ejemplo, mono o bicíclica de 5 a 10 miembros), en donde uno o más de los átomos de anillo es un heteroátomo (por ejemplo, N, O, S o combinaciones de los mismos). Ejemplos de un grupo heterocicloalquilo incluyen opcionalmente piperidilo, piperazilo, tetrahidropiraniilo, tetrahidrofurilo, 1,4-dioxolaniilo, 1,4-ditianiilo, 1,3-dioxolaniilo, oxazolidilo, isoxazolidilo, morfoliniilo, tiomorfolilo, octahidro-benzofurilo, octahidro-cromeniilo, octahidro-tiochromeniilo, octahidro-indolilo, octahidro-pirindiniilo, decahidro-quinoliniilo, octahidro-benzo [b] tiofenilo, 2-oxa-biciclo [2.2.2] octilo, 1 aza-biciclo [2.2.2] octilo, 3-aza-biciclo [3.2.1] octaniilo, 2,6-dioxa-triciclo [3.3.1.0^{3,7}] nonilo, tropano sustituidos. Un grupo heterocicloalquilo monocíclico puede estar fusionado con una porción de fenilo, tal como tetrahidroisoquinolina. Estructuras de anillos heterocicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente en cualquier posición químicamente viable en el anillo o anillos.

[0113] Un grupo “heteroarilo”, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a una estructura de anillo monocíclica, bicíclica o tricíclica que tiene de 4 a 15 átomos en anillo, en donde uno o más de los átomos de anillo es un heteroátomo (por ejemplo, N, O, S o combinaciones de los mismos) y en donde uno o más anillos de estructura de anillo bicíclica o tricíclica es aromático. Un grupo heteroarilo incluye un sistema de anillo benzofusionado que tiene de 2 a 3 anillos. Por ejemplo, un grupo benzofusionado incluye benzo fusionado con uno o dos porciones heterocíclicas C₄₋₈ (por ejemplo, indolizilo, indolilo, isoindolilo, 3H-indolilo, indolinilo, benzo [b] furilo, benzo [b] tiofenilo, quinoliniilo o isoquinoliniilo). Algunos ejemplos de heteroarilo son azetidiniilo, piridilo, 1H-indazolilo, furilo, pirrolilo, tienilo, tiazolilo, oxazolilo, imidazolilo, tetrazolilo, benzofurilo, isoquinoliniilo, benzotiazolilo, xanteno, tioxanteno, fenotiazina, dihidroindol, benzo [1,3] dioxol, benzo [b] furilo, benzo [b] tiofenilo, indazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, purilo, cinnolilo, quinolilo, quinazolilo, cinnolilo, ftalazilo, quinazolilo, quinoxalilo, isoquinolilo, 4H-quinolizilo, benzo- 1,2,5-tiadiazolilo o 1,8-naftiridilo.

[0114] II. CELDAS ELECTROQUÍMICAS Y PILAS DE BATERÍAS

[0115] Haciendo referencia a las figuras 1-23, en un aspecto la presente invención proporciona una celda electroquímica recargable de haluro de zinc estática 100 (sin fluir) y pilas de baterías de dichas celdas 1000.

[0116] A. Celda electroquímica bipolar

[0117] La celda electroquímica bipolar de la presente invención 100 comprende un electrodo bipolar 102, un ensamble de borne 104 y un electrolito de haluro de zinc.

[0118] 1. Electrodo bipolar

[0119] Los electrodos bipolares 102, 102' de la presente invención comprenden una placa de electrodo bipolar 208 que tiene una superficie frontal 212 y una superficie posterior 214, en donde un ensamble de cátodo 202 se fija a la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar de manera que el ensamble de cátodo comunica eléctricamente con al menos la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar 208. Los electrodos bipolares 102 de la presente invención están configurados para revestir metal de zinc sobre una superficie de electrodo anódico (por ejemplo, la superficie posterior de un electrodo bipolar adyacente o una superficie interior de una placa extrema de un ensamble de ánodo del borne) y generar haluro o especies de haluro mezcladas durante la carga de la celda electroquímica que se aísla de manera reversible en el ensamble de cátodo. Por el contrario, estos electrodos están configurados para oxidar el metal de zinc revestido para generar cationes Zn^{2+} y reducir el haluro o especies de haluro mezcladas a sus correspondientes aniones durante la descarga de la celda electroquímica.

[0120] a. Placas de electrodo bipolar

[0121] Las placas de electrodo bipolar de la presente invención 208, 208' comprenden una superficie frontal 212 y una superficie posterior 214. El ensamble de cátodo está ubicado en la superficie frontal 212 (por ejemplo, la superficie catódica) de la placa de electrodo bipolar 208. En algunas modalidades, la placa de electrodo bipolar comprende un material conductor que es relativamente inerte al electrolito de haluro de zinc utilizado en la celda electroquímica o la pila de baterías. En algunas modalidades, la placa de electrodo bipolar 208 comprende un material de titanio (por ejemplo, titanio u óxido de titanio). En algunos casos, la placa de electrodo bipolar 208 comprende además un recubrimiento o película que cubre al menos una parte de la superficie frontal 212, al menos una parte de la superficie posterior 214 o al menos una parte de ambas superficies. En otras modalidades, la placa de electrodo bipolar comprende un material de titanio que está recubierto con un material de carburo de titanio.

En estas modalidades, al menos una parte de la superficie frontal 212, al menos una parte de la superficie posterior 214 o al menos una parte de ambas superficies está recubierta con el material de carburo de titanio. En algunas modalidades, la placa de electrodo bipolar comprende un material de carbono conductor de electricidad (por ejemplo, una placa de grafito). En algunos casos, la placa de electrodo bipolar comprende una placa de grafito que está recubierta con un material de carburo de titanio. En estas modalidades, al menos una parte de la superficie frontal 212, la superficie posterior 214 o al menos una parte de cualquiera de estas superficies está recubierta con el material de carburo de titanio.

[0122] La placa de electrodo bipolar de la presente invención comprende opcionalmente una parte rebajada 215 en la superficie frontal 212 de la placa de electrodo bipolar. En algunas modalidades, la placa de electrodo bipolar comprende una parte rebajada 215 en la superficie frontal 212 de la placa de electrodo bipolar. En algunas de estas modalidades, los bordes periféricos de la parte rebajada 215 se definen sustancialmente por el borde más exterior de la pestaña 220 de la canastilla de cátodo 216 del ensamble de cátodo 202, de tal manera que el ensamble de cátodo se ajusta al menos parcialmente dentro de la parte rebajada 215 cuando el electrodo bipolar está ensamblado. En otras modalidades, los bordes periféricos de la parte rebajada están al menos parcialmente dentro del borde más exterior de la pestaña 220 de la canastilla de cátodo 216 del ensamble de cátodo 202. En algunas de estas modalidades, la parte rebajada puede estar definida por el borde más exterior del material de carbono 224 que está anidado dentro de la canastilla de cátodo 216 del ensamble de cátodo 202, de manera que el material de carbono 224 se ajusta al menos parcialmente dentro de la parte hundida 215 de la placa de electrodo bipolar cuando el electrodo bipolar 102 está ensamblado. Y, en algunas modalidades alternativas, la superficie frontal 212 de la placa de electrodo bipolar carece de una parte rebajada de tal manera que la superficie es al menos sustancialmente plana.

[0123] Las placas de electrodo bipolar de la presente invención pueden comprender opcionalmente uno o más orificios pasantes en o cerca de la periferia 204 de la placa. Haciendo referencia a las figuras 2A-4, en algunas modalidades, la placa de electrodo bipolar comprende uno o más orificios pasantes 206, 210 en o cerca de la periferia 204 de la placa que puede ser útil para el llenado de una celda electroquímica con electrolito líquido o puede ser útil para la alineación de placas de electrodo en pilas de baterías.

[0124] Las placas de electrodos bipolares pueden formarse por estampación u otros procesos adecuados. Una parte de la superficie frontal 212, una parte de la superficie posterior 214 o partes de ambas superficies puede someterse opcionalmente a tratamientos superficiales (por ejemplo, recubrimiento o similares) para mejorar las propiedades electroquímicas de la celda

o pila de baterías. La superficie posterior de la placa de electrodo bipolar puede incluir una región activa electroquímicamente asociada con o definida por la formación de una capa de metal de zinc tras la carga de la celda o la pila de baterías. En algunas modalidades, la superficie posterior de la placa de electrodo puede limpiarse con chorro de arena o de otro modo tratarse dentro de la región activa electroquímicamente. En otras modalidades, la superficie frontal también puede limpiarse con chorro de arena dentro de una región activa electroquímicamente asociada con una región encerrada por el ensamble de cátodo.

[0125] Por ejemplo, en algunas modalidades, al menos una parte de la superficie posterior, al menos una parte de la superficie frontal o al menos partes de ambas superficies son tratadas (por ejemplo, chorro de arena) para dar una superficie áspera. En algunos casos, al menos una parte de la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar es tratada (por ejemplo, chorro de arena) para dar una superficie áspera. En algunos casos, la región de la superficie posterior que se trata para dar una superficie áspera se define sustancialmente por la periferia del ensamble de cátodo fijado a la superficie frontal de la placa de electrodo.

[0126] b. Ensamblajes de cátodo

[0127] Las celdas electroquímicas y las pilas de baterías de la presente invención comprenden al menos un ensamble de cátodo 202, en donde el ensamble de cátodo está formado a partir de una canastilla de cátodo 216, material de carbono 224 y un separador 222.

[0128] i. Canastilla de cátodo

[0129] La canastilla de cátodo 216 comprende una parte de cavidad 218 y un pestaña 220 y está dispuesta o bien en la superficie frontal 212, 212' de la placa de electrodo bipolar o la superficie interior 316 de una placa extrema del borne en la pestaña 220. Haciendo referencia a las figuras 6A y 6B, se ilustran una vista frontal (Fig. 6 A) y una vista lateral (Fig. 6B) de la canastilla de cátodo 216. La canastilla de cátodo 216 incluye un área global definida por la longitud X_1 y la anchura Y_1 que incluye la pestaña 220. Para formar las pestañas, se instala una lámina plana de metal en una máquina de formación para presionar las pestañas en cada uno de los cuatro bordes de la lámina plana. En algunas implementaciones, la lámina plana de metal comprende un material de carburo de titanio o titanio. En algunas modalidades, la canastilla de cátodo comprende además ranuras en las esquinas de la canastilla. Estas ranuras se pueden formar mediante corte por láser. La canastilla de cátodo 216 incluye un área reducida correspondiente a la parte de cavidad 218 definida por la longitud X_2 y la anchura Y_2 . En consecuencia, X_1 es mayor que X_2 y Y_1 es mayor que Y_2 . En el ejemplo mostrado, la pestaña 220 se flexiona en plano con relación a la parte de cavidad 218 para dictar las dimensiones X_1/X_2 y Y_1/Y_2 y la profundidad de la parte de cavidad. En algunas modalidades,

el área definida por X_2 y Y_2 es indicativo del área de grabado, donde se forma una pluralidad de orificios 227. Las longitudes X_1/X_2 y las anchuras Y_1/Y_2 pueden variar dependiendo de los requisitos de funcionamiento de la celda electroquímica 100 o la pila de baterías 1000.

[0130] En algunas modalidades, 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 cavidad 218 se extiende desde la pestaña en una dirección lejos de la superficie frontal de la placa de electrodo. La parte de cavidad 218 de la canastilla de cátodo opera en cooperación con la superficie frontal de la placa de electrodos para formar una cámara en la que se ubica el separador 222 y el material de carbono 224. En algunas de estas modalidades, la canastilla de cátodo está dispuesta en la superficie frontal de la placa de electrodo en su pestaña mediante soldadura, uso de un adhesivo, uso de un sujetador mecánico o cualquier combinación de los mismos.

[0131] La canastilla de cátodo está formada de un metal o aleación de metal que es inerte sustancialmente al electrolito de la celda electroquímica o de la pila de baterías. En algunas modalidades, la canastilla de cátodo se estampa a partir de un material de titanio (por ejemplo, titanio u óxido de titanio). En otras modalidades, la canastilla de cátodo comprende un material de titanio que está recubierto con un material de carburo de titanio.

[0132] En algunas modalidades, la parte de cavidad de la canastilla de cátodo es grabado químicamente para formar una pluralidad de orificios separados 227. En algunas modalidades, los orificios están dimensionados y separados para formar un patrón de orificios (por ejemplo, un patrón de orificios modulados) que aumenta la uniformidad de corriente y/o carga distribuida a través de la canastilla de cátodo mediante la compensación de la deformación o flexión de la parte de cavidad de la canastilla de cátodo que se produce durante el funcionamiento (por ejemplo, carga o descarga) de la celda electroquímica.

[0133] La figura 7A ilustra la vista frontal de la canastilla de cátodo 216 representada en la figura 6A, incluyendo la pluralidad de orificios 227 formados a través de la superficie químicamente grabada de la parte de cavidad 218 por grabado químico. La figura 7B es una vista detallada de una parte ilustrada por la figura 7A que muestra una distribución de la pluralidad de orificios 227. El proceso de grabado químico es un proceso de fabricación sustractiva que elimina material sólido que se va a quitar para formar la pluralidad de orificios 227. Durante el primer paso del proceso de grabado químico, la canastilla de cátodo 216 empieza como una lámina plana de metal que se corta utilizando una cizalla para lograr dimensiones correspondientes a X_1 y Y_1 . Luego, la lámina de metal se puede limpiar y recubrir con una máscara de soldadura de película seca en un laminador de rodillo caliente y

después enfriarse en un ambiente oscuro. Una película protectora puede aplicarse entonces dentro de una unidad de exposición de vacío para exponer la lámina de metal. En algunos ejemplos, la magnitud de la exposición puede medirse utilizando un indicador de paso, y la exposición se determina cuando se alcanza una magnitud deseada de la exposición.

Posteriormente, la lámina de metal se pasa a través de un desarrollador para quitar la película protectora, mientras que se aplica un detergente separado en partes a la lámina de metal para eliminar resistencia indeseada y resistencia que no se expone. La lámina de metal se puede ubicar entonces en una parrilla de horno y se puede hornear a una temperatura predeterminada durante un período predeterminado de tiempo. Por ejemplo, la temperatura de cocción puede ser de aproximadamente

250°F durante aproximadamente 60 minutos. Siguiendo el ciclo de cocción, cada lámina de metal se enfría por aire y un dispositivo de grabado químico se programa para las especificaciones del área de grabado químico deseado, por ejemplo, el área definida por X_2 y Y_2 , y la lámina de metal horneada y enfriada se pasa a través del dispositivo de grabado químico para eliminar el material no deseado y de ese modo formar los orificios 227.

[0134] Haciendo referencia ahora a la figura 7B, la pluralidad de orificios 227 están separados y distribuidos a lo largo de filas en un patrón. En algunas modalidades, el patrón es un patrón de repetición alterno. En algunas modalidades, el patrón se selecciona para permitir una distribución uniforme de corriente a través de la canastilla de cátodo 216 en presencia de la flexión y deformación de la canastilla de cátodo a partir de cero durante la carga de la celda electroquímica o la pila de baterías. También con referencia a las figuras 30A- 31C, la canastilla de cátodo con un patrón de orificios de acuerdo con la presente invención mejora la distribución uniforme de carga y/o corriente que genera un revestimiento más uniforme de metal de zinc en la superficie anódica (por ejemplo, la superficie posterior 214 de una placa de electrodo bipolar o la superficie interior 318 de una placa extrema o ambas superficies) de la placa de electrodo bipolar durante ciclos de carga. Del mismo modo, las conversiones entre bromo y aniones bromuro a o cerca de la canastilla de cátodo 216 también se pueden mejorar. En algunas modalidades, la separación entre cada orificio de la pluralidad de orificios 227 a lo largo de las filas en la dirección x, la separación entre las filas alternas en la dirección y y el diámetro, ϕ , de los orificios se puede seleccionar para lograr una distribución sustancialmente uniforme de carga y/o corriente a través de la canastilla de cátodo 216, en base a la cantidad de curvatura o deformación que resulta en la canastilla de cátodo y el electrodo bipolar cuando la celda electroquímica o la pila de baterías se somete a carga y descarga. En algunas implementaciones, la distribución de las

ubicaciones de orificios x y y (por ejemplo, separado) en cada una de las direcciones x y y se basa en un área de orificio nominal y una longitud de circuito recomendada de la canastilla de cátodo 216. El espesor de la superficie de la parte de cavidad 218 puede dictar las dimensiones del área de orificio nominal y la longitud de circuito recomendada. En algunos ejemplos, el centro de la pluralidad adyacente de orificios 227 a lo largo de una fila están separados por aproximadamente 0,067 cm en la dirección x y cada otra fila está separada por aproximadamente 0,152 cm en la dirección y . Como se describe en mayor detalle a continuación, la canastilla de cátodo 216 y la placa de electrodo bipolar 208, 208' o la placa extrema del borne 302 se doblarán mayores distancias a partir de cero a regiones más alejadas desde el perímetro en cada una de las partes resultantes en la separación entre los electrodos de ánodo y de cátodo para que sea más corta en las regiones del centro con respecto las regiones exteriores cerca del perímetro. En general, como la separación entre los electrodos de ánodo y de cátodo disminuye, el diámetro calculado del orificio a las ubicaciones de orificios x y y correspondientes aumentará.

[0135] En algunas modalidades, la separación entre los electrodos (por ejemplo, entre la canastilla de cátodo 216 y la superficie posterior 214 o la superficie interior 318 de la placa de electrodo bipolar 208, 208', 302) se calcula en cada una de la pluralidad de ubicaciones de orificios x y y distribuidas uniformemente a lo largo del área de grabado (por ejemplo, área definida por X_2 y Y_2) de la canastilla de cátodo. Un origen x - y puede incluir el límite inferior izquierdo de la parte de cavidad 218 que se muestra en la figura 7B donde se cruzan los ejes x y y . A partir de entonces, el área de orificio para cada uno de la pluralidad de orificios 227 se puede calcular con base en la separación calculada entre los electrodos de ánodo y de cátodo en cada una de las ubicaciones x y y , una separación mínima predeterminada entre los electrodos y el área de orificio nominal. En algunas modalidades, el número de la pluralidad de orificios 227 se puede basar adicionalmente en el espesor de la superficie de la parte de cavidad 218 de la canastilla de cátodo 216. En algunos ejemplos, la separación mínima predeterminada es de aproximadamente 7,45 mm y el área de orificio nominal es de aproximadamente $1,08 \text{ mm}^2$. En algunas implementaciones, el cálculo de la separación entre los electrodos de ánodo y de cátodo en cada una de la pluralidad de ubicaciones z y y a lo largo del área de grabado se calcula utilizando la siguiente ecuación de ajuste:

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

[0136] Los coeficientes para la ecuación de ajuste de la ecuación [1] pueden ser determinados mediante la medición de un delta a partir de cero para cada canastilla de cátodo 216 y, la placa de electrodo 208' o la placa extrema del borne 302 para cada uno de los

electrodos bipolares. La medición se toma de la pluralidad de ubicaciones de orificios x y y a través de cada una de las canastillas de cátodo 216 y las ubicaciones correspondientes en la placa de electrodo 208'. Un promedio se calcula para cada uno de la pluralidad de electrodos bipolares 102, tanto para la canastilla de cátodo 216 como para la placa de electrodo 208' o la placa extrema del borne 302, en cada ubicación. Los datos correspondientes a los promedios calculados se utiliza para determinar los coeficientes y_0 , a, b, c y d para cada una de las canastillas de cátodo y la placa de electrodo. En algunas modalidades, la dirección del delta para cada uno de los dos electrodos se ajusta de modo que la distancia plana entre los dos es una separación deseada, por ejemplo, aproximadamente 10,0 mm, y el delta de la placa de electrodo se extiende hasta entre aproximadamente 0 mm y el delta para la canastilla de cátodo se extiende hacia abajo desde aproximadamente 10,0 mm. En consecuencia, los coeficientes determinados para cada una de las placas de electrodo y las canastillas de cátodo son los siguientes:

Placa del electrodo/placa extrema del borne

$$y_0 = -1,5787$$

$$a = 0.8948$$

$$b = 2,4920$$

$$c = -0,1268$$

$$d = -0,9132$$

Canastilla de cátodo

$$y_0 = 10,8602$$

$$a = -0.5295$$

$$b = -1,5860$$

$$c = 0,0814$$

$$d = 0,6857$$

[0137] Los nuevos coeficientes puestos en la ecuación de ajuste de la ecuación [1] se pueden determinar al restar los coeficientes del ánodo de los coeficientes del cátodo. En consecuencia, los nuevos coeficientes de entrada en la ecuación [1] son los siguientes:

$$y_0 = 12,4389$$

$$a = -1.4243$$

$$b = -4,078$$

$$c = 0,2082$$

$$d = 1,5989$$

[0138] Las ubicaciones de orificios x y y deben normalizarse por el área de grabado antes de introducirse 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 cavidad 218 y cada ubicación y está dividida por la anchura, Y_2 , de la porción de cavidad. Posteriormente, cada ubicación de orificios x y y normalizada, junto con los nuevos coeficientes determinados anteriormente, se introducen en la ecuación [1] para determinar la separación entre los electrodos de ánodo y de cátodo en cada ubicación de orificios x y y. La ecuación de ajuste de la ecuación [1] es una ecuación paraboloide, tridimensional, no lineal. En algunas implementaciones, la ecuación [1] se ejecuta utilizando el software SigmaPlotTM con licencia de Systal Software, Inc.

[0139] En algunas implementaciones, el área de cada orificio de la pluralidad de orificios 227 en cada ubicación x y y se puede calcular como sigue:

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

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

f es la separación entre los electrodos a cada ubicación de orificio calculada utilizando la ecuación 1,

$A_{nominal}$ es el área de orificio nominal y

$S_{nominal_minimum}$ es la separación mínima nominal del orificio.

[0140] En algunos ejemplos, el área de orificio nominal es de aproximadamente $1,08 \text{ mm}^2$ y la separación mínima nominal es de aproximadamente $7,45 \text{ mm}^2$. Los ejemplos para calcular el diámetro de orificio utilizan unidades mixtas, en donde se utilizan pulgadas para cada una de las ubicaciones de orificio x y y, así como el área de grabado químico definido por X_2 y Y_2 mientras que se utilizan milímetros para calcular la separación entre los electrodos. La ecuación [2] demuestra que el diámetro del orificio aumenta a medida que crece la separación entre los electrodos de ánodo y de cátodo. Se promedia el diámetro de orificio promedio calculado en cada ubicación de orificio utilizando la ecuación 2 para cada uno de los electrodos bipolares 102, 102'. Las implementaciones incluyen utilizar el diámetro de orificio promedio para la pluralidad de orificios 227 formados en la canastilla de cátodo 216 para cada uno de la pluralidad de los electrodos bipolares 102, 102'.

[0141] Las figuras 10 y 11 ilustran datos experimentales de la separación promedio entre perfiles de forma tridimensional de la placa de electrodo bipolar 208' y de la canastilla de cátodo 216 con respecto al eje x (Fig. 10) y al eje y (Fig. 11). Los datos experimentales ilustran un promedio tomado de veinte electrodos bipolares 102, 102' del módulo de baterías

1000. La placa de electrodo 208' y la canastilla de cátodo 216 se doblan a partir de cero cuando se cargan. En el ejemplo que se muestra, la canastilla de cátodo y la placa de electrodo se disponen de tal modo que la separación entre la canastilla de cátodo y la placa de electrodo a partir de cero es de aproximadamente 10 mm con respecto al eje z. La placa de electrodo tiene un delta máximo a partir de cero 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 canastilla de cátodo tiene un delta máximo a partir de cero 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 del electrodo desde el centro izquierdo al centro derecho de la pluralidad de electrodos bipolares es de aproximadamente 7,78 mm.

[0142] ii. Material de carbono

[0143] El material de carbono 224 está en comunicación eléctrica con la superficie frontal 212, 212' de la placa de electrodo bipolar 208, 208' y se confina por la canastilla de cátodo 216, 216', el separador 222 y la superficie frontal 212, 212' de la placa de electrodo bipolar. Materiales de carbono apropiados para las celdas electroquímicas de la presente invención pueden comprender cualquier material de carbono que pueda absorber reversiblemente especies de bromo acuoso (por ejemplo, bromo acuoso o bromuro acuoso) (colectivamente 702) y es sustancialmente químicamente inerte en la presencia del electrolito. En algunas modalidades, el material de carbono comprende negros de carbono u otros carbonos de proceso de horno. Materiales de negro de carbono apropiados incluyen, pero no se limitan a Cabot Vulcan® XC72R, Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD y otras mezclas negras mates de negros de carbono de proceso de horno conductores. En algunas modalidades, el material de carbono puede contener igualmente otros componentes, incluyendo pero no limitados a un aglutinante PTFE y agua desionizada. Por ejemplo, el material de carbono tiene un contenido de agua de menos de 50% en peso (por ejemplo, aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 30% en peso) del material de carbono. En algunas modalidades, el material de carbono comprende PTFE (por ejemplo, aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 5% en peso del material de carbono).

[0144] En algunas modalidades, el material de carbono se moldea en un tamaño y forma de modo que el material de carbono pueda anidarse por lo menos parcialmente por la canastilla de cátodo. En algunos ejemplos, el material de carbono puede estar en la forma de uno o más bloques rectangulares finos. Por ejemplo, el material de carbono se moldea en uno o más bloques rectangulares finos que tienen esquinas redondeadas de modo que las esquinas no perforan el separador cuando se ensambla el ensamble de cátodo. En algunas modalidades, el

material de carbono puede comprender un solo bloque sólido. En otras modalidades, el material de carbono puede comprender desde uno a cinco, uno a tres, o uno a dos bloques sólidos de negros de carbono.

[0145] iii. Separador

[0146] Los separadores 222, útiles en las celdas electroquímicas o en la pila de baterías de la presente invención, son capaces de formar una barrera porosa entre por lo menos la superficie reducida de la parte de cavidad de la canastilla de cátodo y el material de carbono. En algunas modalidades, el separador se forma de una tela tejida humectable o no tejida humectable. Y, en algunos ejemplos, la tela telatejida o no tejida comprende una pluralidad de poros que se dimensionan para permitir el paso de electrolito a través de los mismos restringiendo simultáneamente por lo menos sustancialmente el paso de partículas de material de carbono a través de los mismos. En otras modalidades, el separador se forma de una tela de carbono incluyendo una tela de carbono tejida 100% activada Zorflex® FM10 ACC que tiene un área de superficie extremadamente grande (por ejemplo, 1000-2000 m²/g) y/o exhibe una reacción y cinética de adsorción rápidas.

[0147] En algunas modalidades, el separador 222 se interpone entre por lo menos una parte de la canastilla de cátodo y el material de carbono. Y, en otras modalidades, el separador envuelve sustancialmente el material de carbono, de modo que el separador se interpone entre el material de carbono y sustancialmente la totalidad de la parte de cavidad de la canastilla de cátodo y el separador se interpone entre por lo menos una parte del material de carbono y por lo menos una parte de la placa de electrodo bipolar. Por ejemplo, el separador se interpone entre por lo menos la superficie reducida de la parte de cavidad de la canastilla de cátodo que posee un patrón de orificios (por ejemplo, una pluralidad de orificios 227) y el material de carbono.

[0148] 2. Ensamble de borne

[0149] Otro aspecto de la presente invención provee un ensamble de borne para una celda electroquímica bipolar o una batería. Con referencia a las figuras 12–17, un ensamble de borne 104 de la presente invención comprende un elemento conductor en forma de copa 310 que consta de una pared del borne 312, una pared lateral 304 y un borde 306 que se separa de la pared del borne por la pared lateral. Un borne 308 de la celda electroquímica bipolar o pila de baterías se conecta para comunicación eléctrica con la pared del borne 312 del elemento conductor en forma de copa 310. En algunas modalidad, el borne 308 comprende latón (por ejemplo, el borne es una clavija de latón (brass plug) que comunica eléctricamente o contacta la pared del borne). En algunas modalidades, una parte de la pared del borne 312 en contacto

con el borne 308 comprende cobre. En estas modalidades, la pared del borne puede formarse de titanio e incluye una placa de cobre que opera para contactar y conectar eléctricamente el borne formado de cobre a la pared del borne del elemento conductor en forma de copa.

[0150] El ensamble de borne comprende además una placa extrema del borne 302 que tiene superficies internas y externas 318, 316 por lo menos sustancialmente coplanares con la pared del borne y unidas al borde en la superficie externa 316. La placa extrema del borne 302 puede moldearse para comprender cualquiera de las características presentes en la placa de electrodo bipolar, incluyendo, sin limitación, un material de titanio que se recubre con un material de carburo de titanio, orificios pasantes, una superficie interior áspera o similares. El borde del elemento en forma de copa se une a la placa extrema del borne 302 de modo que el borde quede aproximadamente centrado alrededor de la región electroquímicamente activa 322 de la placa extrema del borne. En algunas modalidades, la región electroquímicamente activa 322 corresponde a una región que se extiende entre las superficies internas y externas de la placa extrema del borne en comunicación química o eléctrica con el electrodo bipolar adyacente durante los ciclos de carga y descarga de la celda electroquímica o pila de baterías. En estas modalidades, la región electroquímicamente activa para la placa extrema del borne asociada con el borne de cátodo negativo de la batería corresponde a, o se define por, un área encerrada por un ensamble de cátodo dispuesto en la superficie interna de la placa extrema del borne (por ejemplo, la placa extrema del cátodo del borne). La región electroquímicamente activa para la placa extrema de borne asociada con el borne de ánodo positivo de la batería puede corresponder a un área en su superficie interior que se opone a un ensamble de cátodo dispuesto en la superficie anterior de una placa de electrodo bipolar adyacente y forma una capa de metal de zinc al cargar la batería (ensamble de ánodo del borne). En algunas modalidades, por lo menos una parte de la superficie interior (por ejemplo,

por lo menos la región químicamente activa) de la placa extrema del borne del ensamble de ánodo del borne es una superficie áspera.

[0151] La figura 14 ofrece una vista superior de la placa extrema del borne que muestra la región electroquímicamente activa de la placa extrema del borne que comprende una primera área de superficie 326 encerrada en la elipse con líneas discontinuas 306 correspondiente a la periferia externa del borde y una segunda área de superficie restante 324 definida por la periferia externa del borde 306 y los bordes periféricos de la región electroquímicamente activa 322. El elemento conductor en forma de copa 310 se suprime por razones de claridad

en la figura

14 de modo que pueda mostrarse la primera área de superficie. En consecuencia, la primera área de superficie está encerrada por el borde cuando el elemento conductor en forma de copa se une a la superficie externa de la placa extrema del borne. La primera 326 y segunda 324 área de superficie son sustancialmente iguales.

[0152] En algunas modalidades, el borde es sustancialmente elíptico y se define por un eje principal A_{MAJ} y un eje secundario A_{MIN} perpendicular al eje principal, el eje principal y el eje secundario intersecándose en un centro del borde y además el centro de la región electroquímicamente activa. Tal como se emplea en el presente documento, el borde sustancialmente elíptico se refiere al borde que tiene una forma sustancialmente rectangular con esquinas con un radio determinado (radiused), o curvadas o redondeadas en otra forma. En algunas modalidades, el borde es sustancialmente rectangular. La figura 15 proporciona una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea 15-15 de la figura 13, que muestra un 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 a un borde periférico de la región electroquímicamente activa que es paralelo 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 a un borde periférico de la región electroquímicamente activa que es paralela al eje principal.

[0153] En algunas modalidades, el borde define un orificio de una región interior 330 definida por superficies interiores de la pared del borne y la pared lateral, y la superficie externa de la placa extrema del borne encerrando el orificio de la región interior cuando se une al borde.

[0154] En algunas modalidades, el borde está centrado dentro de la región electroquímicamente activa de la placa extrema. En algunas modalidades, el borde es sustancialmente circular o sustancialmente elíptico.

[0155] En algunas modalidades, la pared lateral es perpendicular o sustancialmente perpendicular a la pared del borne y el borde. En otras modalidades, la pared lateral se extiende radialmente hacia afuera desde la pared del borne al borde.

[0156] En algunas modalidades, el borde es sustancialmente circular. Por ejemplo, la figura 16 proporciona una vista superior en perspectiva del ensamble de borne que comprende el elemento conductor en forma de copa que consta de la pared del borne, la pared lateral y un

borde sustancialmente circular 306' que se separa de la pared del borne por la pared lateral. En estas modalidades, un radio R1 del borde es sustancialmente igual a una distancia D3 entre bordes periféricos de la región electroquímicamente activa 322 y la periferia externa del borde.

[0157] Haciendo referencia a la figura 17, es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea 17-17 de la figura 13 muestra el ensamble de borne que comprende el elemento conductor en forma de copa, una placa extrema del borne, un marco opcional 114 y un electrodo bipolar que se encuentra inmediatamente adyacente al ensamble de borne en donde el electrodo bipolar comprende un ensamble de cátodo 202 y una placa de electrodo bipolar 208. Con referencia a las figuras 17 y 23, en algunas modalidades, el marco 114 comprende un primer lado 614 y un segundo lado 616, el primer lado opuesto a y recibiendo la superficie interior 318 de la placa extrema del borne 302 en un lado opuesto al elemento conductor en forma de copa 312. En algunas de estas modalidades, el segundo lado del marco se opone al ensamble de cátodo 202 del electrodo bipolar, y el electrodo bipolar comprende una placa de electrodo bipolar 208 que incluye una superficie anterior 212 sujeta al segundo lado 616 del marco;

y un ensamble de cátodo 202 ubicado en la superficie anterior de la placa de electrodo bipolar, el ensamble de cátodo interpuesto entre la superficie anterior de la placa de electrodo bipolar y la superficie interna de la placa extrema del borne. En algunas modalidades, la región electroquímicamente activa 322 ubicada en la superficie interna de la placa extrema del borne se opone al ensamble de cátodo situado en la superficie frontal de la placa de electrodo bipolar e incluye un tamaño y una forma que son sustancialmente los mismos que el tamaño y la forma del ensamble de cátodo. Discutido con mayores detalles más arriba con referencia a las figuras 3 y 4B, el ensamble de cátodo 202 comprende una canastilla de cátodo 216, un separador 222 y un material de carbono 224 ubicados en la superficie frontal 212, 212' de la placa de electrodo bipolar.

[0158] En algunas modalidades, el ensamble de borne es un ensamble de cátodo del borne, en donde el ensamble de cátodo del borne comprende una placa extrema del borne 302 que tiene una región electroquímicamente activa, un elemento conductor en forma de copa tal como cualquiera de los elementos en forma de copa descritos aquí, dispuesto en la superficie externa de la placa extrema del borne y centrado aproximadamente en la región electroquímicamente activa, y un ensamble de cátodo, tal como cualquiera de los ensambles de cátodo descritos aquí, dispuesto en la superficie interna de la placa extrema del borne.

[0159] En algunas modalidades, el ensamble de borne comprende un ensamble de ánodo del borne, en donde el ensamble de ánodo del borne comprende una placa extrema del borne que tiene una región electroquímicamente activa, un elemento conductor en forma de copa, tal como cualquiera de los elementos en forma de copa descritos aquí, dispuesto en la superficie externa de la placa extrema del borne y centrado aproximadamente en la región electroquímicamente activa, y en donde el ensamble de ánodo del borne carece de un ensamble de cátodo.

[0160] En algunas modalidades, el borde del elemento conductor en forma de copa se une a la superficie externa de la placa extrema del borne mediante soldadura o un adhesivo. En algunos casos, el adhesivo es conductor de electricidad. Ejemplos de adhesivos apropiados conductores de electricidad incluyen adhesivos rellenos con grafito (por ejemplo, resina epóxica rellena con grafito, silicona rellena con grafito, elastómero relleno con grafito o cualquier combinación de los mismos), adhesivos rellenos con níquel (por ejemplo, resina epóxica rellena con níquel), adhesivos rellenos con plata (por ejemplo, resina epóxica rellena con plata), adhesivos rellenos con cobre (por ejemplo, resina epóxica rellena con cobre), cualquier combinación de los mismos o similares.

[0161] En algunas modalidades, el elemento conductor en forma de copa se compone por lo menos de uno de una aleación de cobre, una funda de revestimiento de cobre/titanio, aluminio y cerámica conductora de electricidad. Por ejemplo, las superficies interiores de la pared del borne y la pared lateral comprenden cobre. En otros ejemplos, las superficies exteriores de la pared del borne y la pared lateral comprenden por lo menos uno de cobre, titanio y cerámica conductora de electricidad.

[0162] En algunas modalidades, por lo menos uno del elemento conductor en forma de copa o la placa extrema del borne comprende titanio. En algunas modalidades, por lo menos uno de los elementos conductores en forma de copa o la placa extrema del borne comprende un material de titanio recubierto con un material de carburo de titanio.

[0163] En algunas modalidades, el elemento conductor en forma de copa comprende un primer metal y la placa extrema comprende un segundo metal.

[0164] En algunas modalidades, el borde comprende una pestaña 328 (Fig. 15) que se extiende radialmente hacia afuera de la pared lateral.

[0165] Con referencia nuevamente a la figura 15, las propiedades eléctricas de un ensamble de borne de ejemplo para una celda electroquímica con haluro de zinc o para una pila de baterías durante su operación (por ejemplo, carga o descarga) se generalizan de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$V_A \approx V_E \approx V_C \quad \text{exp. 1}$$

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

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

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

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

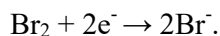
B y D identifican dos puntos eléctricos de contacto entre el borde del elemento en forma de copa y la primera superficie de la placa extrema bipolar. H representa el centro de inversión de simetría para el elemento conductor en forma de copa y C representa la superposición de H sobre la primera superficie de la placa extrema bipolar, de modo que la línea CH que se extiende a lo largo del eje secundario A_{MIN} y une C y H, es normal a la primera superficie de la placa extrema. F y G identifican uniones donde coinciden la pared del borne 312 y la pared lateral 304, y A y E identifican los bordes periféricos opuestos de la región electroquímicamente activa 322.

[0166] 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 en potencial eléctrico o voltaje de G a D, ΔV_{G-D} , es aproximadamente igual al voltaje de F a B, ΔV_{F-B} , el voltaje de H a G, ΔV_{H-G} es aproximadamente igual al voltaje de F a H, ΔV_{F-H} , y ΔV_{G-D} y ΔV_{F-B} sustancialmente mayores que ΔV_{H-G} y ΔV_{F-H} . Y, los voltajes ΔV_{G-D} y ΔV_{F-B} son sustancialmente mayores que los voltajes de B a C, ΔV_{B-C} , y D a C, ΔV_{D-C} .

[0167] Puesto que los voltajes de G a D y de F a B, es decir, ΔV_{G-D} y ΔV_{F-B} , son sustancialmente mayores que el voltaje de H a G y F a H, es decir, ΔV_{H-G} y ΔV_{F-H} , la corriente descargada del borne del ensamble de borne de la presente invención es sustancialmente más uniforme que la corriente de descarga de una batería bipolar tradicional que tiene un borne conectado directamente a una placa extrema.

[0168] 3. Electrolito de haluro de zinc

[0169] En las celdas electroquímicas y en las pilas de baterías de la presente invención, un electrolito acuoso, es decir, un electrolito de haluro de zinc se interpone entre la superficie interna de la placa extrema del borne, el ensamble de cátodo, la superficie frontal del electrodo bipolar y, si están presentes, las superficies interiores del marco. En estas modalidades, los aniones de bromuro en la superficie de la canastilla de cátodo del ensamble de cátodo que está expuesto al electrolito se oxidan a bromo cuando la celda electroquímica o la pila de baterías se está cargando. Por el contrario, durante la descarga, el bromo se reduce a aniones de bromuro. La conversión entre el bromo y los aniones de bromuro 232, en la canastilla de cátodo o cerca de la canastilla de cátodo del ensamble de cátodo puede expresarse en la siguiente forma:



[0170] La presente invención proporciona un electrolito acuoso que es útil en celdas electroquímicas o pilas de baterías con haluro de zinc recargables, fluidas o no fluidas (es decir, estáticas). En estas celdas o pilas de baterías, el bromuro de zinc, el cloruro de zinc o cualquier combinación de los dos, presentes en el electrolito, actúan como el material electroquímicamente activo.

[0171] Un aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una celda electroquímica con haluro de zinc de bajo voltaje que comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl ; y uno o más agentes de amonio cuaternario, en donde el electrolito comprende desde aproximadamente de 0,5 % en peso a aproximadamente de 10 % en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario.

[0172] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 6% en peso a aproximadamente 10% en peso) de bromuro de potasio (KBr). En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 12% en peso de bromuro de potasio (KBr).

[0173] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 6% en peso a aproximadamente 10% en peso) de cloruro de potasio (KCl). En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 14% en peso de

cloruro de potasio (KCl). En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 11% en peso a aproximadamente 14% en peso de cloruro de potasio (KCl).

[0174] En algunas modalidades, el electrolito comprende además de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 7,5% en peso) de glima. En algunos ejemplos, la glima comprende monoglima, diglima, triglima, tetraglima, pentaglima, hexaglima o cualquier combinación de las mismas. Por ejemplo, la glima comprende tetraglima. En otros ejemplos, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de tetraglima.

[0175] En algunas modalidades, el electrolito comprende además de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 4% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 1% en peso) de un éter. En algunas modalidades, el éter es éter de corona, DME-PEG, dimetil éter o cualquier combinación de los mismos. En una modalidad adicional, el éter es un éter de corona.

[0176] En algunas modalidades, el electrolito comprende además de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 2,5% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 2,25% en peso) de DME-PEG o un dimetil éter. En algunos ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (por ejemplo,

un número de peso molecular promedio 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 comprende además de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 10 % en peso de DME-PEG, en donde el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (por ejemplo, un número de peso molecular promedio M_n) de aproximadamente 1500 amu a aproximadamente 2500 amu (por ejemplo, aproximadamente 2000 uma).

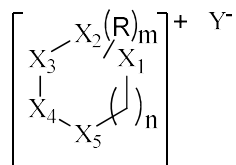
[0177] En algunas modalidades, el éter es un éter de corona. Por ejemplo, el éter de corona es 18-corona-6. Por ejemplo, el éter de corona es 15-corona-5. Por ejemplo, el éter de corona es 12-corona-4.

[0178] En algunas modalidades, el electrolito además comprende de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 1,0% en peso de un alcohol, en donde 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 algunas modalidades, el electrolito comprende además de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 0,75% en peso de terbutanol.

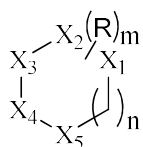
[0179] En algunas modalidades, el electrolito comprende además de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 5% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 4% en peso) de glicol C₁₋₁₀. En algunos ejemplos, el electrolito comprende además de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 5% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 4 % en peso) de un etilenglicol sustituido o un propilenglicol sustituido. En algunos ejemplos, el glicol comprende etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, neopentilglicol, hexilenglicol o cualquier combinación de los mismos. Y, en algunas modalidades, el electrolito comprende además de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 2,5% en peso de neopentilglicol.

[0180] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario es una sal de Fórmula I



Fórmula I

en donde



es saturado, parcialmente sin saturar o completamente sin saturar;

X₁, X₂, X₃, X₄ y X₅ son cada uno seleccionados independientemente del carbono, oxígeno y nitrógeno, teniendo en cuenta que al menos uno de X₁, X₂, X₃, X₄ y X₅ sea nitrógeno;

cada R es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heterocicloalquilo or heteroarilo, en donde cada R es sustituido independiente y opcionalmente con halo, -CN, -NO₂, -OQ₂, -S(O)_zQ₂, -S(O)_zN(Q₂)₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂, -C(O)N(Q₂)₂, -C(O)N(Q₂)(OQ₂), -N(Q₂)C(O)Q₂, -

$N(Q_2)C(O)N(Q_2)_2$,

$-N(Q_2)C(O)OQ_2$, $-N(Q_2)S(O)_zQ_2$, o heterocicloalquilo o alquilo sustituido opcionalmente con 1-3 sustituyentes Q_3 ;

cada Q_2 es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heterocicloalquilo o heteroarilo, cada uno sustituido opcionalmente con 1-3 sustituyentes Q_3 ;

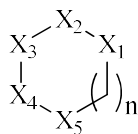
cada Q_3 es independientemente halo, oxo, CN, NO_2 , CF_3 , OCF_3 , OH, $-S(O)_z(C_{1-6}$ alquilo), $-N(C_{1-6}$ alquilo) $_2$, $-COO(C_{1-6}$ alquilo), $-C(O)(C_{1-6}$ alquilo), $-O(C_{1-6}$ alquilo), o un alquilo C_{1-6} sustituido opcionalmente con 1-3 sustituyentes seleccionados de halo, oxo, $-CN$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-OCF_3$, $-OH$, $-SH$, $-S(O)_zH$, $-NH_2$, o $-COOH$;

m es 0, 1, 2, 3, 4 o 5;

n es 0, 1 o 2; y

Y es un anión.

[0181] En una modalidad, uno o dos de X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y X_5 son nitrógeno y el restante es carbono. En una modalidad, uno de X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y X_5 es nitrógeno y el restante es carbono. En otra modalidad adicional, dos de X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y X_5 son nitrógeno y el restante es

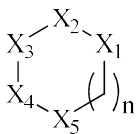


carbono. Aún en otra modalidad adicional, se selecciona de piridina

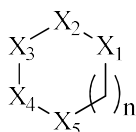
pirimidina, pirazina, piperazina, piperidina, morfolino, 1,3-oxazinano, 1,2-oxazinano,

pirrolidina, pirrol, pirazol, imidazol, oxazol, isoxazol, 1,2,3-oxadiazol,

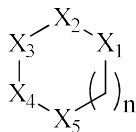
1,3,4-oxadiazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3,4-oxatriazol, 1,2,3,5-oxatriazol, 1,2,4,5-oxatriazol y tetrazol.



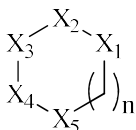
[0182] En una modalidad, se selecciona de piridina, pirimidina, pirazina, piperazina, piperidina, morfolina, 1,3-oxazinano y 1,2-oxazinano. En una modalidad,



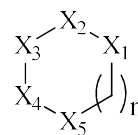
se selecciona de piridina, pirimidina y pirazina. En una modalidad adicional,



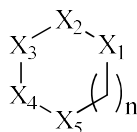
es piridina.



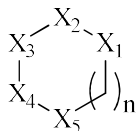
[0183] En una modalidad, se selecciona de piperidina, morfolino,



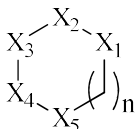
1,3-oxazinano y 1,2-oxazinano. En una modalidad adicional, se selecciona de



piperidina y morfolino. En una modalidad, es piperidina. En una modalidad,



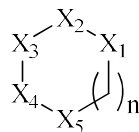
es morfolino.



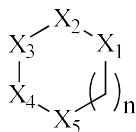
[0184] En una modalidad, se selecciona de pirrolidina, pirrol, pirazol, imidazol,

oxazol, isoxazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3-triazol,

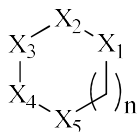
1,2,4-triazol, 1,2,3,4-oxatriazol, 1,2,3,5-oxatriazol, 1,2,4,5-oxatriazol y tetrazol. En otra



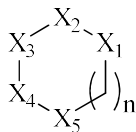
modalidad, se selecciona de pirrol, pirazol e imidazol. En una modalidad,



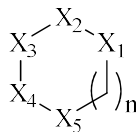
es pirrol. En una modalidad,



es pirazol. En una modalidad,



es imidazol. En una modalidad,



es pirrolidina.

[0185] En una modalidad, n es 1. En otra modalidad, n es 0.

[0186] En una modalidad, cada R es independientemente alquilo o cicloalquilo, en donde cada R es sustituido independiente y opcionalmente con halo, -CN, -NO₂, -OQ₂, -S(O)_zQ₂, -S(O)_zN(Q₂)₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂, -C(O)N(Q₂)₂, -C(O)N(Q₂)(OQ₂), -N(Q₂)C(O)Q₂, -N(Q₂)C(O)N(Q₂)₂, -N(Q₂)C(O)OQ₂, -N(Q₂)S(O)_zQ₂, o heterocicloalquilo o alquilo sustituido opcionalmente con 1-3 sustituyentes Q₃. En otra modalidad, cada R es independientemente alquilo o cicloalquilo, en donde cada R es sustituido independiente y opcionalmente con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO₂, -OQ₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂, o -C(O)N(Q₂)₂. En otra modalidad, cada R es alquilo, el cual es sustituido independiente y opcionalmente con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO₂, -OQ₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂, o -C(O)N(Q₂)₂. En otra modalidad, cada R es alquilo, el cual es sustituido independiente y opcionalmente con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO₂, -N(Q₂)₂, o -C(O)N(Q₂)₂. En otra modalidad, cada R es alquilo, el cual es sustituido independiente y opcionalmente con halo, heterocicloalquilo.

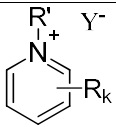
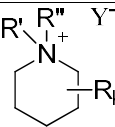
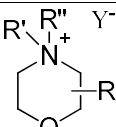
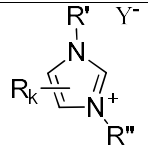
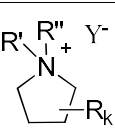
[0187] En otra modalidad, cada R es alquilo, el cual es sustituido con heterocicloalquilo. En otra modalidad, R es alquilo, el cual es sustituido con pirrolidina. En otra modalidad, R es propilo, el cual es sustituido con heterocicloalquilo. En otra modalidad, R es propilo, el cual es sustituido con pirrolidina.

[0188] En una modalidad, cada R es un alquilo sin sustituir. En otra modalidad, R se selecciona de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y cetilo. En otra modalidad, R se selecciona de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y cetilo. En otra modalidad, R es metilo. En otra modalidad, R es etilo. En otra modalidad, R es propilo. En otra modalidad, R es butilo. En otra modalidad, R es pentilo. En otra modalidad, R es hexilo. En otra modalidad, R es heptilo. En otra modalidad, R es octilo. En otra modalidad, R es dodecilo. En otra modalidad, R es nonilo. En otra modalidad, R es decilo. En otra modalidad, R es dodecilo. En otra modalidad, R es cetilo.

[0189] En una modalidad, Y es un anión seleccionado de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, arseniato, fosfato, arsenito, fosfato de hidrógeno, fosfato de dihidrógeno, sulfato, nitrato, sulfato de hidrógeno, nitrito, tiosulfato, sulfito, perclorato, yodato, clorato, bromato, clorito, hipoclorito, hipobromito, carbonato, cromato, carbonato de hidrógeno (bicarbonato), dicromato, acetato, formiato, cianuro, amida, cianato, peróxido, tiocianato, oxalato, hidróxido y permanganato. En una modalidad adicional, Y es un anión monovalente seleccionado de

fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, dihidrógeno fosfato, nitrato, perclorato, hipoclorito, carbonato de hidrógeno (bicarbonato), acetato, formiato, cianuro e hidróxido. En otra modalidad adicional, Y es un anión bivalente seleccionado de fosfato de hidrógeno, sulfato y carbonato. En todavía una modalidad adicional, Y se selecciona de fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro. En una modalidad Y es cloruro. En una modalidad Y es bromuro. En una modalidad Y es yoduro.

[0190] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario es una sal de Fórmula Ia, Fórmula Ib, Fórmula Ic, Fórmula Id o Fórmula Ie

 Formula Ia	 Formula Ib	 Formula Ic
 Formula Id	 Formula Ie	

en donde

cada R, R' y R'' es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heterocicloalquilo o heteroarilo, en donde cada R, R' y R'' es sustituido independiente y opcionalmente con halo, -CN, -NO₂, -OQ₂, -S(O)_zQ₂, -S(O)_zN(Q₂)₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂, -C(O)N(Q₂)₂, -C(O)N(Q₂)(OQ₂), -N(Q₂)C(O)Q₂, -N(Q₂)C(O)N(Q₂)₂, -N(Q₂)C(O)OQ₂, -N(Q₂)S(O)_zQ₂ o heterocicloalquilo o alquilo sustituido opcionalmente con 1-3 sustituyentes Q₃;

cada Q₂ es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heterocicloalquilo o heteroarilo, cada uno sustituido opcionalmente con 1-3 sustituyentes Q₃;

cada Q₃ es independientemente halo, oxo, CN, NO₂, CF₃, OCF₃, OH, comprende además -S(O)_z(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -COO(alquilo C₁₋₆), -C(O) (alquilo C₁₋₆), comprende además -O(alquilo C₁₋₆), o un alquilo C₁₋₆ sustituido opcionalmente con 1-3 sustituyentes seleccionados de halo, oxo, -CN, -NO₂, -CF₃, -OCF₃, -OH, -SH, -S(O)_zH, -NH₂, o -COOH;

k es 0, 1 o 2; y

Y es un anión.

[0191] En algunas modalidades de Fórmulas Ia-Ie, cada R, R' y R'' es independientemente alquilo o cicloalquilo, en donde cada R, R' y R'' es sustituido independiente y opcionalmente con halo, -CN, -NO₂, -OQ₂, -S(O)_zQ₂, -S(O)_zN(Q₂)₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂, -C(O)N(Q₂)₂, -C(O)N(Q₂)(OQ₂), -N(Q₂)C(O)Q₂, -N(Q₂)C(O)N(Q₂)₂, -N(Q₂)C(O)OQ₂, -N(Q₂)S(O)_zQ₂ o heterocicloalquilo o alquilo sustituido opcionalmente con 1-3 sustituyentes Q₃. En otra modalidad, cada R, R' y R'' es independientemente alquilo o cicloalquilo, en donde cada R, R' y R'' es sustituido independiente y opcionalmente con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO₂, -OQ₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂, o -C(O)N(Q₂)₂. En una modalidad adicional, cada R, R' y R'' es independientemente alquilo, el cual es sustituido independiente y opcionalmente con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO₂, -OQ₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂, or -C(O)N(Q₂)₂. En otra modalidad adicional, cada R, R' y R'' es independientemente alquilo, el cual es sustituido independiente y opcionalmente con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO₂, -N(Q₂)₂, o -C(O)N(Q₂)₂.

[0192] En una modalidad, cada R, R' y R'' es independientemente un alquilo sin sustituir. En otra modalidad, cada R, R' y R'' se selecciona independientemente de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y cetilo. En otra modalidad, cada R, R' y R'' se selecciona independientemente de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y cetilo.

[0193] En algunas modalidades de las Fórmulas Ia-I-e, Y se selecciona de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, arseniato, fosfato, arsenito, fosfato de hidrógeno, fosfato de dihidrógeno, sulfato, nitrato, sulfato de hidrógeno, nitrito, tiosulfato, sulfito, perclorato, yodato, clorato, bromato, clorito, hipoclorito, hipobromito, carbonato, cromato, carbonato de hidrógeno (bicarbonato), dicromato, acetato, formiato, cianuro, amida, cianato, peróxido, tiocianato, oxalato, hidróxido y permanganato. En una modalidad adicional, Y es un anión monovalente seleccionado de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, dihidrógeno fosfato, nitrato, perclorato, hipoclorito, carbonato de hidrógeno (bicarbonato), acetato, formiato, cianuro e hidróxido. En otra modalidad adicional, Y se selecciona de un anión bivalente seleccionado de fosfato de hidrógeno, sulfato y carbonato. En todavía una modalidad adicional, Y se selecciona de fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro. En una modalidad Y es cloruro. En una modalidad Y es bromuro. En una modalidad Y es yoduro.

[0194] En algunas modalidades de las Fórmulas Ia-Ie, k es 0 o 1. En una modalidad adicional, k es 0. En otra modalidad adicional, k es 1.

[0195] En algunas modalidades de la Fórmula Ia, cada R y R' se selecciona independientemente de metilo, etilo, butilo y hexilo. En una modalidad adicional, k es 1; R' se selecciona de etilo, butilo y hexilo; y R es metilo. En otra modalidad adicional, k es 0 y R' se selecciona de etilo, butilo y hexilo.

[0196] En una modalidad, la sal de la Fórmula Ia se selecciona de bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro 1-butil-4-metilpiridinio y bromuro de 1-hexilpiridinio.

[0197] En algunas modalidades de la Fórmula Ib, cada R, R', y R'' se selecciona independientemente de metilo y propilo.

[0198] En una modalidad, la sal de la Fórmula Ib es bromuro de 1-metil-1-propilpiperidinio.

[0199] En algunas modalidades de la Fórmula Ic, cada R, R' y R'' se selecciona independientemente de metilo, etilo y butilo. En una modalidad adicional, k es 0.

[0200] En una modalidad, la sal de la Fórmula Ic se selecciona de bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio y bromuro de N-metil-N-butilmorfolinio.

[0201] En algunas modalidades de la Fórmula Id, cada R, R', y R'' se selecciona independientemente de metilo, etilo, butilo, hexilo, octilo, y decilo. En una modalidad adicional, k es 1 y R es metilo.

[0202] En una modalidad, la sal de la Fórmula Id se selecciona de 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.

[0203] En algunas modalidades de la Fórmula Ie, cada R, R' y R'' se selecciona independientemente de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, y hexilo. En otra modalidad, k es 0 y cada R' y R'' es independientemente un alquilo, el cual es sustituido opcionalmente por heterocicloalquilo o halo. En una modalidad adicional, k es 0 y cada R' y R'' se selecciona independientemente de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, 2-cloroetilo o 3-(N-metilpirrolidinio)propilo.

[0204] En una modalidad, la sal de la Fórmula Ie se selecciona de 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.

[0205] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden un

agente que tiene la fórmula química $\text{R}_2\text{R}_1\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_4 \text{ Y}^-$, en donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo, y Y es un anión como se define en el presente documento. En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende haluros de amonio (por ejemplo, NH₄Br, NH₄Cl 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 heterocíclico (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 modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden un agente de amonio cuaternario seleccionado del grupo conformado por 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 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario. En algunos ejemplos, el electrolito comprende de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 7% en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario. Y, en algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio. En otros ejemplos, el electrolito comprende aproximadamente de 0,25 % en peso a aproximadamente de 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 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de bromuro de tetraetilamonio.

[0206] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden un agente de amonio cuaternario seleccionado del grupo conformado por un agente acomplejante de bromuro de amonio, un agente acomplejante de bromuro de imidazolio, un agente acomplejante de bromuro de pirrolidinio, un agente acomplejante de bromuro de piridinio, un agente acomplejante de bromuro de fosfonio y un agente acomplejante de bromuro de morfolinio.

[0207] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende un agente de amonio cuaternario seleccionado del grupo conformado por 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-propilpiperidinio, 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 cetiltriethylamonio.

[0208] En algunas modalidades, 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-metilpiridinio o bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 1,5 % en peso a aproximadamente 4 % en peso) de bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-1-metilmorfolinio, o bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio.

[0209] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB). Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 1% en peso (por ejemplo, de

aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 0,5% en peso) de bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB).

[0210] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 6% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 5% en peso) de bromuro de tetraetilamonio. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 3,5% en peso) de bromuro de trimetilpropilamonio.

[0211] Sin entrar en consideraciones teóricas, se cree que los agentes de amonio cuaternario mejoran la electroquímica creando un efecto de flotación (a buoyancy effect) con los complejos de bromo formados con los agentes de amonio cuaternario. A medida que los iones de bromuro en el electrolito se pseudo-polimerizan, se vuelven más pesados y se precipitan al fondo del volumen del electrolito, reduciendo la cinética en la celda. Los agentes de amonio cuaternario que crean un efecto de flotación ayudan a mitigar este problema, sacando los iones de bromuro pseudo-polimerizados del fondo del volumen del electrolito, e incrementado la cinética en la celda.

[0212] En algunas modalidades, el electrolito comprende además menos de 1% en peso de uno o más aditivos seleccionados de Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn, Fe o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el electrolito comprende menos de 1 % en peso de Sn y In.

[0213] En algunas modalidades, el electrolito comprende además de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 50% en peso de agua. En algunas modalidades, el electrolito comprende además de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 45% en peso de agua. En algunos ejemplos, el agua se desmineraliza hasta que su resistencia es mayor que aproximadamente de 8 MΩ·cm (por ejemplo, aproximadamente 10 MΩ·cm o más o mayor que aproximadamente 10 MΩ·cm).

[0214] En algunas modalidades, el electrolito comprende además suficiente HBr para impartir al electrolito un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 (de aproximadamente 2,5 a aproximadamente de 3,5).

[0215] En algunas modalidades, el electrolito comprende además de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 1% en peso) de ácido acético. En modalidades alternativas, el electrolito

comprende de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético, acetato de sodio, acetato de potasio o cualquier combinación de los mismos.

[0216] En algunas modalidades, el electrolito comprende además de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente

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

[0217] En algunas modalidades, el electrolito comprende además de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente

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

[0218] En algunas modalidades el electrolito comprende además un aditivo estable. Por ejemplo, el aditivo estable es ácido acético, acetato de sodio, ácido oxálico, oxalato de sodio, ácido cítrico, citrato de potasio, 18-corona-6, diciandiamida, ácido succínico, sulfonato de metano de sodio, propionato de sodio, malonato de sodio, hexanoato de sodio, hexafluoroaluminato de sodio, ácido sebácico, trifluorometanosulfonato de potasio, acetonitrilo, propionitrilo, ionómero Aquivion®, butirato de sodio, melamina, ácido sebaico, 2,2 bipyridina, ácido dodecanodioico, tricloroacetato de sodio, ácido dodecanoico, dodecanoato de sodio, 15-corona-5 o ácido tricloroacético. En algunas modalidades los aditivos mejoran la electroquímica. En otras modalidades los aditivos no cambian la electroquímica.

[0219] Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una celda electroquímica con haluro de zinc de bajo voltaje que comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 , ZnCl_2 o cualquier combinación de los mismos; de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso de KBr ; de aproximadamente

4% en peso a aproximadamente 12% en peso de KCl ; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en una glima; y de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario.

[0220] Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una celda electroquímica con haluro de zinc de bajo voltaje que comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso de KBr ; de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso de KCl ; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en una glicina; y de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario.

[0221] Otro aspecto de la presente invención provee un electrolito para su uso en una celda electroquímica con haluro de zinc de bajo voltaje, que comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 y de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 0,9% en peso de uno o más aditivos seleccionados de Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn, Fe o cualquier combinación de los mismos.

[0222] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl ; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; y de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona.

[0223] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl ; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio.

[0224] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl ; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a

aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trimetilpropilamonio.

[0225] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de metiletilpiridinio y bromuro de cetiltriethylamonio. En una modalidad adicional, el bromuro de metiletilpiridinio es

bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio. En una modalidad adicional, el bromuro de metiletilpiridinio es bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio.

[0226] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trietilpropilamonio, bromuro de metiletilpiridinio y bromuro de cetiltriethylamonio. En una modalidad adicional, el bromuro de metiletilpiridinio es bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio.

[0227] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trietilpropilamonio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio y bromuro de cetiltriethylamonio.

[0228] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl ; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de 1-butil-1-3-metilpiridinio y bromuro de cetiltriethylamonio.

[0229] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl ; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de 1-etil-1-metilmorfolonio y bromuro de cetiltriethylamonio.

[0230] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl ; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; y en donde o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio y bromuro de cetiltriethylamonio.

[0231] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl ; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de metiletilpiridinio y bromuro de cetiltriethylamonio.

[0232] En algunas modalidades, el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl ; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio y bromuro de cetiltriethylamonio.

[0233] *Métodos de preparación de un electrolito*

[0234] Otro aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar un electrolito para su uso en una celda electroquímica con haluro de zinc de bajo voltaje que comprende mezclar ZnBr_2 , KBr , KCl ; agua, y uno o más agentes de amonio cuaternario para generar una mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso de KBr ; de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso de KCl ; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; y de aproximadamente 25% en peso a aproximadamente 45% en peso de agua.

[0235] Alternativamente, la mezcla comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr_2 ; de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 12% en peso de KBr ; de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 14% en peso de KCl ; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; y de aproximadamente 25% en peso a aproximadamente 45% en peso de agua.

[0236] En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente 32% en peso a aproximadamente 36% en peso de ZnBr_2 .

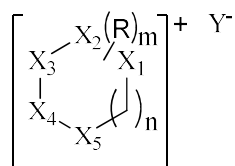
[0237] En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 6% en peso a aproximadamente 10% en peso) de bromuro de potasio (KBr). En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 12% en peso de bromuro de potasio (KBr).

[0238] En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 6% en peso a aproximadamente 10% en peso) de cloruro de potasio (KCl). En algunas implementaciones,

la mezcla comprende de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 14% en peso de cloruro de potasio (KCl). En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente 11% en peso a aproximadamente 14% en peso de cloruro de potasio (KCl).

[0239] En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente 27% en peso a aproximadamente 43% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso o de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 41% en peso) de agua.

[0240] En algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario es una sal de Fórmula I



Fórmula I

tal como se describe en el presente documento.

[0241] En algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden un agente de amonio cuaternario seleccionado del grupo conformado por un haluro de amonio (por ejemplo, NH_4Br , NH_4Cl , o cualquier combinación de los mismos); un haluro 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 implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden un agente de amonio cuaternario seleccionado del grupo conformado por 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 1% en peso a aproximadamente 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 0,25 % en peso a aproximadamente 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 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de bromuro de tetraetilamonio.

[0242] En algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden un agente de amonio cuaternario seleccionado del grupo conformado por un agente acomplejante de bromuro de amonio, un agente acomplejante de bromuro de imidazolio, un agente acomplejante de bromuro de pirrolidinio, un agente acomplejante de bromuro de piridinio, un agente acomplejante de bromuro de fosfonio y un agente acomplejante de bromuro de morfolinio.

[0243] En algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende un agente de amonio cuaternario seleccionado del grupo conformado por 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-propilpiperidinio, 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 cetiltriethylamonio. 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-metilpiridinio o bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 4% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 1,5 % en peso a aproximadamente 3% en peso) de bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio,

bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio o bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio.

[0244] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB). Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 1% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 0,5% en peso) de bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB).

[0245] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de tetraethylamonio, bromuro de trimetilpropilamonio o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 3,5% en peso) de bromuro de tetraethylamonio. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 3,5% en peso) de bromuro de trimetilpropilamonio.

[0246] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente el mezclar una glima con ZnBr_2 y otros ingredientes (por ejemplo, KBr , KCl , agente de amonio cuaternario y agua), en donde la mezcla comprende de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 7,5% en peso) de una glima. En algunos ejemplos, la glima comprende monoglima, diglima, triglima, tetraglima o cualquier combinación de las mismas. Por ejemplo, la glima comprende tetraglima. En otros ejemplos, la mezcla comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de tetraglima.

[0247] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar DME-PEG con ZnBr_2 y otros ingredientes (por ejemplo, KBr , KCl , agente de amonio cuaternario, agua y/o glima) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 2,5% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 2,25% en peso) de mPEG. En algunos ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (por ejemplo,

un número de peso molecular promedio M_n) de aproximadamente 350 uma a aproximadamente 3000 uma. En otros ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (por ejemplo,

un número de peso molecular promedio M_n) de aproximadamente 1200 uma a aproximadamente

3000 uma. Y, en algunos ejemplos, la mezcla comprende además de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 10 % en peso de DME-PEG, en donde el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (por ejemplo, un número de peso molecular promedio M_n) de aproximadamente 500 amu a aproximadamente 2500 amu (por ejemplo, aproximadamente 2000 uma).

[0248] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar un éter de corona con $ZnBr_2$ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc). para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 4% en peso del éter de corona. En algunos ejemplos, el éter de corona es 18-corona-6 o 15-corona-5. En algunos ejemplos, la mezcla comprende de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 1% en peso del éter de corona.

[0249] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente el mezclar un alcohol que es sustancialmente miscible en agua con $ZnBr_2$ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, glima y/o DME-PEG) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 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, ter-butanol o cualquier combinación de los mismos. Y, en algunos ejemplos, la mezcla comprende además de aproximadamente

0,25% en peso a aproximadamente 0,75% en peso de ter-butanol.

[0250] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente el mezclar un glicol C_{1-10} con $ZnBr_2$ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, glima, DME-PEG y/o alcohol) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 5% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 4% en peso) del glicol C_{1-10} . En algunos ejemplos, el glicol comprende etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, neopentilglicol, hexilenglicol o cualquier combinación de los mismos. Y, en algunas modalidades, la mezcla comprende además de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 2,5% en peso de neopentilglicol.

[0251] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente el mezclar uno o más aditivos seleccionados de 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, glima, DME-PEG, alcohol y/o glicol C₁₋₁₀), en donde las mezclas comprenden menos de 1% en peso del uno o más aditivos seleccionados de Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn or Fe. Por ejemplo, la mezcla comprende menos de 1 % en peso de Sn y In.

[0252] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente agregar una cantidad suficiente de HBr a la mezcla para impartir a la mezcla un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 (de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5).

[0253] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar ácido acético con ZnBr₂ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc). para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 1% en peso) de ácido acético.

[0254] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar ácido cítrico monohidrato con ZnBr₂ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc). para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 5% en peso) de ácido cítrico monohidrato.

[0255] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente el mezclar dihidrogeno citrato monohidrato de potasio con ZnBr₂ y otros ingredientes (por ejemplo, KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc.) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% en peso (por ejemplo, de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 5% en peso) de dihidrogeno citrato monohidrato de potasio.

[0256] En algunas implementaciones, el ZnBr₂, KBr, KCl, agua y uno o más agentes de amonio cuaternario se mezclan a una temperatura de aproximadamente 15°C a aproximadamente 30°C (por ejemplo, temperatura ambiente).

[0257] En algunas implementaciones, el ZnBr₂, KBr, KCl, agua y uno o más agentes de amonio cuaternario se mezclan bajo agitación (por ejemplo, la mezcla se agita).

[0258] En algunas implementaciones, las mezclas descritas en el presente documento se filtran opcionalmente. En algunas implementaciones, las mezclas descritas en el presente documento se filtran. En algunas implementaciones, las mezclas descritas en el presente documento no se filtran.

[0259] B. Pila de baterías

[0260] Haciendo referencia a las figuras 18-20, otro aspecto de la presente invención provee una pila de baterías que incluye una pluralidad de electrodos bipolares dispuestos por lo menos parcialmente en el electrolito de haluro de zinc e interpuesto entre un ensamble de borne de cátodo y un ensamble de borne de ánodo. El ensamble de borne de cátodo, el ensamble de borne de ánodo, el electrolito de haluro de zinc y los electrodos bipolares incluyen cualquiera de las modalidades descritas en el presente documento.

[0261] 1. Marcos

[0262] En algunas modalidades, la pila de baterías o celda electroquímica de la presente invención comprende un marco 114 que se interpone entre dos electrodos bipolares adyacentes o se interpone entre un electrodo bipolar y un ensamble de borne (por ejemplo, un ensamble de ánodo de borne o un ensamble de cátodo de borne).

[0263] En una modalidad, que se ilustra en la figura 23, el marco tiene un borde de periferia externa 604 y un borde de periferia interna 608 que define una región interior abierta 606. El borde de periferia interna 608 define la región interior abierta, de modo que un ensamble de cátodo de un electrodo bipolar es inmediatamente adyacente a una superficie interna de una placa extrema del borne o una superficie posterior de una placa de electrodo bipolar adyacente sin interferencia u obstrucción del marco. Por consiguiente, la región interior abierta es por lo menos tan grande como el área electroquímicamente activa de una placa extrema de borne y por lo menos tan grande como una superficie reducida de una parte de cavidad de una canastilla de cátodo de un ensamble de cátodo. En algunas modalidades, el marco se configura de tal manera que la región interior abierta está centrada aproximadamente del centro de una región electroquímicamente activa de una placa extrema de borne alojada por el marco y/o el centro de un ensamble de cátodo dispuesto en una placa de electrodo bipolar de un electrodo bipolar. En algunas modalidades, la periferia externa del marco define la superficie externa de la pila de baterías o de la celda electroquímica.

[0264] En algunas modalidades, el marco incluye un primer lado 614 que se opone a y retiene la primera placa del electrodo bipolar o la placa extrema del borne y un segundo lado 616 dispuesto en un lado opuesto del marco del primer lado que se opone, y retiene una segunda placa de electrodo bipolar. La primera y segunda placa de electrodo y las placas extremas del borne pueden configurarse para tener sustancialmente la misma forma y tamaño.

[0265] En algunas modalidades, cada lado del marco incluye una ranura de sellado 612 que se extiende alrededor del borde de periferia interna. En algunos ejemplos, cada ranura de sellado se dimensiona y se configura para conformarse al contorno del borde periférico de la correspondiente placa de electrodo bipolar o la placa extrema del borne retenida por el marco.

Y, en algunas modalidades, cada ranura de sellado se configura para recibir un empaque 116 (Fig. 21) (por ejemplo, un empaque o gasket) asentado en ella que forma un sello sustancialmente libre de fugas, cuando el sello se comprime entre la correspondiente placa de electrodo o la placa extrema y el marco cuando la celda electroquímica o pila de baterías se ensambla para proporcionar una interfase de sellamiento (a sealing interface) entre la placa de electrodo o la placa extrema y el marco. Los empaques cooperan para contener el electrolito entre las placas de electrodo opuestas y un marco o entre una placa del electrodo, una placa extrema y un marco.

[0266] En algunas modalidades, el marco tiene una o más rejas retenedoras 610 que se proyectan en la región interior abierta e impiden el movimiento de una placa de compresión 105 o una placa de electrodo cuando se ensambla la batería. En otras modalidades, una o más rejas retenedoras pueden extenderse en la región interior desde el borde de periferia interna. En algunos ejemplos, las rejas retenedoras operan para contactar una superficie de la canastilla de cátodo sustancialmente plana (por ejemplo, la parte de cavidad de la canastilla de cátodo) que sobresale alejándose de la superficie anterior de una placa de electrodo en una dirección hacia el marco. La reja retenedora puede reducir o impedir la flexión y deformación de la canastilla de cátodo de la forma plana durante la carga del módulo de baterías. Las rejas retenedoras pueden incluir orificios o muescas para reducir el peso total del marco.

[0267] Cada marco puede formarse de fibras de polipropileno retardante de llama. Cada marco puede recibir dos placas de electrodo adyacentes o una placa de electrodo y una placa extrema del borne. Y, una de las placas de electrodo puede incluir una superficie unida a un ensamble de cátodo que tiene un material de carbono y un separador montados en una configuración estratificada y una canastilla de cátodo que encierra el material de carbono y el separador. Cada marco puede alojar igualmente una solución de electrolito acuoso (por ejemplo, electrolito de haluro de zinc o electrolito de bromuro de zinc). Tal como se ilustra en la figura 19, un marco dispuesto adyacente a una placa de compresión puede incluir opcionalmente una o más válvulas de alivio de presión para liberar el exceso de presión del interior de la celda electroquímica o pila de baterías. En algunas modalidades, la válvula de alivio de presión incluye un soporte moldeado configurado para extenderse a través del marco y una sombrilla de alivio de presión.

[0268] 2. Placas de compresión

[0269] En algunas modalidades, la celda electroquímica o pila de baterías comprende un par de placas de compresión 105, 105a, 105b localizadas en los extremos de la celda

electroquímica o pila de baterías. En algunas modalidades, cada placa de compresión incluye una superficie exterior 512 y una superficie interior 504 dispuestas en un lado opuesto de la placa de compresión que la superficie exterior y opuesta a un marco adyacente. La figura 22 muestra la superficie exterior de la placa de compresión asociada con el borne de ánodo positivo (+) de la celda electroquímica o pila de batería y la superficie interior de la placa de compresión asociada con el cátodo negativo (-) de la celda electroquímica o pila de batería. En algunas modalidades, las placas de compresión se forman de aluminio 6061-T6 y pueden fabricarse por troquelado. En otras modalidades, las placas de compresión se forman de acero inoxidable y pueden fabricarse por mecanizado.

[0270] En algunas modalidades, un orificio de borne 502a, 502b se extiende a través de cada placa de compresión para exponer un borne correspondiente para conexión eléctrica con un cable de conexión/energía. En algunas modalidades, las placas de compresión tienen orificios pasantes formados a través de las placas de compresión que operan para recibir uno o más tornillos de marco o barras de amarre 120. Por ejemplo, una primera fila de cuatro (4) orificios pasantes puede espaciarse (por ejemplo, espaciarse uniformemente) a lo largo del borde superior de cada placa de compresión y una segunda fila de cuatro (4) orificios pasantes puede espaciarse (por ejemplo, espaciarse uniformemente) a lo largo del borde inferior de cada placa de compresión.

[0271] La superficie externa de cada placa de compresión puede incluir muescas 508 para reducir el peso de las placas de compresión y definir miembros de refuerzo que reducen la concentración de esfuerzo cuando la placa de compresión contacta los marcos del borne adyacentes. Más aún, las muescas pueden disipar el calor que genera la celda electroquímica o pila de baterías. La superficie exterior y las muescas pueden definir uno o más canales 510 que operan para recibir y enrutar los cables de conexión/energía que se conectan eléctricamente con los bornes expuestos y/o un cableado preformado para el módulo de baterías ensamblado. Y, en algunas modalidades, cada superficie interior de la placa de compresión tiene una o más muescas.

[0272] En algunas modalidades, la superficie interior de cada placa de compresión puede incluir una superficie sustancialmente plana que opera para acoplar una superficie exterior de un marco adyacente. En algunas modalidades, la superficie interior de cada placa de compresión define asimismo un área empotrada que tiene un tamaño y una forma configurados para recibir por lo menos una porción de un elemento conductor en forma de copa unido a y sobresaliente de la placa extrema de borne asociada con la correspondiente

placa de compresión adyacente. En algunas modalidades, una abertura puede extenderse a través de las superficies interior y exterior de la placa extrema de la placa de compresión en lugar del área empotrada para exponer por lo menos una porción de un elemento conductor en forma de copa y el borne.

[0273] En algunas modalidades de celdas electroquímicas o pilas de baterías de la presente invención, cada marco y cada par de placas de compresión tienen orificios pasantes correspondientes que se configuran para recibir tornillos o barras de amarre a través de ellas y que operan para comprimir estos componentes usando elementos de sujeción (por ejemplo, tuercas 108 y/o arandelas 106, 110) para ensamblar una celda electroquímica o pila de baterías sustancialmente sellados.

[0274] En algunas modalidades, cada marco, cada placa de compresión, cada placa extrema del borne y cada placa de electrodo bipolar tiene uno o más orificios pasantes correspondientes que operan para alinear los componentes, de modo que el borne, el elemento conductor en forma de copa, el ensamble del cátodo y la región electroquímicamente activa comparten el mismo centro aproximado cuando los pasadores 112 se insertan a través de ellos.

[0275] En algunas modalidades, la pila de baterías comprende un primer electrodo bipolar, un segundo electrodo bipolar y un marco 114, en donde el marco se interpone entre el primer electrodo bipolar, el marco 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 donde el primer lado del marco se configura para recibir por lo menos una parte de un lado frontal de la primera placa de electrodo y el segundo lado del marco se configura para recibir por lo menos una porción de un lado posterior de la segunda placa de electrodo.

[0276] Con referencia a las figuras 19 y 20, otro aspecto de la presente invención provee una pila de baterías bipolares que define un eje longitudinal L, la batería bipolar 1000 comprendiendo un par de ensambles del borne 104 en extremos próximo y distante correspondientes de la batería, cada ensamble de borne comprendiendo un elemento conductor en forma de copa 310 que consta de una pared del borne 312, una pared lateral 304 y un borde 306 separado de la pared del borne por la pared lateral; y una placa extrema de borne 302 que tiene superficies interna y externa 316, 318 coplanares con la pared de borne y que se unen al borde correspondiente en la superficie externa, donde la unión permite un flujo de corriente uniforme bi-direccional a través del elemento en forma de copa entre un borne correspondiente 308 y la placa extrema cuando la correspondiente pared del borne está en

contacto eléctrico con el borne correspondiente. En algunas modalidades, el ensamble de borne corresponde al ensamble de borne 104 ya descrito con referencia a las figuras 12-17. En algunas modalidades, la pila de baterías 1000 comprende además por lo menos un par de electrodos bipolares 102, 102' intermedios organizados en una orientación paralela entre el par de ensambles de borne. En estas modalidades, las celdas intermedias comprenden electrodos bipolares para distribuir corriente entre los ensambles de borne. Cada celda intermedia comprende un marco 114 que aloja componentes de la celda.

[0277] La figura 20 es una vista esquemática de la pila de baterías de la figura 19. En algunas modalidades, cada pila de baterías o celda electroquímica comprende además placas de compresión correspondientes 105a, 105b opuestas a y aseguradas con posibilidad de desmontarse en contacto con las superficies externas de las placas extremas 302, cada placa de compresión que comprende un orificio 502a, 502b configurado para recibir el borne correspondiente 308. En algunas de estas modalidades, por lo menos una parte de la pared del borne del elemento conductor en forma de copa queda expuesta a través del orificio de la placa de compresión. En otras modalidades, la pared del borne y por lo menos una parte de la pared lateral quedan expuesta a través del orificio de las placas de compresión. La figura 7 ilustra las placas de compresión que tienen sus correspondientes orificios formados a través de ellas. En otras modalidades, puede disponerse un área empotrada en la superficie interior de cada placa de compresión que se configura para recibir el elemento en forma de copa correspondiente. En estas modalidades, un orificio de borne puede formarse a través del área empotrada de cada placa de compresión para exponer el borne. En algunas modalidades, las superficies externas/exteriores de las placas de compresión incluyen muescas para reducir el peso total de las placas de compresión y contribuir a disipar el calor generado por la batería.

[0278] En algunas modalidades, las placas de compresión incluyen orificios que operan para recibir barras de amarre y/o tornillos asegurados por elementos de sujeción para comprimir las dos placas de compresión y los marcos intermedios entre sí a lo largo del eje longitudinal L (Fig. 19) cuando se ensambla la pila de baterías.

[0279] En algunas modalidades, una región electroquímicamente activa de cada placa extrema de borne correspondiente comprende una primera área de superficie encerrada por el borde correspondiente y una segunda área de superficie restante por fuera de una periferia externa del borde correspondiente, en donde la primera y segunda área de superficie son sustancialmente iguales.

[0280] En algunas modalidades, cada pared del borne se proyecta alejada de la superficie externa de la correspondiente placa extrema del borne.

[0281] En algunas modalidades, una de las paredes del borne se proyecta alejada de la superficie externa de la correspondiente placa extrema del borne en una dirección próxima a lo largo del eje longitudinal y la otra pared del borne se proyecta alejada de la superficie externa de la correspondiente placa extrema del borne en una dirección distante opuesta a lo largo del eje longitudinal.

[0282] En algunas modalidades, las paredes de borne de los elementos conductores en forma de copa quedan expuestas a las correspondientes de los extremos próximo y distante del conjunto de celdas electroquímicas.

[0283] En algunas modalidades, uno de los ensambles de borne en la pila de baterías o celdas electroquímicas comprende además un ensamble del cátodo 202 dispuesto en una superficie interna de la correspondiente placa extrema del borne en un lado opuesto al correspondiente elemento conductor en forma de copa, el ensamble del cátodo interpuesto entre la superficie interna de la placa extrema y una superficie posterior de una placa de electrodo bipolar adyacente.

[0284] En algunas modalidades, cada borde está centrado dentro de la región electroquímicamente activa de la correspondiente placa extrema del borne.

[0285] En algunas modalidades, cada borde de los elementos conductores en forma de copa se une a la superficie externa de la correspondiente placa extrema del borne mediante soldadura o un adhesivo. En algunos casos, el adhesivo es conductor de electricidad.

[0286] En algunas modalidades, por lo menos uno de los elementos conductores en forma de copa comprende una funda de revestimiento de cobre/titanio.

[0287] En algunas modalidades, las superficies interiores por lo menos de uno de los elementos conductores en forma de copa comprende cobre. En otras modalidades, las superficies exteriores por lo menos de uno de los elementos conductores en forma de copa comprende titanio.

[0288] En algunas modalidades, cada borne correspondiente contacta una localización central de la correspondiente pared del borne.

[0289] En algunas modalidades, el borde comprende una pestaña que se extiende radialmente hacia afuera de la pared lateral.

[0290] III. EJEMPLOS

[0291] **Ejemplo 1 - Formulaciones de electrolitos**

[0292] Los ingredientes utilizados en las formulaciones de electrolitos que se describen a continuación fueron de calidad de reactivo.

[0293] Tabla 1: Ingredientes para ingredientes de electrolíticos

Ingrediente	Fuente
ZnBr ₂ (73-79 % ZnBr ₂ solución en agua)	ICL IP America, Inc., Carteret, NJ
KBr	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
KCl	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
tetraglima	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
Neopentilglicol	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
Alcohol terc-butílico	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
Sn (SnCl ₂ ·2H ₂ O)	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
In (5% p/p 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 cetiltrimetilamonio	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 monohidrato de potasio	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
ácido cítrico monohidrato	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
HBr (48 % en peso en H ₂ O)	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
ácido propiónico (99.5%≤)	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO

Ingrediente	Fuente
bromuro de tetraetilfosfonio (99% $\leq$)	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO

[0294] Los electrolitos de la presente invención se formularon como sigue:

[0295] Tabla 2: Formulación de electrolito no. 1-1 (formulación 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 cetiltrimetilamonio	0,4	0,17
Total:	234,12	100,00

[0296] El electrolito no. 1-1 generó una mezcla turbia que no se filtró.

[0297] El electrolito no. 1-2 se formuló con los mismos ingredientes en las mismas cantidades, pero este electrolito se filtró antes de la prueba.

[0298] Tabla 3: Formulación de electrolito no. 1-3

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 cetiltrimetilamonio	0,4	0,16
Ácido cítrico	10	4,10

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
Total:	244,12	100,00

[0299] Tabla 4: Formulación de electrolito no. 1-4

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
DME-PEG 2000	4	1,68
DME-PEG 2000	1	0,42
bromuro de cetiltrimetilamonio	0,4	0,17
Total:	238,57	100,00

[0300] El ensayo de formulación de electrolito no. 3 se preparó como una mezcla filtrada y no filtrada.

[0301] Tabla 5: Formulación de electrolito no. 1-5

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 cetiltrimetilamonio	0,4	0,15
Total:	275,42	100

[0302] Tabla 6: Formulación de electrolito no. 1-6

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 cetiltrimetilamonio	0,4	0,17
Total:	234,12	100,00

[0303] Tabla 7: Formulación de electrolito no. 1-7

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	85	34,88
agua	95	38,98
KBr	21	8,62
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

[0304] Tabla 8: Formulación de electrolito no. 1-8

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	85	36,37
agua	95	40,65

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
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

[0305] Tabla 9: Formulación de electrolito no. 1-9

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 cetiltrimetilamonio	0,2	0,09
Total:	234,47	100,00

[0306] Tabla 10: Formulación de electrolito no. 1-10

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	85	34,70
agua	95	38,78
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 cetiltrimetilamonio	0,2	0,08

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
Total:	244,98	100,00

[0307] Tabla 11: Formulación de electrolito no. 1-11

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 cetiltrimetilamonio	0,2	0,08
Dihidrogeno citrato de potasio	10	4,10
Total:	243,92	100,00

[0308] Tabla 12: Formulación de electrolito no. 1-12

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 cetiltrimetilamonio	0,2	0,09
Total:	233,92	100,00

[0309] Tabla 13: Formulación de electrolito no. 1-13

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	85	36,34

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
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 cetiltrimetilamonio	0,2	0,09
Total:	233,92	100,00

[0310] Tabla 14: Formulación de electrolito no. 1-14

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 cetiltrimetilamonio	0,2	0,09
Total:	233,92	100,00

[0311] Tabla 15: Formulación de electrolito no. 1-15

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

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
18-corona-6	1,1	0,46
bromuro de cetiltrimetilamonio	0,2	0,08
bromuro de tetraetilamonio	6,1	2,53
15-corona-5	0,29	0,12
Total:	240,86	100,00

[0312] Tabla 16: Formulación de electrolito no. 1-16

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 cetiltrimetilamonio	0,2	0,08
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0106
Total:	~240,86	~100,00

[0313] Tabla 17: Formulación de electrolito no. 1-17

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

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
DME-PEG 1000	1	0,40
bromuro de cetiltrimetilamonio	0,2	0,08
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0104
Total:	~249,46	~100,00

[0314] Tabla 18: Formulación de electrolito no. 1-18

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	85	34,00
Agua	95	38,00
KBr	21	8,40
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 cetiltrimetilamonio	0,2	0,08
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0104
Total:	~250,01	~100,00

[0315] Tabla 19: Formulación de electrolito no. 1-19

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

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
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 cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0107
Total:	~244,01	~100,00

[0316] Tabla 20: Formulación de electrolito no. 1-20

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	77,3	32,33
Agua	95	39,73
ZnCl ₂	4,68	1,96
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 cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0020
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0109
Total:	~239,09	~100,00

[0317] Tabla 21: Formulación de electrolito no. 1-21

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	67,5	28,70

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
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 cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0020
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0011
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0111
Total:	~235,21	~100,00

[0318] Tabla 22: Formulación de electrolito no. 1-22

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	85	30,83
Agua	95	34,46
KBr	21	7,62
KCl	45,8	16,61
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 cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0017
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0009
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0094
Total:	~275,71	~100,00

[0319] Tabla 23: Formulación de electrolito no. 1-23

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 cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0018
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0101
Total:	~258,17	~100,00

[0320] Tabla 24: Formulación de electrolito no. 1-24

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
bromuro de tetraetilamonio	10,2	4,13
18-corona-6	2,75	1,11
bromuro de cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0105
Total:	~247,11	~100,00

[0321] Tabla 25: Formulación de electrolito no. 1-25

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 cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0105
Total:	~247,11	~100,00

[0322] Tabla 26: Formulación de electrolito no. 1-26

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 cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0105
Total:	~247,11	~100,00

[0323] Tabla 27: Formulación de electrolito no. 1-27

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 cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0106
Total:	~244,91	~100,00

[0324] Tabla 28: Formulación de electrolito no. 1-28

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 cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0020
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0011
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0111
Total:	~233,71	~100,00

[0325] Tabla 29: Formulación de electrolito no. 1-29

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 cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0106
Total:	~244,30	~100,00

[0326] Tabla 30: Formulación de electrolito no. 1-30

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 cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0106
Total:	~245,12	~100,00

[0327] Tabla 31: Formulación de electrolito no. 1-31

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-4-metilpiridinio	9,92	4,05
bromuro de tetraetilfosfonio	12,2	4,98
18-corona-6	0,55	0,22
bromuro de cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
ácido nítrico (a partir de solución)	~0,026	~0,0106
Total:	~244,91	~100,00

[0328] En este Ejemplo 1, se ensayaron electrolitos que contenían diversos agentes de amonio cuaternario de la invención para evaluar el efecto de los agentes de amonio cuaternario sobre la energía y la estabilidad de una celda electroquímica con bromuro de zinc. La figura 32 ilustra rangos típicos de energía y estabilidad observados para la mayoría de los agentes de amonio cuaternario que se ensayaron y se clasificaron como agentes acomplejantes de amonio, agentes acomplejantes de piridinio o pirrolidinio o agentes acomplejantes de imidazolio. Se desean electrolitos estables, es decir, electrolitos que exhiben un pequeño cambio en el pH después de la exposición a Br₂ a 60°C durante siete días. Los electrolitos con una cinética Br₂ más rápida, es decir, que tiene una mayor potencia máxima en la corriente de limitación de Tafel para la reducción de Br resultará en celdas con mayor energía y también son deseables.

[0329] Experimento de estabilidad del pH

[0330] En este ejemplo 1, se realizaron experimentos de estabilidad en cada uno de los electrolitos ya indicados para determinar si los ingredientes en las formulaciones de electrolito eran estables o experimentaban una variación significativa en el pH cuando se exponían a Br₂ a 60°C durante siete días.

[0331] En la formulaciones que anteceden, el ZnBr_2 , agua desionizada (agua des.), KBr y KCl se agregaron a un matraz de 500 mL y se agitaron hasta que todas las sales se disolvieron (alrededor de 30 minutos). Se agregó entonces ácido acético seguido por ~5 minutos de agitación, seguido por la adición de un éter de corona (si estaba presente), DME-PEG (si estaba presente) y cualesquiera otros ingredientes orgánicos. Se agregaron enseguida los agentes de amonio cuaternario, seguidos por dihidrato de cloruro de estaño (si estaba presente) y la solución de indio - ácido nítrico (si estaba presente) se mezclaron en la formulación. Por último, se agregó ácido HBr concentrado a cada una de las formulaciones ya indicadas para ajustar el pH a aproximadamente 3.

[0332] 200 gramos de electrolito se pusieron en una botella ámbar. Se utilizaron botellas de color con el fin de mantener la luz alejada del bromo sensible a la luz. Se midió el pH del electrolito. Se agregaron 3,75 gramos de bromo al electrolito y la mezcla resultante se agitó cuidadosamente durante por lo menos veinte segundos.

[0333] Se tomó entonces el pH del electrolito enriquecido con bromo luego de agitar la botella. Sucesivamente, se envolvió un pedazo de Parafilm alrededor de la boca/tapa de la botella de color ámbar para hacerla hermética al aire, y el electrolito enriquecido se puso en un horno a 60°C durante 7 días. Luego del período de 7 días, se midió el pH del electrolito enriquecido (después de enfriar a temperatura ambiente) para evaluar el efecto del bromo sobre los ingredientes del electrolito. Luego de medir y anotar el pH de la solución que tenía una semana de duración, tuvo que envolverse otra vez con Parafilm y tuvo que ponerse nuevamente en el horno. Una formulación de electrolito se caracteriza como estable si su pH inicial no varía en más de un valor de ~1,0 después de enriquecerse con bromo y someterse a temperatura elevada durante el período de 7 días.

[0334] Experimento de energía

[0335] Cada uno de los electrolitos enriquecidos con bromo se agregó a un matraz de base redonda de 3 cuellos. Un electrodo de trabajo de carbono vidrioso se agregó al primer cuello del matraz, un contraelectrodo de metal de Zn se agregó al segundo cuello del matraz y un electrodo de referencia de calomelano saturado se agregó al tercer cuello del matraz. Todos los electrodos se sumergieron en el electrolito enriquecido en el matraz. Se condujo un experimento de voltamperometría de barrido lineal (LSV - linear sweep voltammetry) donde el potencial se barrió desde 1,3V a 0,4V frente al electrodo de calomelano saturado. El voltaje se barrió a una velocidad de 1 mV/s. La corriente resultante para oxidación de Br^- y reducción de Br_2 se midió como una función del voltaje.

[0336] La energía máxima alcanzada durante la reducción de Br_2 se calculó multiplicando la corriente limitante para la reducción de Br_2 por el voltaje máximo logrado con la corriente limitante. La energía máxima para la reducción de Br_2 se logró usualmente alrededor de 0,4V frente al electrodo de calomelano saturado.

[0337] Los resultados de los experimentos de estabilidad y los experimentos de energía se establecen en las figuras 32-34.

[0338] Ejemplo 1B – Celdas electroquímicas que incluyen formulaciones de electrolito del Ejemplo 1A.

[0339] Haciendo referencia a las figuras 35-38, los electrolitos seleccionados, formulados como se describe en el ejemplo 1A anteriormente, se agregaron a celdas electroquímicas de prueba secas que se evaluaron con respecto a la capacidad de descarga, eficiencia coulombica, duración y eficiencia energética como una función del número de ciclos de carga. Las celdas secas utilizadas en este ejemplo se formaron como se ilustra en figura 1. Cada una de las celdas de prueba incluyó un separador de tela de carbono Calgon Carbon Zorflex ACC FM-10 que se cortó en rectángulos (ancho ~ 5,31 cm, longitud ~ 12,076 cm) utilizando un dado normalizado de acero recubierto en ZrN de la misma forma. El material de carbono se formuló con 20 kg de dispersión PTFE (60 % en peso) (dispersión PTFE DuPont DISP30), 10 kg de negros de carbono Cabot PBX52, 1 kg de fibras de carbono (3mm), 10 kg de negros de carbono Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD y 10 kg de agua desionizada. Los ingredientes secos se premezclaron en un tambor de 55 galones con una camisa de tambor antiestática para formar una mezcla relativamente homogénea a la cual se agregaron la dispersión PTFE y el agua desionizada y la mezcla resultante se agitó para generar un material de masa. El material de masa se moldeó en bloques (longitud ~5,24 cm, ancho ~3,94 cm, grosor ~3,7mm) y se secó en un horno para eliminar la humedad y moldear los bloques de material de carbono. Tres de estos bloques se agregaron a la canastilla de cátodo en la celda de prueba. La placa de electrodo y la placa de borne se moldearon de metal de titanio que se recubrió con TiC (disponible en el comercio de Titanium Metals Corporation, Exton, PA) y se moldearon en placas con esquinas biseladas a 45° (longitud ~13,5 cm, ancho ~8,375 cm, espesor ~0,005 cm). La canastilla de cátodo se troqueló para tener una región de superficie reducida de la parte de cavidad (longitud ~5,187 cm, ancho ~11,952 cm) y el ancho de la canastilla de cátodo desde el borde periférico de una pestaña al borde periférico de una pestaña opuesta arrojaron una longitud total de ~5,73 cm y un ancho total de ~12,495 cm, y una profundidad de la parte de cavidad de ~0,157 cm. Se grabó químicamente con ácido un patrón de orificios modulados en la región de superficie reducida de la parte de cavidad de la canastilla de cátodo en donde el centro de los orificios adyacentes a lo largo de una fila se espaciaron aproximadamente 0,065 cm en la dirección x y cada otra fila se espació aproximadamente 0,152 cm en la dirección y. La canastilla de cátodo se cargó con el separador y 3 bloques de material de carbono para formar un ensamble de cátodo que se soldó con láser sobre la placa de electrodo con un desfase (offset) de ~0,694 cm desde el

borde inferior de la placa de electrodo y un desfase de $\sim 0,502$ cm desde cada uno de los bordes laterales de la placa de electrodo. El ensamble de cátodo se soldó con láser a la placa de electrodo a lo largo de la pestaña de la canastilla de cátodo. Sobre una superficie de la placa de electrodo bipolar opuesta al ensamble de cátodo, se soldó con láser un elemento conductor en forma de copa, de modo que el centro del elemento en forma de copa se alinea aproximadamente o se centra con el centro de la superficie reducida de la canastilla de cátodo. En consecuencia, este componente sirvió como un ensamble de cátodo de borne y electrodo bipolar para la celda de prueba. El ensamble de ánodo del borne se formó análogamente de una placa extrema del borne que tenía dimensiones sustancialmente idénticas a las de la placa de electrodo bipolar con un elemento en forma de copa elíptica que se soldó con láser a la superficie externa de las placas extremas del ánodo del borne, de manera que el centro del elemento en forma de copa fuera aproximadamente colineal con el centro del elemento en forma de copa del ensamble de cátodo del borne. Los elementos conductores en forma de copa se formaron de material troquelado de carburo de titanio. La celda de prueba se ensambló finalmente con la interposición de un marco único de polietileno de alta densidad que tenía un anillo de sellamiento asentado allí entre el ensamble de ánodo del borne y el ensamble del cátodo del borne y que comprimía los componentes entre dos placas de compresión opuestas de aluminio 6061-T6. Se construyeron celdas de prueba secas y se cargaron a capacidad con los electrolitos seleccionados descritos más arriba. Para estos experimentos, se utilizó un electrolito de control no. 1, como se describe en el ejemplo 2, en la celda electroquímica de control.

[0340] Durante los ciclos de la celda, las celdas se cargaron a una capacidad de 750 mAh y se descargaron a 20 mA/cm^2 . Los resultados de estas pruebas se indican en las figuras 35-38.

[0341] Ejemplo 2 – Electrolito no. 2-1.

[0342] Experimentos con celda bipolar estática (no fluida):

[0343] Las siguientes formulaciones de electrolito se ensayaron en pilas de baterías ilustradas en las figuras 18-20.

[0344] 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 (ancho $\sim 5,31$ cm, longitud $\sim 12,076$ cm) usando una matriz de regla de acero revestido en ZrN de la misma forma. El material de carbono se formuló con 20 kg de dispersión PTFE (60 % en peso) (dispersión PTFE DuPont DISP30), 10 kg de negros de carbono Cabot PBX52, 1 kg de fibras de carbono (3mm), 10 kg de negros de carbono Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD y 10 kg de agua desionizada. Los ingredientes secos se premezclaron en un tambor de 55

galones con una camisa de tambor antiestática para formar una mezcla relativamente homogénea a la cual se agregaron la dispersión PTFE y el agua desionizada y la mezcla resultante se agitó para generar un material de masa. El material de masa se moldeó en bloques (longitud ~5,24 cm, ancho ~3,94 cm, grosor ~3,7mm) y se secó en un horno para eliminar la humedad y moldear los bloques de material de carbono. Tres de estos bloques se agregaron a la canastilla de cátodo en la celda de prueba. La placa de electrodo bipolar se formó de metal de titanio que se recubrió con TiC (comercialmente disponible de Titanium Metals Corporation, Exton, PA) y se formó en placas que tenían esquinas biseladas a 45° (Longitud -13,5 cm, ancho -8,375 cm, grosor -0,005 cm). La canastilla de cátodo se troqueló para tener una región de superficie reducida de la parte de cavidad (longitud ~5,187 cm, ancho ~11,952 cm), y el ancho de la canastilla de cátodo desde el borde periférico de una pestaña al borde periférico de una pestaña opuesta arrojaron una longitud total de ~5,73 cm y un ancho total de ~12,495 cm y una profundidad del parte de cavidad de ~0,157 cm. Se grabó químicamente con ácido un patrón de orificios modulados en la región de superficie reducida del parte de cavidad de la canastilla de cátodo en donde el centro de los orificios adyacentes a lo largo de una fila se espaciaron aproximadamente 0,065 cm en la dirección x y cada otra fila se espació aproximadamente 0,152 cm en la dirección y. La canastilla de cátodo se cargó con el separador y 3 bloques de material de carbono para formar un ensamble de cátodo que se soldó con láser sobre la placa de electrodo con un desfase de ~0,694 cm desde el borde inferior de la placa de electrodo y un desfase de ~0,502 cm desde cada uno de los bordes laterales de la placa de electrodo. El ensamble de cátodo se soldó con láser a la placa de electrodo a lo largo de la pestaña de la canastilla de cátodo.

[0345] El ensamble de cátodo de borne se formó soldando con láser un elemento conductor en forma de copa sobre un electrodo bipolar, tal como se describe más arriba, en el lado opuesto al ensamble de cátodo, de manera que el centro del elemento en forma de copa se alinea o se centra aproximadamente con el centro de la superficie reducida del ensamble de cátodo. El ensamble de ánodo de borne se formó igualmente por una placa extrema del borne que tenía dimensiones sustancialmente idénticas a las de la placa de electrodo bipolar con un elemento de forma de copa elíptica que se soldó con láser a la superficie externa de la placa extrema del ánodo del borne, de manera que el centro del elemento en forma de copa fuera aproximadamente colineal con el centro del elemento en forma de copa del ensamble de cátodo del borne. Los elementos conductores en forma de copa se formaron de material troquelado de carburo de titanio. Una parte de la superficie interna de la placa extrema del ánodo del borne correspondiente con la superficie reducida del ensamble de cátodo opuesto

del ensamble de cátodo del borne se erosionó con chorro de arena para proporcionar una superficie áspera. Las pilas de baterías de prueba se ensamblaron con la interposición de un marco de polietileno de alta densidad entre 1) la placa extrema del borne del cátodo y un electrodo bipolar, 2) cada uno de los electrodos bipolares, y 3) la placa extrema del ánodo del borne y un electrodo bipolar, que requirieron un total de 30 marcos. Cada uno de los 30 marcos tenían un anillo de sellamiento asentado en su primera superficie y un anillo de sellamiento asentado en su segunda superficie. Dos placas de compresión opuestas de aluminio 6061-T6 comprimían los 30 marcos contra los componentes adyacentes usando barras de amarre y elementos de sujeción como se ilustra en las figuras 18-20. Las pilas de baterías secas se construyeron y cargaron a capacidad con los electrolitos descritos a continuación.

[0346] Control de electrolito no. 1:

[0347] La formulación para el control del electrolito no. 1 se basó en una fórmula que se describe en la Patente de EE.UU. no. 4,482,614. El control de electrolito no. 1 se formuló como sigue:

[0348] Tabla 32: Formulación para el control del electrolito no. 1

Ingrediente	Cantidad	% en peso
ZnBr ₂	675 g	67,5
NH ₄ Cl	100 g	10
PEG	15 g	1,5
agua des	210 g	21
Total:	1000 g	100

[0349] Control de electrolito no. 2:

[0350] La formulación para el control del electrolito no. 2 se basó 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. El control de electrolito no. 2 se formuló como sigue:

[0351] Tabla 33: Formulación para el control del electrolito no. 2

Ingrediente	Cantidad	% en peso
ZnBr ₂	507 g	50,7
ZnCl ₂	68 g	6,8
Bromuro de N-metil-N-etilpirrolidino	155 g	15,5

Ingrediente	Cantidad	% en peso
agua des	270 g	27
Total:	1000 g	100

[0352] Electrolito de formulación 2-1:

[0353] Un electrolito de la presente invención se formuló como sigue:

[0354] Tabla 34: Ensayo de formulación de electrolito no. 2-1

Ingrediente	Cantidad
ZnBr ₂	345 g
KBr	85,2 g
KCl	81,2 g
tetraglima	32,5 g
DME-PEG 2000	16,2 g
bromuro de tetraetilamonio	25,5 g
MEMBr	8,5 g
Neopentilglicol	16,2 g
Alcohol terc-butílico	4,1 g
agua des	385 g
SnCl ₂ ·2H ₂ O	10 ppm
In	10 ppm

[0355] El pH para este electrolito se ajustó a 3 con HBr concentrado.

[0356] Para estas pruebas cada electrolito se cargó en dos pilas de pruebas para proporcionar datos de prueba en duplicado (es decir, n = 2). Cada uno de las pilas de prueba se cargó inicialmente con un voltaje constante de 38,0 V, terminando a 15 minutos o menos de 100 mA. La carga continuó a una corriente constante de +7,16 Amps, terminando en una carga total acumulada de 58,5 V o 30 Ah. Las celdas se descargaron a una corriente constante de - 8,0 A, terminando en 33 V.

[0357] Resultados:

[0358] Haciendo referencia a las figuras 29A y 29B, el gráfico de la energía de la pila de baterías (Wh) como una función del número de ciclos de carga demuestra que las pilas de prueba que usaban el electrolito de prueba mantuvieron energías de carga y descarga mayores durante más ciclos de carga que uno cualquiera de los electrolitos de control. Y, el gráfico de la capacidad de la batería (Ah) como una función del número de ciclos de carga demuestra

que las pilas de prueba que usaban la formulación del electrolito 2-1 mantuvieron capacidades de carga mayores sobre más ciclos de carga que uno cualquiera de los electrolitos de control.

[0359] Ejemplo 3: Patrón de orificios de la canastilla de cátodo

[0360] Control Negativo – Se formaron dos celdas de prueba secas como se describe en el ejemplo 1B, excepto que la canastilla de cátodo en estas dos celdas poseían una serie no modulada de orificios en la parte de cavidad de la canastilla de cátodo. Las celdas de prueba secas se cargaron a capacidad con el electrolito de control no. 1 y cargaron.

[0361] Celdas de prueba – Se formaron tres celdas secas de prueba como se describe en el ejemplo 1B, que incluían el patrón de orificios modulado en la superficie reducida de la parte de cavidad de la canastilla de cátodo. Las celdas de prueba secas se cargaron a capacidad con el electrolito de control no. 1 y cargaron.

[0362] Haciendo referencia a las figuras 30A-31C, después de la carga, las celdas de prueba se desarmaron y se evaluó el revestimiento de zinc sobre las superficies anódicas de las celdas. Las figuras 30A y 30B muestran el revestimiento de zinc en las celdas de prueba de control negativo mientras las figuras 31A-31C muestran el revestimiento de zinc en las celdas de prueba. Las figuras 30A-31C ilustran el revestimiento de zinc mejorado que se observó para las celdas de prueba formadas a partir de canastillas de cátodo que tenían patrones de orificios modulados en sus respectivas cavidades. Como se observa en las figuras 30A y 30B, el metal de zinc se deposita en un patrón irregular cuando la canastilla de cátodo correspondiente tiene una serie no modulada de orificios. En contraste, y como se observa en las figuras 31A, 31B y 31C, el metal de zinc se deposita en un patrón más regular y completo cuando la correspondiente canastilla de cátodo tiene una serie modulada de orificios.

[0363] Ejemplo 3: Rendimiento de la pila de baterías

[0364] Haciendo referencia a las figuras 25A, 25B, 27A y 27B, las pilas de prueba, descritas en el ejemplo 1, se sometieron a ciclos de carga/descarga para evaluar las propiedades del rendimiento de las pilas de baterías. Los datos de estas pruebas se grafican en las figuras referenciadas en el ejemplo 3.

OTRAS MODALIDADES

[0365] Debe ser evidente que lo anterior se refiere solamente a las modalidades preferidas de la presente invención y que se pueden hacer numerosos cambios y modificaciones en el presente documento sin apartarse del espíritu y alcance de la invención descrita en las siguientes reivindicaciones y equivalentes de las mismas.