

ENSAMBLE DE BORNE PARA CELDA ELECTROQUÍMICA BIPOLAR O BATERÍA

REFERENCIA CRUZADA A UNA SOLICITUD RELACIONADA

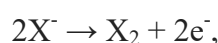
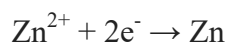
[0001] Esta solicitud PCT reclama el beneficio de las Solicitudes Provisionales de los Estados Unidos números 62/060,273, presentada el 6 de octubre de 2014; 62/170,200, presentada el 3 de junio de 2015; y 62/173,415, presentada el 10 de junio de 2015. Cada uno de estos documentos se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

CAMPO TÉCNICO

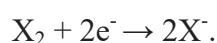
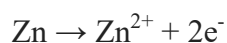
[0002] Esta invención se refiere a un ensamble para celdas electroquímicas bipolares recargables o paquetes de baterías bipolares recargables. Más específicamente, esta invención se relaciona con un ensamble de borne para celdas electroquímicas bipolares recargables o paquetes de baterías bipolares recargables (v.g., baterías de haluro de zinc) que genera un flujo de corriente sustancialmente uniforme a y desde la batería de almacenamiento durante la carga o descarga de la batería.

ARTE PREVIO

[0003] Las baterías de haluro de zinc se desarrollaron como dispositivos para almacenar energía eléctrica. Las baterías tradicionales de haluro de zinc (v.g., baterías de bromo - zinc) empleaban electrodos bipolares dispuestos en una solución acuosa de bromo - zinc estática, es decir, no fluida. El proceso de cargar y descargar corriente eléctrica en una batería de haluro de zinc se obtiene generalmente mediante una reacción de parejas redox como $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn(s)}$ y X^- / X_2 en un electrolito de haluro de zinc. Cuando la batería se carga con corriente eléctrica, ocurren las siguientes reacciones químicas:



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



[0004] Estas baterías de almacenamiento de haluro de zinc se integraron en un paquete de celdas electroquímicas bipolares, en donde cada electrodo comprende dos polos, de modo que ocurra la reacción anódica en un lado del electrodo, y ocurra la reacción catódica en el lado opuesto del mismo electrodo. En este sentido, los electrodos bipolares se configuraban a menudo como placas, y el paquete de celdas se ensamblaba 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 para la celda adyacente. En esta geometría de baterías

prismática, toda el área de superficie de la placa de electrodo que separa celdas electroquímicas adyacente transfiere corriente de una celda a la otra.

[0005] En consecuencia, cuando se carga una batería tradicional de haluro de zinc bipolar, el metal zinc se deposita electrolíticamente en el lado del ánodo de la placa de electrodo bipolar mientras se forman especies de halógenos moleculares en el lado del cátodo de la placa de electrodo. Y, cuando la batería se descarga, el metal zinc depositado se oxida para liberar electrones que se conducen a través de la placa de electrodo y reducen las especies de halógenos moleculares para generar aniones de haluro.

[0006] No obstante, el rendimiento de las baterías tradicionales de haluro de zinc está seriamente limitado debido a la deposición desigual de zinc (*uneven zinc plating*) sobre el electrodo bipolar durante la carga. La deposición desigual o irregular de zinc sobre el electrodo bipolar genera dendritas de zinc en la batería y reduce la capacidad de la batería y el ciclo de vida. Más aún, la deposición desigual de zinc crea heterogeneidad en las corrientes de descarga de la batería que afecta negativamente el rendimiento de la batería como un dispositivo de almacenamiento para energía eléctrica.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0007] La presente invención proporciona un ensamble de borne para una celda electroquímica de haluro de zinc (v.g., bromuro de zinc) que favorece un rendimiento mejorado de la batería (v.g., ciclo de vida de la batería, capacidad de la batería, y uniformidad sustancial en la corriente de descarga) mediante una deposición de zinc sustancialmente uniforme sobre una placa de electrodo bipolar y aumenta el rendimiento de la batería (v.g., ciclo de vida, capacidad, o similares).

[0008] En un aspecto, la presente invención provee un ensamble de borne para una celda electroquímica que comprende un miembro conductor en forma de copa que consta de una pared de borne en comunicación eléctrica con un borne de la celda electroquímica cuando la pared de borne está en contacto con el borne; una pared lateral; y un reborde separado de la pared de borne por la pared lateral; y una placa final de borne que tiene superficies internas y externas coplanares con la pared de borne y que se une al reborde en la superficie externa, la unión permitiendo un flujo de corriente uniforme bi-direccional a través del miembro en forma de copa entre el borne y la placa final de borne cuando la pared de borne está en contacto con el borne, la placa final de borne teniendo una región electroquímicamente activa que incluye una primera área de superficie encerrada por el reborde y una segunda área de superficie restante por fuera de una periferia externa del reborde, las áreas de superficie primera y segunda siendo sustancialmente iguales.

[0009] En algunas modalidades, el reborde es sustancialmente circular.

[0010] En otras modalidades, un radio del reborde es sustancialmente igual a una distancia entre bordes periféricos de la región electroquímicamente activa de la placa final de borne y la periferia externa del reborde.

[0011] En algunas modalidades, el reborde es sustancialmente elíptico y se define por un eje principal y un eje secundario perpendicular al eje principal, el eje principal y el eje secundario intersecándose en un centro del reborde. Por ejemplo, un radio principal del reborde es sustancialmente igual a una primera distancia que se extiende a lo largo del eje principal desde la periferia externa del reborde a un borde periférico de la región electroquímicamente activa de la placa final que es paralela al eje secundario; y un radio secundario del reborde es sustancialmente igual a una segunda distancia que se extiende a lo largo del eje secundario desde la periferia externa del reborde a un borde periférico de la región electroquímicamente activa de la placa final que es paralela al eje principal.

[0012] En algunas modalidades, el reborde define un orificio (*opening*) de una región interior definida por superficies interiores de la pared de borne y la pared lateral, la superficie externa de la placa final de borne rodeando el orificio de la región interior cuando se une al reborde.

[0013] En algunas modalidades, el reborde está centrado dentro de la región electroquímicamente activa de la placa final.

[0014] En algunas modalidades, la pared lateral es perpendicular a la pared de borne y el reborde. En otras modalidades, la pared lateral se extiende radialmente hacia afuera de la pared de borne al reborde.

[0015] Algunas modalidades comprenden además un ensamble de cátodo dispuesto en la superficie interna de placa final de borne, en donde el ensamble de cátodo comprende una jaula, un separador, y un material de carbón. En estas modalidades, el ensamble de borne es un ensamble de cátodo de borne.

[0016] En algunas modalidades, por lo menos una porción de la superficie interna de la placa final de borne es una superficie rugosa. En las modalidades, en donde el ensamble de borne carece de un ensamble de cátodo, el ensamble de borne es un ensamble de ánodo de borne.

[0017] En algunas modalidades, el ensamble de borne comprende además una placa de compresión opuesta a, y asegurada - con posibilidad de desmontarse - en contacto con, la superficie externa de placa final de borne, la placa de compresión incluyendo un orificio configurado para recibir el miembro conductor en forma de copa.

[0018] En algunas modalidades, por lo menos la pared de borne del miembro conductor en forma de copa queda expuesto a través del orificio de la placa de compresión.

[0019] En algunas modalidades, el ensamble de borne comprende además un bastidor que incluye un primer lado y un segundo lado, el primer lado opuesto a, y recibiendo, una superficie interna de la placa final de borne en un lado opuesto al miembro conductor en

forma de copa. En algunas de estas modalidades, el segundo lado del bastidor se opone a un electrodo bipolar, el electrodo bipolar incluyendo una placa de electrodo bipolar que comprende una superficie anterior asegurada al segundo lado del bastidor; y un ensamble de cátodo dispuesto 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 final, en donde el ensamble de cátodo incluye una jaula, un separador, y material de carbón.

[0020] En algunas modalidades, el reborde del miembro conductor en forma de copa se une a la primera superficie de la placa final mediante soldadura o un adhesivo. En algunas modalidades, el adhesivo es eléctricamente conductor.

[0021] En algunas modalidades, el miembro conductor en forma de copa se compone de por lo menos uno de una aleación de cobre, una funda de revestimiento de cobre/titanio, aluminio o cerámica eléctricamente conductora. En otras modalidades, el miembro conductor en forma de copa comprende un material de titanio (v.g., titanio recubierto con TiC).

[0022] En algunas modalidades, las superficies interiores de la pared de borne y la pared lateral comprenden cobre.

[0023] En algunas modalidades, las superficies exteriores de la pared de borne y la pared lateral comprenden un material de titanio.

[0024] En algunas modalidades, por lo menos uno del miembro conductor en forma de copa o la placa final comprende por lo menos uno de titanio y cobre.

[0025] En algunas modalidades, el miembro conductor en forma de copa comprende un primer metal y la placa final comprende un segundo metal.

[0026] En algunas modalidades, el reborde comprende una pestaña que se extiende radialmente hacia afuera de la pared lateral.

[0027] Otro aspecto de la presente invención provee un paquete de baterías que define un eje longitudinal, el paquete de baterías comprendiendo un par de ensambles de borne en extremos proximales y distales correspondientes del conjunto de celdas electroquímicas, cada ensamble de borne incluyendo un miembro conductor en forma de copa que consta de una pared de borne, una pared lateral, y un reborde separado de la pared de borne por la pared lateral; y una placa final de borne que tiene superficies internas y externas coplanares con la pared de borne y que se une al reborde correspondiente en la superficie externa, la unión permitiendo un flujo de corriente uniforme bi-direccional a través del miembro en forma de copa entre un borne correspondiente y la placa final de borne cuando la correspondiente pared de borne está en contacto con el borne correspondiente; por lo menos un par de electrodos bipolares montados en paralelo a lo largo del eje longitudinal e interpuesto entre el par de ensambles de borne, cada par de electrodos bipolares comprendiendo un primer electrodo bipolar de por lo menos

un par de electrodos bipolares, el primer electrodo bipolar comprendiendo una primera placa de electrodo bipolar; un primer material de carbón; un primer separador; y una primera jaula configurada para contener el primer material de carbón en comunicación eléctrica con una primera superficie anterior de la primera placa de electrodo bipolar; y un segundo electrodo bipolar del por lo menos un par de electrodos bipolares, el segundo electrodo bipolar comprendiendo una segunda placa de electrodo bipolar; un segundo material de carbón; un segundo separador; y una segunda jaula configurada para contener el segundo material de carbón en comunicación eléctrica con una segunda superficie anterior de la segunda placa de electrodo bipolar; y un electrolito acuoso interpuesto entre la primera placa de electrodo bipolar y la segunda placa de electrodo.

[0028] En algunas modalidades, cada placa final de borne correspondiente comprende una región electroquímicamente activa que incluye una primera área de superficie encerrada por el reborde correspondiente y una segunda área de superficie restante fuera de una periferia externa del reborde correspondiente, las áreas de superficie primera y segunda siendo sustancialmente iguales.

[0029] En algunas modalidades, el reborde es sustancialmente circular, sustancialmente elíptico, o sustancialmente rectangular.

[0030] En algunas modalidades, cada pared de borne se proyecta alejada de la superficie externa de la correspondiente placa final de borne.

[0031] En algunas modalidades, una de las paredes de borne se proyecta alejada de la superficie externa de la correspondiente placa final de borne en una dirección proximal a lo largo del eje longitudinal y la otra pared de borne se proyecta alejada de la superficie externa de la correspondiente placa final de borne en una dirección distal opuesta a lo largo del eje longitudinal.

[0032] En algunas modalidades, cada ensamble de borne comprende además una placa de compresión correspondiente opuesta a y asegurada - con posibilidad de desmontarse - en contacto con la superficie externa de la correspondiente placa final de borne, cada placa de compresión comprendiendo un orificio configurado para recibir el correspondiente miembro conductor en forma de copa.

[0033] En algunas modalidades, las paredes de borne de los miembros conductores en forma de copa quedan expuestas en las correspondientes de los extremos proximal y distal del paquete de baterías.

[0034] En algunas modalidades, uno de los ensambles de borne comprende además un ensamble de cátodo dispuesto en una superficie interna de la correspondiente placa final de borne en un lado opuesto al correspondiente miembro conductor en forma de copa, el

ensamble de cátodo interpuesto entre la superficie interna de placa final de borne y la superficie posterior de la primera placa de electrodo bipolar adyacente.

[0035] En algunas modalidades, cada reborde está centrado en una región electroquímicamente activa de la correspondiente placa final de borne.

[0036] En algunas modalidades, cada reborde de los miembros conductores en forma de copa se une a la superficie externa de la correspondiente placa final de borne mediante soldadura o un adhesivo. Y, en algunos casos, el adhesivo es eléctricamente conductor.

[0037] En algunas modalidades, por lo menos uno de los miembros conductores en forma de copa comprende por lo menos uno de una aleación de cobre, una funda de revestimiento de cobre/titanio, aluminio o cerámica eléctricamente conductora.

[0038] En algunas modalidades, las superficies interiores de por lo menos uno de los miembros conductores en forma de copa comprende cobre.

[0039] En algunas modalidades, las superficies exteriores de por lo menos uno de los miembros conductores en forma de copa comprende por lo menos uno de cobre, titanio, y cerámica eléctricamente conductora.

[0040] En algunas modalidades, cada borne correspondiente contacta una localización central de la correspondiente pared de borne.

[0041] En algunas modalidades, el reborde comprende una pestaña que se extiende radialmente hacia afuera de la pared lateral.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0042] Estas y otras características, aspectos, y ventajas de la presente invención se entenderán mejor cuando la siguiente descripción detallada se lea con referencia a los dibujos acompañantes.

[0043] FIG. 1 muestra una vista explotada de una celda electroquímica de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0044] FIGS. 2A y 2B son vistas frontal y lateral, respectivamente, de un electrodo bipolar de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0045] FIG. 3 muestra una vista explotada de un electrodo bipolar de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0046] FIG. 4A muestra una vista frontal de un electrodo bipolar de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0047] FIG. 4B muestra una vista explotada de un electrodo bipolar de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0048] FIG. 5 muestra una vista de la superficie posterior de una placa de electrodo que tiene un área erosionada con chorro de arena (*a sandblasted area*) de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0049] FIGS. 6A y 6B muestran una vista frontal y lateral, respectivamente, de una jaula de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0050] FIGS. 7A y 7B muestran una vista frontal de una jaula y una vista aumentada de un material de una jaula que tiene orificios a través de la misma, respectivamente, de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0051] FIG. 8 muestra una vista en corte transversal de una porción de una celda electroquímica que incluye una interfase entre una superficie anterior de una placa de electrodo bipolar (incluyendo el ensamble de cátodo montado allí) y la superficie posterior de una segunda placa de electrodo o una superficie interna de una placa final de borne de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0052] FIG. 9 muestra una vista frontal, lateral, y superior en perspectiva de un material de carbón para uso como un cátodo de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0053] FIG. 10 ilustra datos experimentales de espaciado entre los perfiles de forma tridimensional de una placa de electrodo bipolar y una jaula con respecto al eje **Z** y al eje **X** de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0054] FIG. 11 ilustra datos experimentales de espaciado entre los perfiles de forma tridimensional de una placa de electrodo bipolar y el cátodo con respecto al eje **Z** y el eje **Y** de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0055] FIG. 12 muestra una vista en perspectiva de un ensamble de borne de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0056] FIG. 13 muestra una vista superior en perspectiva de un ensamble de borne para una batería bipolar que comprende una placa final de borne y un miembro conductor en forma de copa que tiene un reborde sustancialmente elíptico unido a la placa final de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0057] FIG. 14 muestra una vista superior de la placa final del ensamble de borne de FIG. 13 que tiene una región electroquímicamente activa que incluye una primera área de superficie encerrada por el reborde del miembro conductor en forma de copa y una segunda superficie restante definida por una periferia externa del reborde y bordes periféricos de la región electroquímicamente activa de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0058] FIG. 15 es una vista en corte transversal tomada a lo largo de la línea 17—17 de FIG. 13 que muestra el miembro conductor en forma de copa y una segunda superficie restante definida por una periferia externa del reborde y bordes periféricos de la región electroquímicamente activa de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0059] FIG. 16 es una vista superior en perspectiva del ensamble de borne de FIG. 13 que muestra la placa final bipolar y el miembro conductor en forma de copa que incluye un reborde sustancialmente circular de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0060] FIG. 17 es una vista en corte transversal tomada a lo largo de la línea 15—15 de FIG. 13 que muestra el ensamble de borne que incluye además un bastidor opuesto a, y que recibe, una segunda superficie de la placa final de borne en un lado opuesto al miembro conductor en forma de copa de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0061] FIG. 18 es una vista lateral de un paquete de baterías que comprende un borne de cátodo y un borde de ánodo con electrodos bipolares y miembros bastidores entre las placas de compresión de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0062] FIG. 19 es una vista superior en perspectiva de un paquete de baterías que comprende un par de ensambles de borne en extremos proximal y distal correspondientes del módulo de baterías (*battery module*) de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0063] FIG. 20 es una vista explotada del paquete de baterías de FIG. 18 de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0064] FIG. 21 muestra una vista frontal de un sello para uso en el módulo de baterías de FIG. 20 y una vista en corte transversal del sello.

[0065] FIG. 22 muestra una vista superior en perspectiva de las placas de compresión para el borne de cátodo y el borne de ánodo del paquete de baterías de FIG. 18 de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0066] FIG. 23 muestra una vista frontal y una vista lateral de un bastidor para uso en el paquete de baterías de FIG. 18 de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

[0067] FIG. 24 muestra un comportamiento representativo de un paquete de baterías de acuerdo con una modalidad de la presente invención en términos de energía de descarga sobre varios ciclos de carga.

[0068] FIGS. 25A y 25B muestran el comportamiento representativo de un módulo de baterías de acuerdo con una modalidad de la presente invención. FIG. 25A muestra la duración (*runtime*) vs. la energía de descarga promedio de la batería. FIG. 25B muestra la eficiencia energética vs. la energía de descarga promedio (*average discharge power*) de la batería.

[0069] FIG. 26 muestra el comportamiento representativo de un módulo de baterías de acuerdo con una modalidad de la presente invención en términos de energía de descarga vs. la energía de descarga promedio.

[0070] FIGS. 27A y 27B muestran el comportamiento representativo de un módulo de baterías de acuerdo con una modalidad de la presente invención. FIG. 27A muestra la eficiencia energética de la batería sobre varios ciclos de carga. FIG. 27B muestra la duración de descarga de la batería sobre varios ciclos de carga.

[0071] FIG. 28 muestra el comportamiento representativo de un electrolito de acuerdo con una modalidad de la presente invención en términos de gráficos de energía como una función

del ciclo de carga en celdas de ensayo que emplean un electrolito de la presente invención y electrolitos referidos en la literatura publicada.

[0072] FIG. 29A muestra el comportamiento representativo de un electrolito de acuerdo con una modalidad de la presente invención en términos de capacidad como una función del ciclo de carga en celdas de ensayo que emplea un electrolito de la presente invención y electrolitos referidos en la literatura publicada.

[0073] FIG. 29B muestra el comportamiento representativo de un electrolito de acuerdo con una modalidad de la presente invención en términos de potencial eléctrico como una función del ciclo de carga en celdas de ensayo que emplean un electrolito de la presente invención y electrolitos referidos en la literatura publicada.

[0074] FIGS. 30A y 30B son fotografías de metal de zinc depositado sobre las superficies posteriores de placas de electrodo, en donde las correspondientes jaulas tienen un patrón no modulado de orificios.

[0075] FIGS. 31A, 31B y 31C son fotografías de metal de zinc depositado sobre las superficies posteriores de placas de electrodo, en donde las correspondientes jaulas tienen un patrón modulado de orificios.

[0076] FIG. 32 muestra el comportamiento representativo de varios agentes acomplejantes de bromo en términos de energía (energía máxima en corriente limitante para la reducción de Br_2) como una función de la estabilidad (variación en el pH a 60 °C después de 7 días).

[0077] FIG. 33 muestra una comparación de la actividad del bromo de varios etil metil piridinius en términos de corriente logarítmica como una función del voltaje.

[0078] FIG. 34 muestra una comparación de diferentes poliéteres de agentes acomplejantes de bromo en términos de energía (energía máxima en la limitante corriente para la reducción de Br_2) como una función de la estabilidad (variación en el pH a 60 °C después de 7 días).

[0079] FIG. 35 es un gráfico de la capacidad de descarga (mAh) vs. número de ciclos de carga para celdas electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones de electrolito del Ejemplo n.º 1.

[0080] FIG. 36 es un gráfico de la Eficiencia Coulómbica (%) vs. número de ciclos de carga para celdas electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones de electrolito del Ejemplo n.º 1.

[0081] FIG. 37 es un gráfico de la Duración (horas) vs. número de ciclos de carga para celdas electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones de electrolito del Ejemplo n.º 1.

[0082] FIG. 38 es un gráfico de la Eficiencia Energética (%) vs. número de ciclos de carga para celdas electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones de electrolito del Ejemplo n.º 1.

[0083] Las figuras se proveen a modo de ejemplo y no pretenden limitar el ámbito de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0084] La presente invención provee un electrolito para uso en baterías de almacenamiento de haluro de zinc secundarias, es decir, recargables (v.g., baterías de flujo bipolar o no flujo).

[0085] I. DEFINICIONES

[0086] Tal como se emplea aquí, los términos "celda electroquímica" o "celda" se usan indistintamente para referirse a un dispositivo capaz de generar energía eléctrica a partir de reacciones químicas o facilitar reacciones químicas a través de la introducción de energía eléctrica.

[0087] Tal como se emplea aquí, el término "batería" abarca dispositivos de almacenamiento eléctricos que comprenden por lo menos una celda electroquímica. Una "batería secundaria" es recargable, mientras que una "batería primaria" no es recargable. Para baterías secundarias 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.

[0088] Tal como se emplea aquí, un "electrolito" se refiere a una sustancia que se comporta como un medio eléctricamente conductor. Por ejemplo, el electrolito facilita el desplazamiento de electrones y cationes en la celda. Los electrolitos incluyen mezclas de materiales tales como soluciones acuosas de sales de haluros de metal (v.g., ZnBr_2 , ZnCl_2 , o similares).

[0089] Tal como se emplea aquí, el término "electrodo" se refiere a un conductor eléctrico usado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito (v.g., un semiconductor, un electrolito, o vacío). Un electrodo puede referirse igualmente a uno cualquiera de un ánodo o un cátodo.

[0090] Tal como se emplea aquí, el término "ánodo" se refiere al electrodo negativo del cual fluyen electrones durante la fase de descarga en la batería. El ánodo es también el electrodo que experimenta oxidación química durante la fase de descarga. Sin embargo, en las celdas secundarias, o recargables, el ánodo es el electrodo que experimenta reducción química durante la fase de carga de la celda. Los ánodos se forman de materiales eléctricamente conductores o semiconductores, v.g., metales (v.g., titanio o titanio recubierto con TiC), óxidos de metal, aleaciones de metal, compuestos de metal, semiconductores, o similares.

[0091] Tal como se emplea aquí, el término "cátodo" se refiere al electrodo positivo en el cual fluyen electrones durante la fase de descarga en la batería. El cátodo es asimismo el electrodo que experimenta reducción química durante la fase de descarga. No obstante, en celdas secundarias o recargables, el cátodo es el electrodo que experimenta oxidación química durante la fase de carga de la celda. Los cátodos se forman de materiales eléctricamente

conductores o semiconductores, v.g., metales, óxidos de metal, aleaciones de metal, compuestos de metal, semiconductores, o similares.

[0092] Tal como se emplea aquí, 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 un paquete 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 se conectan por un material conductor. Por ejemplo, una placa de electrodo bipolar puede tener superficies opuestas en las que 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.

[0093] Tal como se emplea aquí, 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 producir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, o un compuesto de astato.

[0094] Tal como se emplea aquí, el término "halógeno" se refiere a cualquiera de los elementos flúor, cloro, bromo, yodo, y astato, que ocupan el grupo VIIA (17) de la tabla periódica. Los halógenos son elementos reactivos no metálicos que forman compuestos fuertemente ácidos con hidrógeno, a partir de los cuales pueden elaborarse sales simples.

[0095] Tal como se emplea aquí, 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, arsenita, fosfato de hidrógeno, fosfato dihidrogenado, 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.

[0096] Tal como se emplea aquí, "glima" se refiere a un éter (v.g., un glicol éter). Ejemplos incluyen, pero no se limitan a, monoglima (es decir, 1,2-dimetoxietano), diglima (es decir, bis(2-metoxietil) éter, tetraglima (es decir, tetraetilén glicol dimetil éter), pentaglima, hexaglima, heptaglima, o cualquier combinación de los anteriores.

[0097] Tal como se emplea aquí, un "material de titanio" puede incluir, pero no se limita a, titanio (en cualquier estado de oxidación), TiC, aleaciones de TiC tales como TiC_xM (donde x es 0, 1, 2, 3, o 4 y M es un metal), carbohidruros de titanio, compuestos de carbono-titanio no estequiométricos, y combinaciones de los anteriores.

[0098] Tal como se emplea aquí, "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), carbohidruros de titanio, compuestos de carbono-titanio no estequiométricos, y combinaciones de los anteriores.

[0099] Tal como se emplea aquí, el término "metal de zinc" se refiere zinc elemental, también conocido comúnmente como Zn(0) o Zn⁰.

[0100] Tal como se emplea aquí, el término "dimetil éter poli(etilén glicol)" y su abreviatura "DME-PEG" se usan indistintamente para referirse a un polímero que tiene la estructura

$$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n-\text{OCH}_3$$
, donde **n** es un entero. DME-PEG 1000 se refiere a un polímero DME-PEG que tiene un número de peso molecular promedio (M_n) de alrededor de 1000, y DME-PEG 2000 se refiere a un polímero DME-PEG que tiene un número de peso molecular promedio (M_n) de alrededor de 2000.

[0101] Tal como se emplea aquí, el término "dimetil éter" se refiere a un compuesto orgánico que tiene la fórmula CH₃OCH₃.

[0102] Tal como se emplea aquí, el término "alcohol" se refiere a cualquier compuesto orgánico cuya molécula contiene uno o más grupos hidroxilo enlazados 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 anteriores.

[0103] Tal como se emplea aquí, el término "grupo hidroxilo" se refiere a un grupo –OH.

[0104] Tal como se emplea aquí, el término "glicol" se refiere a cualquiera de una clase de compuestos orgánicos pertenecientes a la familia de los alcoholes. En la molécula de un glicol, dos grupos hidroxilo (–OH) se enlazan a diferentes átomos de carbono. Ejemplos de glicoles comprenden glicoles C₁₋₁₀ incluyendo etilén glicol, propilén glicol, 1,3-butilén glicol, 1,4-butilén glicol, neopentil glicol, hexalén glicol, o cualquier combinación de los anteriores. Otros ejemplos de glicoles incluyen etilén glicoles sustituidos y propilén glicoles sustituidos.

[0105] Tal como se emplea aquí, el término "porcentaje en peso" y su abreviatura "% en peso" se usan indistintamente para referirse al producto de 100 veces el cociente de masa de uno o más componentes dividido por la masa total de una mezcla o producto que contiene el citado componente:

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

[0106] Cuando se refiere a la concentración de componentes o ingredientes para electrolitos, tal como se describe aquí, % en peso se basa en el peso total del electrolito.

[0107] Tal como se emplea aquí, el término "agente de amonio cuaternario" se refiere a cualquier compuesto, sal, o material que comprende un átomo de nitrógeno cuaternario. Por ejemplo, agentes de amonio cuaternario incluyen haluros de amonio (v.g., NH₄Br, NH₄Cl, o

cualquier combinación de los anteriores), haluros de tetra-alquilamonio (v.g., bromuro de tetrametilamonio, cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, combinaciones de los anteriores o similares), haluros de amonio heterocíclicos (v.g., haluro de N-metil-N-etilpirrolidinio, haluro de N-etil-N-metilpirrolidinio, combinaciones de los anteriores, o similares), o cualquier combinación de los anteriores. Los haluros de tetra-alquilamonio pueden ser simétricamente sustituidos o asimétricamente sustituidos con respecto a los sustituyentes del átomo de nitrógeno cuaternario.

[0108] Tal como se emplea aquí, 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 una fracción (*moiety*) imidazolio, piridinio, pirrolidinio, morfolinio, o 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.

[0109] Tal como se emplea aquí, 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 fracción 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, bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio.

[0110] Tal como se emplea aquí, 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 fracción 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.

[0111] Tal como se emplea aquí, 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 fracción pirrolidinio. Un ejemplo de un agente acomplejante de bromuro de pirrolidinio es bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio.

[0112] Tal como se emplea aquí, 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 fracción morfolinio. Un ejemplo de un agente acomplejante de bromuro de morfolinio es bromuro de N-etil-N-metilmorfolinio.

[0113] Tal como se emplea aquí, 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.

[0114] Tal como se emplea aquí, el término "éter corona" se refiere a un compuesto químico cíclico conformado por un anillo que contiene por lo menos tres grupos éter. Ejemplos de éteres corona incluyen 12-corona-4, 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, y diaza-18-corona-6.

[0115] Tal como se emplea aquí, un grupo "alquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo alifático saturado que contiene 1-20 (v.g., 1-16, 1-12, 1-8, 1-6, o 1-4) átomos de carbono. Un grupo alquilo puede ser recto o ramificado. Ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, *tert*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, y cetilo.

[0116] Tal como se emplea aquí, un grupo "arilo" usado solo o como parte de una fracción más grande como en "aralquilo", "aralcoxi", o "ariloxialquilo" se refiere a un grupo monocíclico (v.g., fenilo); bicíclico (v.g., indenilo, naftalenilo, tetrahidronaftilo, tetrahidroindenilo); tricíclico (v.g., fluorenilo, tetrahidrofluorenilo, antraceno, o tetrahidroantraceno); o un grupo benzofusionado que tiene 3 anillos. Por ejemplo, un grupo benzofusionado incluye fenilo fusionado con dos o más fracciones carbocíclicas C₄₋₈. Un arilo se sustituye opcionalmente con uno o más sustituyentes incluyendo alifático (v.g., alquilo, alqueno, o alquino); cicloalquilo; (cicloalquil)alquilo; heterocicloalquilo; (heterocicloalquil)alquilo; arilo; heteroarilo; alcoxi; cicloalquiloxi; heterocicloalquiloxi; ariloxi; heteroariloxi; aralquiloxi; heteroaralquiloxi; aroilo; heteroaroiilo; amino; aminoalquilo; nitro; carboxi; carbonilo (v.g., alcóxicarbonilo, alquilcarbonilo, aminocarbonilo, (alquilamino)alquilaminocarbonilo, arilaminocarbonilo, heteroarilaminocarbonilo; o sulfonilcarbonilo); aralquilcarboniloxi; sulfonilo (v.g., alquilsulfonilo o aminosulfonilo); sulfino (v.g., alquilsulfino); sulfanilo (v.g., alquilsulfanilo); ciano; halo; hidroxilo; acilo; mercapto; sulfoxi; urea; tiourea; sulfamilo; sulfamida; oxo; o carbamilo. Alternativamente, un arilo puede ser no sustituido.

[0117] Ejemplos de arilos sustituidos incluyen haloarilo, alcóxicarbonilarilo, alquilaminoalquilaminocarbonilarilo, *p,m*-dihaloarilo, *p*-amino-*p*-alcóxicarbonilarilo,

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, nitroalquilarilo, alquilsulfonilaminoalquilarilo, heterocicloalifáticocarbonilarilo, alquilsulfonilalquilarilo, cianoalquilarilo, heterocicloalifáticocarbonilarilo, alquilcarbonilaminoarilo, hidroxialquilarilo, alquilcarbonilarilo, aminocarbonilarilo, alquilsulfonilaminoarilo, dialquilaminoarilo, alquilarilo, y trihaloalquilarilo.

[0118] Tal como se emplea aquí, un grupo "aralquilo" se refiere a un grupo alquilo (v.g., un grupo alquil C₁₋₄) que se sustituye con un grupo arilo. Los dos "alquilo" y "arilo" se definen aquí. Un ejemplo de un grupo aralquilo es bencilo. Un grupo "heteroaralquilo" se refiere a un grupo alquilo que se sustituye con un heteroarilo.

[0119] Tal como se emplea aquí, un grupo "cicloalquilo" se refiere a un anillo carbocíclico mono-, bi-, o tri-, o multicíclico (fusionado o puenteado) saturado de 3-10 (v.g., 5-10) átomos de carbono. Sin limitación, ejemplos de grupos cicloalquilo monocíclicos incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, o similares. Sin limitación, ejemplos de grupos cicloalquilo bicíclicos incluyen octahidro-indenilo, decahidro-naftilo, biciclo[3.2.1]octilo, biciclo[2.2.2]octilo, biciclo[3.3.1]nonilo, biciclo[3.3.2.]decilo, biciclo[2.2.2]octilo, biciclo[2.2.1]heptanilo, biciclo[3.1.1]heptanilo, o similares. Sin limitación, los grupos multicíclicos incluyen adamantilo, cubilo, norbornilo, o similares. Los anillos cicloalquilo pueden sustituirse opcionalmente en cualquier posición de anillo químicamente viable.

[0120] Tal como se emplea aquí, un grupo "heterocicloalquilo" se refiere a una estructura de anillo saturado mono o bicíclico de 3-10 miembros (fusionado o puenteado) (v.g., mono o bicíclico de 5 a 10 miembros), en el cual uno o más de los átomos de anillo es un heteroátomo (v.g., N, O, S, o combinaciones de los anteriores). Ejemplos de un grupo heterocicloalquilo incluyen piperidilo opcionalmente sustituido, piperazilo, tetrahidropiraniilo, tetrahidrofurilo, 1,4-dioxolanilo, 1,4-ditianilo, 1,3-dioxolanilo, oxazolidilo, isoxazolidilo, morfolinilo, tiomorfolilo, octahidro-benzofurilo, octahidro-cromenilo, octahidro-tiocromenilo, octahidro-indolilo, octahidro-pirindinilo, decahidro-quinolinilo, octahidro-benzo[*b*]tiofeneilo, 2-oxa-biciclo[2.2.2]octilo, 1-aza-biciclo[2.2.2]octilo, 3-aza-biciclo[3.2.1]octanilo, 2,6-dioxatriciclo[3.3.1.0^{3,7}]nonilo, tropano. Un grupo heterocicloalquilo monocíclico puede fusionarse con una fracción fenilo tal como tetrahidroisoquinolina. Estructuras de anillo heterocicloalquilo pueden sustituirse opcionalmente en cualquier posición químicamente viable en el anillo o anillos.

[0121] Un grupo "heteroarilo", tal como se emplea aquí, se refiere a una estructura de anillo monocíclico, bicíclico, o tricíclico que tiene 4 a 15 átomos de anillo en donde uno o más de los átomos de anillo es un heteroátomo (v.g., N, O, S, o combinaciones de los anteriores) y en donde uno o más anillos de la estructura de anillo bicíclico o tricíclico es aromático. Un grupo heteroarilo incluye un sistema de anillo benzofusionado que tiene 2 a 3 anillos. Por ejemplo, un grupo benzofusionado incluye benzofusionado con una o dos fracciones heterocíclicas C₄₋₈ (v.g., indolizilo, indolilo, isoindolilo, 3H-indolilo, indolinilo, benzo[b]furilo, benzo[b]tiofenilo, quinolinilo, o isoquinolinilo). Algunos ejemplos de heteroarilo son azetidino, piridilo, 1H-indazolilo, furilo, pirrolilo, tienilo, tiazolilo, oxazolilo, imidazolilo, tetrazolilo, benzofurilo, isoquinolinilo, benzotiazolilo, xanteno, tioxanteno, fenotiazina, dihidroindol, benzo[1,3]dioxol, benzo[b]furilo, benzo[b]tiofenilo, indazolilo, benzimidazolilo, benzotiazolilo, purilo, cinnolilo, quinolilo, quinazolilo, cinnolilo, ftalazilo, quinazolilo, quinoxalilo, isoquinolilo, 4H-quinolizilo, benzo-1,2,5-tiadiazolilo, o 1,8-naftiridilo.

[0122] II. CELDAS ELECTROQUÍMICAS Y PAQUETES DE BATERÍAS

[0123] Con referencia a FIGS. 1-23, en un aspecto la presente invención provee una celda electroquímica recargable de haluro de zinc, bipolar, estática (no fluida) **100** y paquetes de baterías (*battery stacks*) **1000** de tales celdas.

[0124] A. Celda Electroquímica Bipolar

[0125] 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.

[0126] 1. Electrodo Bipolar

[0127] Los electrodos bipolares **102**, **102'** de la presente invención comprenden una placa de electrodo bipolar **208** que tiene una superficie anterior **212** y una superficie posterior **214**, en donde un ensamble de cátodo **202** se fija a la superficie anterior de la placa de electrodo bipolar de manera que el ensamble de cátodo comunica eléctricamente con por lo menos la superficie anterior de la placa de electrodo bipolar **208**. Los electrodos bipolares **102** de la presente invención se configuran para depositar (*to plate*) metal de zinc sobre una superficie de electrodo anódico (v.g., la superficie posterior de un electrodo bipolar adyacente o una superficie interna de una placa final de un ensamble de ánodo de borne) y generan haluro o especies de haluro mixtas durante la carga de la celda electroquímica que se secuestran reversiblemente en el ensamble de cátodo. Por el contrario, estos electrodos se configuran para oxidar metal de zinc depositado para generar cationes Zn²⁺ y reducir el haluro o las especies de haluro mixtas a sus correspondientes aniones durante la descarga de la celda electroquímica.

[0128] a. Placas de Electrodo Bipolares

[0129] Las placas de electrodo bipolares de la presente invención **208**, **208'**, comprenden una superficie anterior **212** y una superficie posterior **214**. El ensamble de cátodo se sitúa en la superficie anterior **212** (v.g., 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 usado en la celda electroquímica o paquete de baterías. En algunas modalidades, la placa de electrodo bipolar **208** comprende un material de titanio (v.g., titanio u óxido de titanio). En algunos casos, la placa de electrodo bipolar **208** comprende además un recubrimiento o película que cubre por lo menos una porción de la superficie anterior **212**, por lo menos una porción de la superficie posterior **214**, o por lo menos una porción de las dos superficies. En otras modalidades, la placa de electrodo bipolar comprende un material de titanio que se recubre con un material de carburo de titanio. En estas modalidades, por lo menos una porción de la superficie anterior **212**, por lo menos una porción de la superficie posterior **214**, o por lo menos una porción de las dos superficies se recubren con el material de carburo de titanio. En algunas modalidades, la placa de electrodo bipolar comprende material eléctricamente conductor de carbón (v.g., una placa de grafito). En algunos casos, la placa de electrodo bipolar comprende una placa de grafito que se recubre con un material de carburo de titanio. En estas modalidades, por lo menos una porción de la superficie anterior **212**, la superficie posterior **214**, o por lo menos una porción de una cualquiera de estas superficies se recubre con el material de carburo de titanio.

[0130] La placa de electrodo bipolar de la presente invención comprende opcionalmente una concavidad (*a recessed portion*) **215** en la superficie anterior **212** de la placa de electrodo bipolar. En algunas modalidades, la placa de electrodo bipolar comprende una concavidad **215** en la superficie anterior **212** de la placa de electrodo bipolar. En algunas de estas modalidades, bordes periféricos de la concavidad **215** se definen sustancialmente por el borde más externo de la pestaña **220** de la jaula **216** del ensamble de cátodo **202**, de modo que el ensamble de cátodo encaja por lo menos parcialmente en la concavidad **215** cuando se ensambla el electrodo bipolar. En otras modalidades, los bordes periféricos de la concavidad están por lo menos parcialmente dentro del borde más externo de la pestaña **220** de la jaula **216** del ensamble de cátodo **202**. En algunas de estas modalidades, la concavidad puede definirse por el borde más externo del material de carbón **224** que se anida en la jaula **216** del ensamble de cátodo **202**, de manera que el material de carbón **224** encaja por lo menos parcialmente en la concavidad **215** de la placa de electrodo bipolar cuando se ensambla el electrodo bipolar **102**. Y, en algunas modalidades alternativas, la superficie anterior **212** de la placa de electrodo bipolar carece de una concavidad, de modo que la superficie es por lo menos sustancialmente plana.

[0131] Las placas de electrodo bipolares de la presente invención pueden comprender opcionalmente uno o más huecos pasantes en o cerca de la periferia **204** de la placa. Con referencia a FIGS. 2A-4, en algunas modalidades, la placa de electrodo bipolar comprende uno o más huecos pasantes **206**, **210** en o cerca de la periferia **204** de la placa que pueden ser útiles para llenar una celda electroquímica con electrolito líquido o pueden ser útiles para alinear las placas de electrodo en los paquetes de baterías.

[0132] Las placas de electrodo bipolares pueden formarse por troquelado (*stamping*) u otros procesos apropiados. Una porción de la superficie anterior **212**, una porción de la superficie posterior **214**, o porciones de las dos superficies pueden someterse opcionalmente a tratamientos de superficie (v.g., recubrimiento o similares) para mejorar las propiedades electroquímicas de la celda o paquete de baterías. La superficie posterior de la placa de electrodo bipolar puede incluir una región electroquímicamente activa asociada con o definida por la formación de una capa de metal de zinc al cargar la celda o paquete de baterías. En algunas modalidades, la superficie posterior de la placa de electrodo puede erosionarse con chorro de arena (*may be sandblasted*) o tratarse en otra forma en la región electroquímicamente activa. En otras modalidades, la superficie anterior puede erosionarse también con chorro de arena en una región electroquímicamente activa asociada con una región encerrada por el ensamble de cátodo.

[0133] Por ejemplo, en algunas modalidades, por lo menos una porción de la superficie posterior, por lo menos una porción de la superficie anterior, o por lo menos porciones de las dos superficies se tratan (v.g., se erosionan con chorro de arena) para producir una superficie rugosa. En algunos casos, por lo menos una porción de la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar se trata (v.g., se erosiona con chorro de arena) para producir una superficie rugosa. En algunos casos, la región de la superficie posterior que se trata para producir una superficie rugosa se define sustancialmente por la periferia del ensamble de cátodo fijado a la superficie anterior de la placa de electrodo.

[0134] b. Ensamblajes de Cátodo

[0135] Las celdas electroquímicas y los paquetes de baterías de la presente invención comprenden por lo menos un ensamble de cátodo **202**, en donde el ensamble de cátodo está conformado por una jaula **216**, material de carbón **224**, y un separador **222**.

[0136] i. Jaula

[0137] La jaula **216** comprende un compartimiento (*a pocket portion*) **218** y una pestaña **220** y se dispone en una cualquiera de la superficie anterior **212**, **212'** de la placa de electrodo bipolar o la superficie interior **316** de una placa final de borne en la pestaña **220**. Con referencia a FIGS. 6A y 6B, se ilustran una vista frontal (FIG. 6A) y una vista lateral (FIG. 6B) de la jaula **216**. La jaula **216** incluye un área general definida por la longitud X_1 y el

ancho Y_1 que comprende la pestaña **220**. Para formar las pestañas, se monta una hoja metálica plana en una máquina moldeadora para presionar las pestañas en cada uno de los cuatro bordes de la hoja plana. En algunas implementaciones, la hoja metálica plana comprende titanio o material de carburo de titanio. En algunas modalidades, la jaula comprende además ranuras en las esquinas de la jaula. Estas ranuras pueden formarse mediante corte con láser. La jaula **216** incluye un área reducida correspondiente al compartimiento **218** definido por la longitud X_2 y el ancho Y_2 . Por lo tanto, X_1 es mayor que X_2 y Y_1 es mayor que Y_2 . En el ejemplo mostrado, la pestaña **220** se dobla plana en relación con el compartimiento **218** para dictar las dimensiones X_1/X_2 y Y_1/Y_2 y la profundidad del compartimiento. En algunas modalidades, el área definida por X_2 y Y_2 es indicativa del área de ataque químico (*etching area*) donde se forma una pluralidad de orificios **227**. Las longitudes X_1/X_2 y los anchos Y_1/Y_2 pueden variar basándose en los requerimientos de operación de la celda electroquímica **100** o paquete de baterías **1000**.

[0138] En algunas modalidades, la pestaña **220** incluye una superficie adyacente a, y que contacta, la superficie anterior **212** de la placa de electrodo bipolar y una profundidad del compartimiento **218** se extiende de la pestaña en una dirección alejada de la superficie anterior de la placa de electrodo. El compartimiento **218** de la jaula opera cooperativamente con la superficie anterior de la placa de electrodo para formar una cámara en la cual se ubican el separador **222** y el material de carbón **224**. En algunas de estas modalidades, la jaula se dispone en la superficie anterior de la placa de electrodo en su pestaña mediante soldadura, el uso de un adhesivo, el uso de un elemento de sujeción mecánico, o cualquier combinación de los anteriores.

[0139] La jaula se forma de un metal o aleación de metales que es sustancialmente inerte al electrolito de la celda electroquímica o paquete de baterías. En algunas modalidades, la jaula se troquea de un material de titanio (v.g., titanio u óxido de titanio). En otras modalidades, la jaula comprende un material de titanio que se recubre con un material de carburo de titanio.

[0140] En algunas modalidades, el compartimiento de la jaula se ataca químicamente para formar una pluralidad de orificios espaciados **227**. En algunas modalidades, los orificios se dimensionan y espacian para formar un patrón de orificios (v.g., un patrón de orificios modulado) que aumenta la uniformidad de la corriente y/o la carga distribuida a través de la jaula compensando la deformación o flexión (*bending*) del compartimiento de la jaula que ocurre durante la operación (v.g., carga o descarga) de la celda electroquímica.

[0141] FIG. 7A ilustra la vista frontal de la jaula **216** descrita por FIG. 6A, incluyendo la pluralidad de orificios **227** formados a través de la superficie atacada químicamente del compartimiento **218** por ataque químico. FIG. 7B es una vista detallada de una porción ilustrada por FIG. 7A que muestra una distribución de la pluralidad de orificios **227**. El

proceso de ataque químico es un proceso de fabricación sustractor que elimina material sólido que tiene que retirarse para formar la pluralidad de orificios **227**. Durante el primer paso del proceso de ataque químico, la jaula **216** comienza como una hoja metálica plana que se corta usando una cizalla para obtener dimensiones correspondientes a X_1 y Y_1 . A continuación, la lámina metálica puede limpiarse y recubrirse con una máscara de estañadura de película seca (*a dry film solder mask*) en una laminadora en caliente y luego enfriarse en un ambiente oscuro. Entonces puede aplicarse una película protectora en una unidad de exposición de vacío para exponer la hoja metálica. En algunos ejemplos, puede medirse el grado de exposición usando un indicador progresivo (*a step indicator*), y se determina la exposición cuando se logra un grado deseado de exposición. Posteriormente, la hoja metálica se pasa por un revelador para retirar la película protectora mientras se aplica un detergente de resolución (*a resolve detergent*) en el revelador a la hoja metálica para retirar el material protector no expuesto, no deseado (*unwanted, unexposed resist*). La hoja metálica puede ponerse entonces en un bastidor de horno y hornearse a una temperatura predeterminada durante un período predeterminado de tiempo. Por ejemplo, la temperatura de horneado puede ser alrededor de 250 °F durante alrededor de 60 minutos. Luego del ciclo de horneado, cada lámina metálica se enfría con aire, y se programa un dispositivo de ataque químico en cuanto a las especificaciones del área de ataque deseada, v.g., el área definida por X_2 y Y_2 , y la hoja metálica horneada y enfriada se pasa por el dispositivo de ataque químico para retirar el material indeseado y formar así los orificios **227**.

[0142] Con referencia ahora a FIG. 7B, la pluralidad de orificios **227** se espacian y se distribuyen a lo largo de filas en un patrón. En algunas modalidades, el patrón es un patrón de repetición alternante. En algunas modalidades, el patrón se selecciona para permitir una distribución uniforme de la corriente a través de la jaula **216** en la presencia de flexión y deformación de la jaula a partir de la forma plana durante la carga de la celda electroquímica o paquete de baterías. Asimismo con referencia a FIGS. 30A-31C, proveer la jaula con un patrón de orificios de acuerdo con la presente invención aumenta la distribución uniforme de la carga y/o la corriente, lo cual genera una deposición más uniforme (*a more uniform plating*) del metal de zinc en la superficie anódica (v.g., la superficie posterior **214** de una placa de electrodo bipolar, o la superficie interior **318** de una placa final, o las dos superficies) de la placa de electrodo bipolar durante los ciclos de carga. Análogamente, pueden intensificarse también las conversiones entre bromo aniones de bromuro en o cerca de la jaula **216**. En algunas modalidades, el espaciado entre cada orificio de la pluralidad de orificios **227** a lo largo de las filas en la dirección x , el espaciado entre las filas alternantes en la dirección y , y el diámetro, ϕ , de los orificios pueden seleccionarse para obtener una distribución sustancialmente uniforme de la carga y/o la corriente a través de la jaula **216** basándose en la

magnitud de flexión (*bend*) o deformación que resulta en la jaula y el electrodo bipolar cuando la celda electroquímica o el paquete de baterías se somete a carga y descarga. En algunas implementaciones, la distribución de las ubicaciones de los orificios **x** y **y** (v.g., espaciado) en cada una de las direcciones **x** y **y** se basa en un área de orificios nominal y una longitud de entramado (*web length*) recomendada de la jaula **216**. El espesor de la superficie del compartimiento **218** puede dictar las dimensiones del área de orificios nominal y la longitud de entramado recomendada. En algunos ejemplos, el centro de la pluralidad de orificios adyacentes **227** a lo largo de una fila se espacian en alrededor de 0,067 cm en la dirección **x** y cada otra fila se espacia en alrededor de 0,152 cm en la dirección **y**. Como se describe con mayor detalle a continuación, la jaula **216**, y la placa de electrodo bipolar **208**, **208'**, o la placa final de borne **302** se doblarán en distancias mayores (*will bend greater distances*) de la forma plana en regiones más alejadas del perímetro en cada una de las partes, con el resultado de que el espaciado entre los electrodos de ánodo y cátodo sea más corto en las regiones centrales con respecto a las regiones exteriores cerca del perímetro. Generalmente, a medida que disminuye el espaciado entre los electrodos de ánodo y cátodo, aumentará el diámetro de orificio calculado en las ubicaciones de los orificios **x** y **y** correspondientes.

[0143] En algunas modalidades, el espaciado entre los electrodos (v.g., entre la jaula **216** y la superficie posterior **214** de la superficie interior **318** de la placa de electrodo bipolar **208**, **208'**, **302**) se calcula en cada una de la pluralidad de las ubicaciones de orificios **x** y **y** uniformemente distribuidas a lo largo del área de ataque químico (v.g., el área definida por **X₂** y **Y₂**) de la jaula. Un origen **x-y** puede incluir el límite izquierdo inferior del compartimiento **218** mostrado en FIG. 7B donde se intersecan el eje **x** y el eje **y**. Posteriormente, el área del orificio para cada uno de la pluralidad de orificios **227** puede calcularse basándose en el espaciado calculado entre los electrodos de ánodo y cátodo en cada una de las ubicaciones **x** y **y**, un espaciado mínimo predeterminado entre los electrodos, y el área de orificio nominal. En algunas modalidades, el número de la pluralidad de orificios **227** puede basarse además en el espesor de la superficie del compartimiento **218** de la jaula **216**. En algunos ejemplos, el espaciado mínimo predeterminado es alrededor de 7,45 mm y el área de orificio nominal es alrededor de 1,08 mm². En algunas implementaciones, calcular el espaciado entre los electrodos de ánodo y cátodo en cada una de la pluralidad de las ubicaciones de orificios **x** y **y** a lo largo del área de ataque químico se calcula usando la siguiente ecuación de ajuste:

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

[0144] Los coeficientes para la ecuación de ajuste de Eq. [1] pueden determinarse midiendo un delta a partir de la forma plana para cada jaula **216** y, la placa de electrodo **208'** o la placa final de borne **302** para cada uno de los electrodos bipolares. La medición se toma de la pluralidad de las ubicaciones de orificios **x** y **y** a través de cada una de la jaula **216** y las

ubicaciones correspondientes en la placa de electrodo **208'**. Se calcula un promedio para cada una de la pluralidad de electrodos bipolares **102**, tanto para la jaula **216**, como para la placa de electrodo **208'** o la placa final de borne **302**, en cada ubicación. Los datos correspondientes a los promedios calculados se utilizan para determinar los coeficientes **y0**, **a**, **b**, **c**, y **d** para cada una de la jaula 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 sea un espaciado deseado, v.g., alrededor de 10,0 mm, y el delta para la placa de electrodo se extiende hacia arriba desde alrededor de 0 mm y el delta para la jaula se extiende hacia abajo desde alrededor de 10,0 mm. En consecuencia, los coeficientes determinados para cada una de la placa de electrodo y la jaula son los siguientes:

Placa de Electrodo/Placa Final de Borne

$$y0 = -1,5787$$

$$a = 0,8948$$

$$b = 2,4920$$

$$c = -0,1268$$

$$d = -0,9132$$

Jaula

$$y0 = 10,8602$$

$$a = -0,5295$$

$$b = -1,5860$$

$$c = 0,0814$$

$$d = 0,6857$$

[0145] Los nuevos coeficientes introducidos en la ecuación de ajuste de Eq. [1] pueden determinarse restando los coeficientes del ánodo de los coeficientes del cátodo. Por consiguiente, los nuevos coeficientes para introducirse (*for input*) en Eq. [1] son los siguientes:

$$y0 = 12,4389$$

$$a = -1,4243$$

$$b = -4,078$$

$$c = 0,2082$$

$$d = 1,5989$$

[0146] Las ubicaciones de los orificios **x** y **y** tienen que normalizarse por el área de ataque químico antes de la introducción en Eq. [1] para calcular el espaciado de la pluralidad de orificios **227**. Por ejemplo, cada ubicación **x** se divide por la longitud, **X₂**, del compartimiento **218** y cada ubicación **y** se divide por el ancho, **Y₂**, del compartimiento. A partir de entonces, cada ubicación de orificio **x** y **y** normalizada, junto con los nuevos coeficientes determinados

más arriba, se introducen en la Eq. [1] para determinar el espaciado entre los electrodos de ánodo y cátodo en cada ubicación de orificio x y y . La ecuación de ajuste de Eq. [1] es una ecuación paraboloide tridimensional no lineal. En algunas implementaciones, la Eq. [1] se ejecuta usando software SigmaPlotTM licenciado por Systat Software, Inc.

[0147] En algunas implementaciones, el área de cada orificio de la pluralidad de orificios **227** en cada ubicación de orificio x y y puede calcularse en la siguiente forma:

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

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

f es el espaciado entre los electrodos en cada ubicación de orificio calculado utilizando Eq. 1,

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

$S_{nominal_minimum}$ es el espaciado de orificio mínimo nominal.

[0148] En algunos ejemplos, el área de orificio nominal es alrededor de $1,08 \text{ mm}^2$ y el espaciado de orificio mínimo nominal es alrededor de $7,45 \text{ mm}^2$. 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 ataque químico definida por X_2 y Y_2 mientras que se utilizan milímetros para calcular el espaciado entre los electrodos. La Ecuación [2] demuestra que el diámetro del orificio aumenta a medida que crece el espaciado entre los electrodos de ánodo y cátodo. El diámetro medio del orificio calculado en cada ubicación del orificio utilizando la Eq. 2 para cada uno de los electrodos bipolares **102**, **102'** se promedia. Implementaciones incluyen utilizar el diámetro de orificio promedio para la pluralidad de orificios **227** formados en la jaula **216** para cada uno de la pluralidad de los electrodos bipolares **102**, **102'**.

[0149] FIGS. 10 y 11 ilustran datos experimentales del espaciado promedio entre perfiles de forma tridimensional de la placa de electrodo bipolar **208'** y la jaula **216** con respecto al eje x (FIG. 10) y el 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 jaula **216** se doblan a partir de la forma plana cuando se cargan. En el ejemplo mostrado, la jaula y la placa de electrodo se disponen de tal modo que el espaciado entre la jaula y la placa de electrodo de la forma plana es alrededor de 10 mm con respecto al eje x . La placa de electrodo tiene un delta máximo de la forma plana de alrededor de 1,566 mm a lo largo del eje z en el centro directo (v.g., alrededor de 3,5 mm con respecto al eje x) y la jaula tiene un delta máximo de la forma plana de alrededor de 0,565 mm a lo largo del eje x en el centro derecho (v.g., alrededor de 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 alrededor de 7,78 mm.

[0150] ii. Material de Carbón

[0151] El material de carbón **224** está en comunicación eléctrica con la superficie anterior **212**, **212'** de la placa de electrodo bipolar **208**, **208'** y se confina por la jaula **216**, **216'**, el separador **222**, y la superficie anterior **212**, **212'** de la placa de electrodo bipolar. Materiales de carbón apropiados para las celdas electroquímicas de la presente invención pueden comprender cualquier material de carbón que pueda absorber reversiblemente especies de bromo acuoso (v.g., bromo acuoso o bromuro acuoso) (colectivamente **702**) y es sustancialmente químicamente inerte en la presencia del electrolito. En algunas modalidades, el material de carbón comprende negros de carbón u otros carbones de proceso de horno. Materiales de negro de carbón apropiados incluyen, pero no se limitan a, Cabot Vulcan® XC72R, Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD, y otras mezclas negras mates de negros de carbón de proceso de horno conductores. En algunas modalidades, el material de carbón puede contener igualmente otros componentes, incluyendo pero no limitados a, un aglutinante PTFE y agua desionizada. Por ejemplo, el material de carbón tiene un contenido de agua de menos de 50 % en peso (v.g., desde alrededor de 0,01 % en peso a alrededor de 30 % en peso) del material de carbón. En algunas modalidades, el material de carbón comprende PTFE (v.g., desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 5 % en peso del material de carbón).

[0152] En algunas modalidades, el material de carbón se moldea en un tamaño y forma, de modo que el material de carbón pueda anidarse por lo menos parcialmente por la jaula. En algunos ejemplos, el material de carbón puede estar en la forma de uno o más de finos bloques rectangulares. Por ejemplo, el material de carbón se moldea en uno o más finos bloques rectangulares que tienen esquinas redondeadas de modo que las esquinas no perforen el separador cuando se ensambla ensamble de cátodo. En algunas modalidades, el material de carbón puede comprender un solo bloque. En otras modalidades, el material de carbón puede comprender desde uno a cinco, uno a tres, o uno a dos bloques sólidos de negros de carbón.

[0153] iii. Separador

[0154] Separadores **222** útiles en las celdas electroquímicas o paquetes de baterías de la presente invención son capaces de formar una barrera porosa entre por lo menos la superficie reducida del compartimiento de la jaula y el material de carbón. En algunas modalidades, el separador se forma de una tela tejida humectable o no tejida humectable. Y, en algunos ejemplos, la tela tejida 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 carbón a través de los mismos. En otras modalidades, el separador se forma de una tela de carbón incluyendo una tela de

carbón tejida 100% activada Zorflex® FM10 ACC que tiene un área de superficie extremadamente grande (v.g., 1000-2000 m²/g) y/o exhibe una reacción y cinética de adsorción rápidas.

[0155] En algunas modalidades, el separador **222** se interpone entre por lo menos una porción de la jaula y el material de carbón. Y, en otras modalidades, el separador envuelve sustancialmente el material de carbón, de modo que el separador se interpone entre el material de carbón y sustancialmente la totalidad del compartimiento de la jaula, y el separador se interpone entre por lo menos una porción del material de carbón y por lo menos una porción de la placa de electrodo bipolar. Por ejemplo, el separador se interpone entre por lo menos la superficie reducida del compartimiento de la jaula que posee un patrón de orificios (v.g., una pluralidad de orificios **227**) y el material de carbón.

[0156] 2. Ensamble de Borne

[0157] Otro aspecto de la presente invención provee un ensamble de borne para una celda electroquímica bipolar o una batería. Con referencia a FIGS. 12–17, un ensamble de borne **104** de la presente invención comprende un miembro conductor en forma de copa **310** que consta de una pared de borne **312**, una pared lateral **304**, y un reborde **306** que se separa de la pared de borne por la pared lateral. Un borne **308** de la celda electroquímica bipolar o paquete de baterías se conecta para comunicación eléctrica con la pared de borne **312** del miembro conductor en forma de copa **310**. En algunas modalidades, el borne **308** comprende latón (v.g., el borne es una clavija de latón (*brass plug*) que comunica eléctricamente o contacta la pared de borne). En algunas modalidades, una porción de la pared de borne **312** en contacto con el borne **308** comprende cobre. En estas modalidades, la pared de 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 de borne del miembro conductor en forma de copa.

[0158] El ensamble de borne comprende además una placa final de borne **302** que tiene superficies internas y externas **318**, **316** por lo menos sustancialmente coplanares con la pared de borne y unidas al reborde en la superficie externa **316**. La placa final de 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, huecos pasantes, una superficie interior rugosa, o similares. El reborde del miembro en forma de copa se une a la placa final de borne **302** de modo que el reborde quede aproximadamente centrado alrededor de la región electroquímicamente activa **322** de la placa final de 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 final de borne en comunicación química o eléctrica con el electrodo bipolar adyacente durante los ciclos de carga y descarga de la celda electroquímica o paquete de baterías. En estas

modalidades, la región electroquímicamente activa para la placa final de 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 final de borne (v.g., la placa final de cátodo de borne). La región electroquímicamente activa para la placa final 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 zinc al cargar la batería (ensamble de ánodo de borne). En algunas modalidades, por lo menos una porción de la superficie interior (v.g., por lo menos la región químicamente activa) de la placa final de borne del ensamble de ánodo de borne es una superficie rugosa.

[0159] FIG. 14 ofrece una vista superior de la placa final de borne que muestra la región electroquímicamente activa de la placa final de borne que comprende una primera área de superficie **326** encerrada en la elipse con líneas entrecortadas **306** correspondiente a la periferia externa del reborde y una segunda área de superficie restante **324** definida por la periferia externa del reborde **306** y los bordes periféricos de la región electroquímicamente activa **322**. El miembro conductor en forma de copa **310** se suprime por razones de claridad en FIG. 14, de modo que pueda mostrarse la primera área de superficie. En consecuencia, la primera área de superficie está encerrada por el reborde cuando el miembro conductor en forma de copa se une a la superficie externa de la placa final de borne. Las áreas de superficie primera **326** y segunda **324** son sustancialmente iguales.

[0160] En algunas modalidades, el reborde 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 reborde y además el centro de la región electroquímicamente activa. Tal como se emplea aquí, el reborde sustancialmente elíptico se refiere al reborde que tiene una forma sustancialmente rectangular con esquinas con un radio determinado (*radiused*), o curvadas o redondeadas en otra forma. En algunas modalidades, el reborde es sustancialmente rectangular. FIG. 15 ofrece una vista en corte transversal, tomada a lo largo de la línea 15-15 de FIG. 13, que muestra un radio principal R_{MAJ} del reborde que es sustancialmente igual a una primera distancia **D1** que se extiende a lo largo del eje principal desde la periferia externa del reborde a un borde periférico de la región electroquímicamente activa que es paralelo al eje secundario; y FIG. 13 muestra un radio secundario R_{MIN} del reborde que es sustancialmente igual a una segunda distancia **D2** que se extiende a lo largo del eje secundario desde la periferia externa del reborde a un borde periférico de la región electroquímicamente activa que es paralela al eje principal.

[0161] En algunas modalidades, el reborde define un orificio de una región interior **330** definida por superficies interiores de la pared de borne y la pared lateral, y la superficie

externa de la placa final de borne encerrando el orificio de la región interior cuando se une al reborde.

[0162] En algunas modalidades, el reborde está centrado dentro de la región electroquímicamente activa de la placa final. En algunas modalidades, el reborde es sustancialmente circular o sustancialmente elíptico.

[0163] En algunas modalidades, la pared lateral es perpendicular o sustancialmente perpendicular a la pared de borne y el reborde. En otras modalidades, la pared lateral se extiende radialmente hacia afuera desde la pared de borne al reborde.

[0164] En algunas modalidades, el reborde es sustancialmente circular. Por ejemplo, FIG. 16 ofrece una vista superior en perspectiva del ensamble de borne que comprende el miembro conductor en forma de copa que consta de la pared de borne, la pared lateral, y un reborde sustancialmente circular **306'** que se separa de la pared de borne por la pared lateral. En estas modalidades, un radio **R1** del reborde es sustancialmente igual a una distancia **D3** entre bordes periféricos de la región electroquímicamente activa **322** y la periferia externa del reborde.

[0165] Con referencia a FIG. 17, una vista en corte transversal, tomada a lo largo de la línea 17–17 de FIG. 13, muestra el ensamble de borne que comprende el miembro conductor en forma de copa, una placa final de borne, un bastidor opcional **114**, y un electrodo bipolar que es 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 FIGS. 17 y 23, en algunas modalidades, el bastidor **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 final de borne **302** en un lado opuesto al miembro conductor en forma de copa **312**. En algunas de estas modalidades, el segundo lado del bastidor 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 bastidor; y un ensamble de cátodo **202** situado 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 final de borne. En algunas modalidades, la región electroquímicamente activa **322** situada en la superficie interna de la placa final de borne se opone al ensamble de cátodo situado en la superficie anterior 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 FIGS. 3 y 4B, el ensamble de cátodo **202** comprende una jaula **216**, un separador **222**, y un material de carbón **224** situado en la superficie anterior **212**, **212'** de la placa de electrodo bipolar.

[0166] En algunas modalidades, el ensamble de borne es un ensamble de cátodo de borne, en donde el ensamble de cátodo de borne comprende una placa final de borne **302** que tiene una

región electroquímicamente activa, un miembro conductor en forma de copa tal como cualquiera de los miembros en forma de copa descritos aquí, dispuesto en la superficie externa de la placa final de 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 final de borne.

[0167] En algunas modalidades, el ensamble de borne comprende un ensamble de ánodo de borne, en donde el ensamble de ánodo de borne comprende una placa final de borne que tiene una región electroquímicamente activa, un miembro conductor en forma de copa, tal como cualquiera de los miembros en forma de copa descritos aquí, dispuesto en la superficie externa de la placa final de borne y centrado aproximadamente en la región electroquímicamente activa, y en donde el ensamble de ánodo de borne carece de un ensamble de cátodo.

[0168] En algunas modalidades, el reborde del miembro conductor en forma de copa se une a la superficie externa de la placa final de borne mediante soldadura o un adhesivo. En algunos casos, el adhesivo es eléctricamente conductor. Ejemplos de adhesivos apropiados eléctricamente conductores incluyen adhesivos rellenos con grafito (v.g., resina epóxica rellena con grafito, silicona rellena con grafito, elastómero relleno con grafito, o cualquier combinación de los anteriores), adhesivos rellenos con níquel (v.g., resina epóxica rellena con níquel), adhesivos rellenos con plata (v.g., resina epóxica rellena con plata), adhesivos rellenos con cobre (v.g., resina epóxica rellena con cobre), cualquier combinación de los anteriores, o similares.

[0169] En algunas modalidades, el miembro conductor en forma de copa se compone de por lo menos uno de una aleación de cobre, una funda de revestimiento de cobre/titanio, aluminio, y cerámica eléctricamente conductora. Por ejemplo, las superficies interiores de la pared de borne y la pared lateral comprenden cobre. En otros ejemplos, las superficies exteriores de la pared de borne y la pared lateral comprenden por lo menos uno de cobre, titanio, y cerámica eléctricamente conductora.

[0170] En algunas modalidades, por lo menos uno del miembro conductor en forma de copa o la placa final de borne comprende titanio. En algunas modalidades, por lo menos uno del miembro conductor en forma de copa o la placa final de borne comprende un material de titanio recubierto con un material de carburo de titanio.

[0171] En algunas modalidades, el miembro conductor en forma de copa comprende un primer metal y la placa final comprende un segundo metal.

[0172] En algunas modalidades, el reborde comprende una pestaña **328** (FIG. 15) que se extiende radialmente hacia afuera de la pared lateral.

[0173] Con referencia nuevamente a FIG. 15, las propiedades eléctricas de un ensamble de borne ejemplar para una celda electroquímica de haluro de zinc o paquete de baterías durante su operación (v.g., 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 reborde del miembro en forma de copa y la primera superficie de la placa final bipolar. **H** representa el centro de inversión de simetría para el miembro conductor en forma de copa, y **C** representa la superposición de **H** sobre la primera superficie de la placa final 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 final. **F** y **G** identifican uniones donde coinciden la pared de borne **312** y la pared lateral **304**, y **A** y **E** identifican bordes periféricos opuestos de la región electroquímicamente activa **322**.

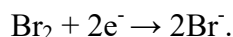
[0174] La carga en **A**, **V_A**, es aproximadamente igual a las cargas en **E**, **V_E**, y **C**, **V_C**. La carga en **D**, **V_D**, es aproximadamente igual a la carga en **B**, **V_B**. La carga en **F**, **V_F**, es aproximadamente igual a la carga en **G**, **V_G**. La diferencia en potencial 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}** son 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}**.

[0175] 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 final.

[0176] 3. Electrolito de Haluro de Zinc

[0177] En las celdas electroquímicas y paquetes 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 final de borne, el ensamble de cátodo, la superficie anterior del electrodo bipolar y, si están presentes, las superficies interiores del bastidor. En estas modalidades, aniones de bromuro en la superficie de la jaula del ensamble de cátodo, que está expuesta al electrolito, se oxidan a bromo cuando la celda electroquímica o paquete de batería se está cargando. Por el contrario, durante la descarga, el bromo se reduce a aniones de bromuro. La

conversión entre bromo y aniones de bromuro **232** en o cerca de la jaula del ensamble de cátodo puede expresarse en la siguiente forma:



[0178] La presente invención proporciona un electrolito acuoso que es útil en celdas electroquímicas o paquetes de baterías de haluro de zinc recargables, fluidas o no fluidas (es decir, estáticas). En estas celdas o paquetes de baterías, bromuro de zinc, cloruro de zinc, o cualquier combinación de los dos, presentes en el electrolito, actúan como el material electroquímicamente activo.

[0179] Un aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para uso en una celda electroquímica de bromuro de zinc secundaria que comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KBr ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KCl ; y uno o más agentes de amonio cuaternario, en donde el electrolito comprende desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario.

[0180] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 4 % en peso a alrededor de 12 % en peso (v.g., desde alrededor de 6 % en peso a alrededor de 10 % en peso) de bromuro de potasio (KBr). En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 8 % en peso a alrededor de 12 % en peso de bromuro de potasio (KBr).

[0181] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 4 % en peso a alrededor de 12 % en peso (v.g., desde alrededor de 6 % en peso a alrededor de 10 % en peso) de cloruro de potasio (KCl). En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 8 % en peso a alrededor de 14 % en peso de cloruro de potasio (KCl). En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 11 % en peso a alrededor de 14 % en peso de cloruro de potasio (KCl).

[0182] En algunas modalidades, el electrolito comprende además desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso (v.g., desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 7,5 % en peso) de una glima. En algunos ejemplos, la glima comprende monoglima, diglima, triglima, tetraglima, pentaglima, hexaglima, o cualquier combinación de los anteriores. Por ejemplo, la glima comprende tetraglima. En otros ejemplos, el electrolito comprende desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 5 % en peso de tetraglima.

[0183] En algunas modalidades, el electrolito comprende además desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 4 % en peso (v.g., desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 1 % en peso) de un éter. En algunas modalidades, el éter es un éter corona, DME-PEG, dimetil éter, o cualquier combinación de los anteriores. En una modalidad adicional, el éter es un éter corona.

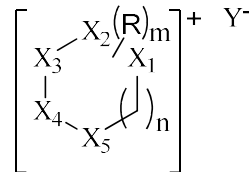
[0184] En algunas modalidades, el electrolito comprende además desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 2,5 % en peso (v.g., desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 2,25 % en peso) de DME-PEG o dimetil éter. En algunos ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (v.g., un número de peso molecular promedio M_n) de desde alrededor de 350 amu a alrededor de 3000 amu. En otros ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio de desde alrededor de 1200 amu a alrededor de 3000 amu. Y, en algunos ejemplos, el electrolito comprende además desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de DME-PEG, en donde el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (v.g., un número de peso molecular promedio M_n) de desde alrededor de 1500 amu a alrededor de 2500 amu (v.g., alrededor de 2000 amu).

[0185] En algunas modalidades, el éter es un éter corona. Por ejemplo, el éter corona es 18-corona-6. Por ejemplo, el éter corona es 15-corona-5. Por ejemplo, el éter corona es 12-corona-4.

[0186] En algunas modalidades, el electrolito comprende además desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 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 anteriores. Y en algunos ejemplos, el electrolito comprende además desde alrededor de 0,25 % en peso a alrededor de 0,75 % en peso de *terc*-butanol.

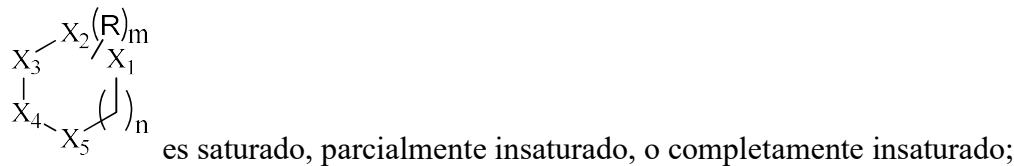
[0187] En algunas modalidades, el electrolito comprende además desde alrededor de 0,25 % en peso a alrededor de 5 % en peso (v.g., desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 4 % en peso) de un glicol C_{1-10} . En algunos ejemplos, el electrolito comprende además desde alrededor de 0,25 % en peso a alrededor de 5 % en peso (v.g., desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 4 % en peso) de un etilén glicol sustituido o un propilén glicol sustituido. En algunos ejemplos, el glicol comprende etilén glicol, propilén glicol, 1,3-butilén glicol, 1,4-butilén glicol, neopentil glicol, hexalén glicol, o cualquier combinación de los anteriores. Y, en algunos ejemplos, el electrolito comprende además desde alrededor de 0,25 % en peso a alrededor de 2,5 % en peso de neopentil glicol.

[0188] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario es una sal de Fórmula I



Fórmula I

en donde



X₁, X₂, X₃, X₄, y X₅ se seleccionan cada uno independientemente de carbono, oxígeno, y nitrógeno, con la condición de que por lo menos uno de X₁, X₂, X₃, X₄, y X₅ es nitrógeno;

cada R es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heterocicloalquilo, o heteroarilo, en donde cada R es independientemente y opcionalmente sustituido 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 opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q₃;

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

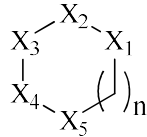
cada Q₃ es independientemente halo, oxo, CN, NO₂, CF₃, OCF₃, OH, -S(O)_z(alquil C₁₋₆), -N(alquil C₁₋₆)₂, -COO(alquil C₁₋₆), -C(O) (alquil C₁₋₆), -O(alquil C₁₋₆), o un alquil C₁₋₆ opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados de halo, oxo, -CN, -NO₂, -CF₃, -OCF₃, -OH, -SH, -S(O)_zH, -NH₂,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

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

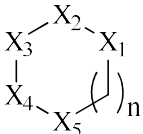
n es 0, 1, o 2; y

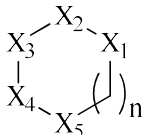
Y es un anión.

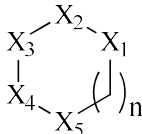
[0189] Independientemente, uno o dos de X₁, X₂, X₃, X₄, y X₅ son nitrógeno, y el resto son carbono. En una modalidad adicional, uno de X₁, X₂, X₃, X₄, y X₅ es nitrógeno, y el resto son carbono. En otra modalidad adicional, dos de X₁, X₂, X₃, X₄, y X₅ son nitrógeno, y el resto son

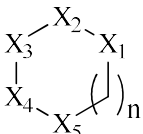


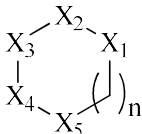
se selecciona de piridina, pirimidina, pirazina, piperazina, piperidina, morfolina, 1,3-oxazinano, 1,2-oxazinano, pirrolidina, pirrol, pirazol, imidazol, oxazol, isoxazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3,4-oxatriazol, 1,2,3,5-oxatriazol, 1,2,4,5-oxatriazol, y tetrazol.

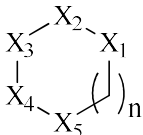
[0190] En una modalidad,  se selecciona de piridina, pirimidina, pirazina, piperazina, piperidina, morfolina, 1,3-oxazinano, y 1,2-oxazinano. En una modalidad,

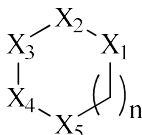
 se selecciona de piridina, pirimidina, y pirazina. En una modalidad adicional,

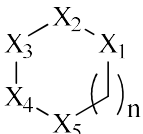
 es piridina.

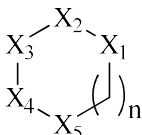
[0191] En una modalidad,  se selecciona de piperidina, morfolina,

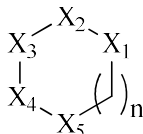
1,3-oxazinano, y 1,2-oxazinano. En una modalidad adicional,  se selecciona de

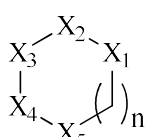
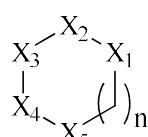
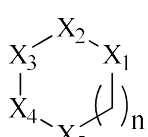
piperidina y morfolina. En una modalidad,  es piperidina. En una modalidad,

 es morfolina.

[0192] 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.

[0193] En una modalidad, n es 1. En otra modalidad, n es 0.

[0194] En una modalidad, cada R es independientemente alquilo o cicloalquilo, en donde cada R es independientemente y opcionalmente sustituido 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 opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q₃. En otra modalidad, cada R es independientemente alquilo o cicloalquilo, en donde cada R es independientemente y opcionalmente sustituido 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 es alquilo, el cual es independientemente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO₂, -OQ₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂, o -C(O)N(Q₂)₂. En todavía una modalidad adicional, cada R es alquilo, el cual es independientemente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO₂, -N(Q₂)₂, o -C(O)N(Q₂)₂. En todavía una modalidad adicional, cada R es alquilo, el cual es independientemente y opcionalmente sustituido con halo o heterocicloalquilo.

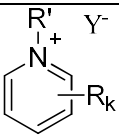
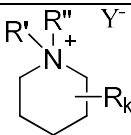
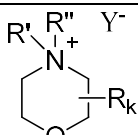
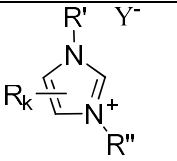
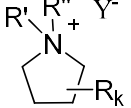
[0195] En otra modalidad, cada R es alquilo, el cual es sustituido con heterocicloalquilo. En una modalidad adicional, R es alquilo, el cual es sustituido con pirrolidina. En una modalidad adicional, R es propilo, el cual es sustituido con heterocicloalquilo. En una modalidad adicional, R es propilo, el cual es sustituido con pirrolidina.

[0196] En una modalidad, cada R es un alquilo no sustituido. 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 una modalidad, R se selecciona de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, y cetilo. En una modalidad, R es metilo. En una modalidad, R es etilo. En una modalidad, R es propilo. En una modalidad, R es butilo. En una modalidad, R es pentilo. En una modalidad, R es hexilo. En una modalidad, R es heptilo. En una modalidad, R es octilo. En una modalidad, R es dodecilo. En una modalidad, R es nonilo. En una modalidad, R es decilo. En una modalidad, R es dodecilo. En una modalidad, R es cetilo.

[0197] En una modalidad, Y es un anión seleccionado de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, arseniato, fosfato, arsenita, fosfato de hidrógeno, dihidrógeno fosfato, 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.

[0198] 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 independientemente y opcionalmente sustituido 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 opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q₃;

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

cada Q₃ es independientemente halo, oxo, CN, NO₂, CF₃, OCF₃, OH, -S(O)_z(alquil C₁₋₆), -N(alquil C₁₋₆)₂, -COO(alquil C₁₋₆), -C(O) (alquil C₁₋₆), -O(alquil C₁₋₆), o un alquil C₁₋₆ opcionalmente sustituido 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.

[0199] En algunas modalidades de las Fórmulas Ia-Ie, cada R, R', y R" es independientemente alquilo o cicloalquilo, en donde cada R, R', y R" es independientemente y opcionalmente sustituido 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 opcionalmente sustituido 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 independientemente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquil, -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 independientemente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO₂, -OQ₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂, o -C(O)N(Q₂)₂. En todavía una modalidad adicional, cada R, R', y R" es independientemente alquilo, el cual es independientemente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO₂, -N(Q₂)₂, o -C(O)N(Q₂)₂.

[0200] En una modalidad, cada R, R', y R" es independientemente un alquilo no sustituido. 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 una modalidad, cada R, R', y R" se selecciona independientemente de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, y cetilo.

[0201] En algunas modalidades de las Fórmulas Ia-Ie, Y se selecciona de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, arseniato, fosfato, arsenita, fosfato de hidrógeno, dihidrógeno fosfato, 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.

[0202] 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.

[0203] 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.

[0204] En una modalidad, la sal de la Fórmula Ia se selecciona de bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-4-metilpiridinio, y bromuro de 1-hexilpiridinio.

[0205] En algunas modalidades de la Fórmula Ib, cada R, R', y R" se selecciona independientemente de metilo y propilo.

[0206] En una modalidad, la sal de la Fórmula Ib es bromuro de 1-metil-1-propilpiperidinio.

[0207] 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.

[0208] 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.

[0209] 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.

[0210] 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.

[0211] 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 opcionalmente sustituido 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.

[0212] 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.

[0213] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden un

agente que tiene la fórmula química $\begin{matrix} R_2 & R_1 & + \\ & N & \\ R_3 & R_4 & \end{matrix} Y^-$, en donde R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo, y Y es un anión como se define aquí. En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden haluros de amonio (v.g., NH_4Br , NH_4Cl , o cualquier combinación de los anteriores); haluros de tetraalquilamonio (v.g., bromuro de tetrametilamonio, cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, combinaciones de los anteriores, o similares); haluros de amonio heterocíclico (v.g., haluro N-metil-N-etilpirrolidinio, haluro de N-etil-N-metilpirrolidinio, combinaciones de los anteriores, o similares); o cualquier combinación de los anteriores. 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-hetilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-petilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-petilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-butilpirrolidinio, dibromuro de trimetilen-bis(N-metilpirrolidinio), bromuro de N-butil-N-petilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-propilpirrolidinio, bromuro de N-propil-N-petilpirrolidinio, y cualquier combinación de los anteriores. En algunos ejemplos, el electrolito comprende desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 5 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario. En algunos ejemplos, el electrolito comprende desde alrededor de 3 % en peso a alrededor de 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 desde alrededor de 0,25 % en peso a alrededor 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 anteriores. Por ejemplo, el electrolito comprende desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 5 % en peso de bromuro de tetraetilamonio.

[0214] 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.

[0215] 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.

[0216] 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-metil piridinio, o bromuro de 1-butil-1-metil pirrolidinio. Por ejemplo, el electrolito comprende desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 5 % en peso (v.g., desde alrededor de 1,5 % en peso a alrededor de 4 % en peso) de bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metil piridinio, bromuro de 1-etil-1-metilmorfolinio, o bromuro de 1-butil-1-metil pirrolidinio.

[0217] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB). Por ejemplo, el electrolito comprende desde alrededor de 0.01 % en peso a alrededor de 1 % en peso (v.g., desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 0,5 % en peso) de bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB).

[0218] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio, o cualquier combinación de los anteriores. Por ejemplo, el electrolito comprende desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 6 % en peso (v.g., desde alrededor de 1,5 % en peso a alrededor de 5 % en peso) de bromuro de tetraetilamonio. Por ejemplo, el electrolito comprende desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 5 % en peso (v.g., desde alrededor de 1,5 % en peso a alrededor de 3,5 % en peso) de bromuro de trimetilpropilamonio.

[0219] 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.

[0220] 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 anteriores. Por ejemplo, el electrolito comprende menos de 1 % en peso de Sn e In.

[0221] En algunas modalidades, el electrolito comprende además desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 50 % en peso de agua. En algunas modalidades, el electrolito comprende además desde alrededor de 35 % en peso a alrededor de 45 % en peso de agua. En algunos ejemplos, el agua se desmineraliza hasta que su resistencia es mayor que alrededor de 8 $M\Omega \cdot cm$ (v.g., alrededor de 10 $M\Omega \cdot cm$ o más o mayor que alrededor de 10 $M\Omega \cdot cm$).

[0222] En algunas modalidades, el electrolito comprende además suficiente HBr para impartir al electrolito un pH de desde alrededor de 2 a alrededor de 4 (desde alrededor de 2,5 a alrededor de 3,5).

[0223] En algunas modalidades, el electrolito comprende además desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 2 % en peso (v.g., desde alrededor de 0,3 % en peso a alrededor de 1 % en peso) de ácido acético. En modalidades alternativas, el electrolito comprende desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 2 % en peso de ácido acético, acetato de sodio, acetato de potasio, o cualquier combinación de los anteriores.

[0224] En algunas modalidades, el electrolito comprende además desde alrededor de 2 % en peso a alrededor de 8 % en peso (v.g., desde alrededor de 3 % en peso a alrededor de 5 % en peso) de monohidrato de ácido cítrico. En algunas modalidades, el electrolito comprende además desde alrededor de 2 % en peso a alrededor de 8 % en peso (v.g., desde alrededor de 3 % en peso a alrededor de 5 % en peso) de monohidrato de citrato dihidrogenado de potasio.

[0225] En algunas modalidades, el electrolito comprende además desde alrededor de 2 % en peso a alrededor de 8 % en peso (v.g., desde alrededor de 3 % en peso a alrededor de 5 % en peso) de ácido oxálico. En algunas modalidades, el electrolito comprende además desde alrededor de 2 % en peso a alrededor de 8 % en peso (v.g., desde alrededor de 3 % en peso a alrededor de 5 % en peso) de ácido oxálico.

[0226] 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.

[0227] Otro aspecto de la presente invención provee un electrolito para uso en una celda electroquímica de haluro de zinc secundaria, que comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 , ZnCl_2 , o cualquier combinación de los anteriores; desde alrededor de 4 % en peso a alrededor de 12 % en peso de KBr; desde alrededor de 4 % en peso a alrededor de 12 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de una glima; y desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 5 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario.

[0228] Otro aspecto de la presente invención provee un electrolito para uso en una celda electroquímica de haluro de zinc secundaria, que comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 4 % en peso a alrededor de 12 % en peso de KBr; desde alrededor de 4 % en peso a alrededor de 12 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de una glima; y desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 5 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario.

[0229] Otro aspecto de la presente invención provee un electrolito para uso en una celda electroquímica de haluro de zinc secundaria, que comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 y desde alrededor de 0,01 % en peso a alrededor de 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 anteriores.

[0230] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KBr; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 2 % en peso de ácido acético; y desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 4 % en peso de un éter corona.

[0231] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KBr; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 2 % en peso de ácido acético;

desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 4 % en peso de un éter corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de tetraetilamonio.

[0232] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KBr; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 2 % en peso de ácido acético; desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 4 % en peso de un éter corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de trimetilpropilamonio.

[0233] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KBr; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 2 % en peso de ácido acético; desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 4 % en peso de un éter corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden 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.

[0234] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KBr; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 2 % en peso de ácido acético; desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 4 % en peso de un éter corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden 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.

[0235] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KBr; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 2 % en peso de ácido acético; desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 4 % en peso de un éter corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de trietilpropilamonio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, y bromuro de cetiltriethylamonio.

[0236] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KBr; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 2 % en peso de ácido acético; desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 4 % en peso de un éter corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de tetraetilamonio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, y bromuro de cetiltriethylamonio.

[0237] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KBr; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 2 % en peso de ácido acético; desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 4 % en peso de un éter corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de tetraetilamonio, bromuro de 1-etil-1-metilmorfolinio, y bromuro de cetiltriethylamonio.

[0238] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KBr; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 2 % en peso de ácido acético; desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 4 % en peso de un éter corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio, y bromuro de cetiltriethylamonio.

[0239] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KBr; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de tetraetilamonio, bromuro de metiletilpiridinio, y bromuro de cetiltriethylamonio.

[0240] En algunas modalidades, el electrolito comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KBr; desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 15 % en peso de KCl; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario; en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio, y bromuro de cetiltriethylamonio.

[0241] *Métodos de Preparar un Electrolito*

[0242] Otro aspecto de la presente invención provee un método de preparar un electrolito para una celda electroquímica de haluro de zinc secundaria, 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 desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 4 % en peso a alrededor de 12 % en peso de KBr ; desde alrededor de 4 % en peso a alrededor de 12 % en peso de KCl ; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; y desde alrededor de 25 % en peso a alrededor de 45 % en peso de agua.

[0243] Alternativamente, la mezcla comprende desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso de ZnBr_2 ; desde alrededor de 8 % en peso a alrededor de 12 % en peso de KBr ; desde alrededor de 8 % en peso a alrededor de 14 % en peso de KCl ; desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; y desde alrededor de 25 % en peso a alrededor de 45 % en peso de agua.

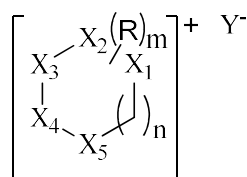
[0244] En algunas implementaciones, la mezcla comprende desde alrededor de 32 % en peso a alrededor de 36 % en peso de ZnBr_2 .

[0245] En algunas implementaciones, la mezcla comprende desde alrededor de 4 % en peso a alrededor de 12 % en peso (v.g., desde alrededor de 6 % en peso a alrededor de 10 % en peso) de bromuro de potasio (KBr). En algunas implementaciones, la mezcla comprende desde alrededor de 8 % en peso a alrededor de 12 % en peso de bromuro de potasio (KBr).

[0246] En algunas implementaciones, la mezcla comprende desde alrededor de 4 % en peso a alrededor de 12 % en peso (v.g., desde alrededor de 6 % en peso a alrededor de 10 % en peso) de cloruro de potasio (KCl). En algunas implementaciones, la mezcla comprende desde alrededor de 8 % en peso a alrededor de 14 % en peso de cloruro de potasio (KCl). En algunas implementaciones, la mezcla comprende desde alrededor de 11 % en peso a alrededor de 14 % en peso de cloruro de potasio (KCl).

[0247] En algunas implementaciones, la mezcla comprende desde alrededor de 27 % en peso a alrededor de 43 % en peso (v.g., desde alrededor de 30 % en peso a alrededor de 40 % en peso o desde alrededor de 35 % en peso a alrededor de 41 % en peso) de agua.

[0248] En algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario son una sal de la Fórmula I



Fórmula I

tal como se describe aquí.

[0249] 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 (v.g., NH_4Br , NH_4Cl , o cualquier combinación de los anteriores); un haluro de tetra-alquilamonio (v.g., bromuro de tetrametilamonio, cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, combinaciones de los anteriores o similares); haluros de amonio heterocíclicos (v.g., haluro de N-metil-N-etilpirrolidinio, haluro de N-etil-N-metilpirrolidinio, combinaciones de los anteriores, o similares); o cualquier combinación de los anteriores. En otras 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 anteriores. En algunos ejemplos, la mezcla comprende desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 5 % en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario. Y, en algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio. En otros ejemplos, la mezcla comprende desde alrededor de 0,25 % en peso a alrededor de 1,25 % en peso de bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio. Y, en algunos ejemplos, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio, o cualquier combinación de los anteriores. Por ejemplo, el electrolito comprende desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 5 % en peso de bromuro de tetraetilamonio.

[0250] 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 bromo amonio (*ammonium bromine complexing agent*), un agente acomplejante de bromo imidazolio, un agente acomplejante de bromo pirrolidinio, un agente acomplejante de bromo piridinio, un agente acomplejante de bromo fosfonio, y un agente acomplejante de bromo morfolinio.

[0251] En algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden 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 comprenden bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metil piridinio, o bromuro de 1-butil-1-metil pirrolidinio. Por ejemplo, el electrolito comprende desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 4 % en peso (v.g., desde alrededor de 1,5 % en peso a alrededor de 3 % en peso) de bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metil piridinio, o bromuro de 1-butil-1-metil-pirrolidinio.

[0252] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB). Por ejemplo, el electrolito comprende desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 1 % en peso (v.g., desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 0,5 % en peso) de bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB).

[0253] En algunas modalidades, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio, o cualquier combinación de los anteriores. Por ejemplo, el electrolito comprende desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 5 % en peso (v.g., desde alrededor de 1,5 % en peso a alrededor de 3,5 % en peso) de bromuro de tetraetilamonio. Por ejemplo, el electrolito comprende desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 5 % en peso (v.g., desde alrededor de 1,5 % en peso a alrededor de 3,5 % en peso) de bromuro de trimetilpropilamonio.

[0254] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar una glima con ZnBr_2 y otros ingredientes (v.g., KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, y agua), en donde la mezcla comprende desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 10 % en peso (v.g., desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 7,5 % en peso) de una glima. En algunos ejemplos, la glima comprende monoglima, diglima, triglima, tetraglima, o cualquier combinación de los anteriores. Por ejemplo, la glima comprende tetraglima. En otros ejemplos, la mezcla comprende desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 5 % en peso de tetraglima.

[0255] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar DME-PEG con ZnBr_2 y otros ingredientes (v.g., KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, y/o glima) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 2,5 % en peso (v.g., desde alrededor de 1 % en peso a alrededor de 2,25 % en peso) de mPEG. En algunos ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (v.g., un número de peso molecular promedio M_n) de desde alrededor de 350 amu a alrededor de 3000 amu. En otros ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (v.g., un número de peso molecular promedio M_n) de desde alrededor de 1200 amu a alrededor de 3000 amu. Y, en algunos ejemplos, la mezcla comprende además desde alrededor de 5 % en peso a alrededor de 10 % en peso de DME-PEG, en donde el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (v.g., un número de peso molecular promedio M_n) de desde alrededor de 1500 amu a alrededor de 2500 amu (v.g., alrededor de 2000 amu).

[0256] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar un éter corona con ZnBr_2 y otros ingredientes (v.g., KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc.) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende desde alrededor de 0,05 % en peso a alrededor de 4 % en peso del éter corona. En algunos ejemplos el éter corona es 18-corona-6 o 15-corona-5. En algunos ejemplos la mezcla comprende desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 1 % en peso del éter corona.

[0257] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar un alcohol que es sustancialmente miscible en agua con ZnBr_2 y otros ingredientes (v.g., KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, glima, y/o DME-PEG) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 1,0 % en peso del alcohol. Por ejemplo, el alcohol comprende un alcohol C_{1-4} . En otros ejemplos, el alcohol comprende metanol, etanol, 1-propanol, iso-propanol, 1-butanol, sec-butanol, iso-butanol, *terc*-butanol, o cualquier combinación de los anteriores. Y en algunos ejemplos, la mezcla comprende además desde alrededor de 0,25 % en peso a alrededor de 0,75 % en peso de *terc*-butanol.

[0258] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar un glicol C_{1-10} con ZnBr_2 y otros ingredientes (v.g., KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, glima, DME-PEG, y/o alcohol) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende desde alrededor de 0,25 % en peso a alrededor de 5 % en peso (v.g., desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 4 % en peso) del glicol C_{1-10} . En algunos ejemplos, el glicol comprende etilén glicol, propilén glicol, 1,3-butilén glicol, 1,4-butilén glicol, neopentil glicol, hexalén glicol, o cualquier combinación de los anteriores. Y, en algunos ejemplos, la mezcla comprende además desde alrededor de 0,25 % en peso a alrededor de 2,5 % en peso de neopentil glicol.

[0259] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente 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

(v.g., KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, glima, DME-PEG, alcohol, y/o glicol C₁₋₁₀), en donde la mezcla comprende menos de 1 % en peso del uno o más aditivos seleccionados de Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn, o Fe. Por ejemplo, la mezcla comprende menos de 1 % en peso de Sn e In.

[0260] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente agregar una cantidad suficiente de HBr a la mezcla para impartir a la mezcla un pH de desde alrededor de 2 a alrededor de 4 (desde alrededor de 2,5 a alrededor de 3,5).

[0261] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar ácido acético con ZnBr₂ y otros ingredientes (v.g., KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc.) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 2 % en peso (v.g., desde alrededor de 0,3 % en peso a alrededor de 1 % en peso) de ácido acético.

[0262] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar monohidrato de ácido cítrico con ZnBr₂ y otros ingredientes (v.g., KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc.) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende desde alrededor de 2 % en peso a alrededor de 8 % en peso (v.g., desde alrededor de 3 % en peso a alrededor de 5 % en peso) de monohidrato de ácido cítrico.

[0263] Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar monohidrato de citrato dihidrogenado de potasio con ZnBr₂ y otros ingredientes (v.g., KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc.) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende desde alrededor de 2 % en peso a alrededor de 8 % en peso (v.g., desde alrededor de 3 % en peso a alrededor de 5 % en peso) de monohidrato de citrato dihidrogenado de potasio.

[0264] En algunas implementaciones, el ZnBr₂, KBr, KCl, agua, y uno o más agentes de amonio cuaternario se mezclan a una temperatura de desde alrededor de 15 °C a alrededor de 30 °C (v.g., temperatura ambiente).

[0265] En algunas implementaciones, el ZnBr₂, KBr, KCl; agua, y uno o más agentes de amonio cuaternario se mezclan bajo agitación (v.g., la mezcla se agita).

[0266] En algunas implementaciones, las mezclas descritas aquí se filtran opcionalmente. En algunas implementaciones, las mezclas descritas aquí se filtran. En algunas implementaciones, las mezclas descritas aquí no se mezclan.

[0267] B. Paquetes de Baterías

[0268] Con referencia a FIGS. 18-20, otro aspecto de la presente invención provee un paquete 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 cualesquiera modalidades descritas aquí.

[0269] 1. Bastidores

[0270] En algunas modalidades, el paquete de baterías o celda electroquímica de la presente invención comprende un bastidor **114** que se interpone entre dos electrodos bipolares adyacentes o se interpone entre un electrodo bipolar y un ensamble de borne (v.g., un ensamble de ánodo de borne o un ensamble de cátodo de borne).

[0271] En una modalidad, ilustrada en FIG. 23, el bastidor 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 final de borne o una superficie posterior de una placa de electrodo bipolar adyacente sin interferencia u obstrucción del bastidor. Por consiguiente, la región interior abierta es por lo menos tan grande como el área electroquímicamente activa de una placa final de borne y por lo menos tan grande como una superficie reducida de un compartimiento de una jaula de un ensamble de cátodo. En algunas modalidades, el bastidor se configura de tal manera que la región interior abierta está centrada aproximadamente alrededor del centro de una región electroquímicamente activa de una placa final de borne alojada por el bastidor 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 bastidor define la superficie externa de un paquete de baterías o celda electroquímica.

[0272] En algunas modalidades, el bastidor incluye un primer lado **614** que se opone a, y retiene, la primera placa de electrodo bipolar o la placa final de borne y un segundo lado **616** dispuesto en un lado opuesto del bastidor que el primer lado que se opone a, y retiene, una segunda placa de electrodo bipolar. Las placas de electrodo primera y segunda y las placas finales de borne pueden configurarse para tener sustancialmente la misma forma y tamaño.

[0273] En algunas modalidades, cada lado del bastidor 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 final de borne retenida por el bastidor. Y, en algunas modalidades, cada ranura de sellado se configura para recibir un sello **116** (FIG. 21) (v.g., un anillo en O o empaquetadura) 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 final y el bastidor cuando la celda electroquímica o paquete de baterías se ensambla para proporcionar una interfase de sellamiento (*a sealing interface*) entre la placa de electrodo o la placa final y el bastidor. Los sellos cooperan para contener el electrolito entre

las placas de electrodo opuestas y un bastidor, o entre una placa de electrodo, una placa final y un bastidor.

[0274] En algunas modalidades, el bastidor tiene una o más rejillas retenedoras (*retaining fences*) **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 rejillas retenedoras pueden extenderse en la región interior desde el borde de periferia interna. En algunos ejemplos, las rejillas retenedoras operan para contactar una superficie de la jaula sustancialmente plana (v.g., el compartimiento de la jaula) que sobresale alejándose de la superficie anterior de una placa de electrodo en una dirección hacia el bastidor. La rejilla retenedora puede reducir o impedir la flexión (*bending*) y deformación de la jaula de la forma plana (*from flat*) durante la carga del módulo de baterías. Las rejillas retenedoras pueden incluir orificios o muescas (*cutouts*) para reducir el peso total del bastidor.

[0275] Cada bastidor puede formarse de fibras de polipropileno retardante a la llama. Cada bastidor puede recibir dos placas de electrodo adyacentes o una placa de electrodo y una placa final de borne. Y, una de las placas de electrodo puede incluir una superficie unida a un ensamble de cátodo que tiene un material de carbón y un separador montados en una configuración estratificada y una jaula que encierra el material de carbón y el separador. Cada bastidor puede albergar igualmente una solución de electrolito acuoso (v.g., electrolito de haluro de zinc o electrolito de bromuro de zinc). Como se ilustra en FIG. 19, un bastidor 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 paquete de baterías. En algunas modalidades, la válvula de alivio de presión incluye un soporte moldeado (*molded carrier*) configurado para extenderse a través del bastidor y una sombrilla de alivio de presión.

[0276] 2. Placas de Compresión

[0277] En algunas modalidades, la celda electroquímica o paquete de baterías comprende un par de placas de compresión **105**, **105a**, **105b** localizadas en los extremos de la celda electroquímica o paquete 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 bastidor adyacente. FIG. 22 muestra la superficie exterior de la placa de compresión asociada con el borne de ánodo positivo (+) de la celda electroquímica o paquete de batería y la superficie interior de la placa de compresión asociada con el cátodo negativo (-) de la celda electroquímica o paquete 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.

[0278] 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 huecos pasantes formados a través de las placas de compresión que operan para recibir uno o más tornillos de bastidor o barras de amarre **120**. Por ejemplo, una primera fila de cuatro (4) huecos pasantes puede espaciarse (v.g., espaciarse uniformemente) a lo largo del borde superior de cada placa de compresión y una segunda fila de cuatro (4) huecos pasantes puede espaciarse (v.g., espaciarse uniformemente) a lo largo del borde inferior de cada placa de compresión.

[0279] 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 bastidores de borne adyacentes. Más aún, las muescas pueden disipar el calor que genera la celda electroquímica o paquete 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 (*wiring harness*) para el módulo de baterías ensamblado. Y, en algunas modalidades, cada superficie interior de la placa de compresión tiene una o más muescas.

[0280] 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 bastidor adyacente. En algunas modalidades, la superficie interior de cada placa de compresión define asimismo un área embutida que tiene un tamaño y una forma configurados para recibir por lo menos una porción de un miembro conductor en forma de copa unido a, y sobresaliente de, la placa final de borne asociada con la correspondiente placa de compresión adyacente. En algunas modalidades, una abertura (*aperture*) puede extenderse a través de las superficies interior y exterior de la placa final de la placa de compresión en lugar del área embutida para exponer por lo menos una porción de un miembro conductor en forma de copa y el borne.

[0281] En algunas modalidades de celdas electroquímicas o paquetes de baterías de la presente invención, cada bastidor y cada par de placas de compresión tienen huecos 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 (v.g., tuercas **108** y/o arandelas **106**, **110**) para ensamblar una celda electroquímica o paquete de baterías sustancialmente sellados.

[0282] En algunas modalidades, cada bastidor, cada placa de compresión, cada placa final de borne, y cada placa de electrodo bipolar tiene uno o más huecos pasantes correspondientes que

operan para alinear los componentes, de modo que el borne, el miembro conductor en forma de copa, el ensamble de cátodo, y la región electroquímicamente activa comparten el mismo centro aproximado cuando pasadores **112** se insertan a través de ellos.

[0283] En algunas modalidades, el paquete de baterías comprende un primer electrodo bipolar, un segundo electrodo bipolar, y un bastidor **114**, en donde el bastidor se interpone entre el primer electrodo bipolar, el bastidor tiene un primer lado y un segundo lado, el primer electrodo bipolar tiene una primera placa de electrodo, y el segundo electrodo bipolar tiene una segunda placa bipolar; y en donde el primer lado del bastidor se configura para recibir por lo menos una porción de un lado frontal de la primera placa de electrodo, y el segundo lado del bastidor se configura para recibir por lo menos una porción de un lado posterior de la segunda placa de electrodo.

[0284] Con referencia a FIGS. 19 y 20, otro aspecto de la presente invención provee un paquete de baterías bipolares que define un eje longitudinal **L**, la batería bipolar **1000** comprendiendo un par de ensambles de borne **104** en extremos proximal y distal correspondientes de la batería, cada ensamble de borne comprendiendo un miembro conductor en forma de copa **310** que consta de una pared de borne **312**, una pared lateral **304**, y un reborde **306** separado de la pared de borne por la pared lateral; y una placa final de borne **302** que tiene superficies interna y externa **316**, **318** coplanares con la pared de borne y que se unen al reborde correspondiente en la superficie externa, la unión permitiendo un flujo de corriente uniforme bi-direccional a través del miembro en forma de copa entre un borne correspondiente **308** y la placa final cuando la correspondiente pared de 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 FIGS. 12-17. En algunas modalidades, el paquete 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 bastidor **114** que alberga componentes de la celda.

[0285] FIG. 20 ofrece una vista explotada del paquete de baterías de FIG. 19. En algunas modalidades, cada paquete 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 finales **302**, cada placa de compresión comprendiendo un orificio **502a**, **502b** configurado para recibir el borne correspondiente **308**. En algunas de estas modalidades, por lo menos una porción de la pared de borne del miembro conductor en forma de copa queda expuesta a través del orificio de la placa de compresión. En otras modalidades, la pared de borne y por lo menos una porción de

la pared lateral quedan expuesta a través del orificio de las placas de compresión. FIG. 7 ilustra las placas de compresión que tienen sus correspondientes orificios formados a través de ellas. En otras modalidades, puede disponerse un área embutida en la superficie interior de cada placa de compresión que se configura para recibir el miembro en forma de copa correspondiente. En estas modalidades, un orificio de borne puede formarse a través del área embutida de cada placa de compresión para exponer el borne. En algunas modalidades, 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.

[0286] 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 bastidores intermedios entre sí a lo largo del eje longitudinal **L** (FIG. 19) cuando se ensambla el paquete de baterías.

[0287] En algunas modalidades, una región electroquímicamente activa de cada placa final de borne correspondiente comprende una primera área de superficie encerrada por el reborde correspondiente y una segunda área de superficie restante por fuera de una periferia externa del reborde correspondiente, las áreas de superficie primera y segunda siendo sustancialmente iguales.

[0288] En algunas modalidades, cada pared de borne se proyecta alejada de la superficie externa de la correspondiente placa final de borne.

[0289] En algunas modalidades, una de las paredes de borne se proyecta alejada de la superficie externa de la correspondiente placa final de borne en una dirección proximal a lo largo del eje longitudinal y la otra pared de borne se proyecta alejada de la superficie externa de la correspondiente placa final de borne en una dirección distal opuesta a lo largo del eje longitudinal.

[0290] En algunas modalidades, las paredes de borne de los miembros conductores en forma de copa quedan expuestas a las correspondientes de los extremos proximal y distal del conjunto de celdas electroquímicas.

[0291] En algunas modalidades, uno de los ensambles de borne en el paquete de baterías o celdas electroquímicas comprende además un ensamble de cátodo **202** dispuesto en una superficie interna de la correspondiente placa final de borne en un lado opuesto al correspondiente miembro conductor en forma de copa, el ensamble de cátodo interpuesto entre la superficie interna de la placa final y una superficie posterior de una placa de electrodo bipolar adyacente.

[0292] En algunas modalidades, cada reborde está centrado dentro de la región electroquímicamente activa de la correspondiente placa final de borne.

[0293] En algunas modalidades, cada reborde de los miembros conductores en forma de copa se une a la superficie externa de la correspondiente placa final de borne mediante soldadura o un adhesivo. En algunos casos, el adhesivo es eléctricamente conductor.

[0294] En algunas modalidades, por lo menos uno de los miembros conductores en forma de copa comprende una funda de revestimiento de cobre/titanio.

[0295] En algunas modalidades, las superficies interiores de por lo menos uno de los miembros conductores en forma de copa comprende cobre. En otras modalidades, las superficies exteriores de por lo menos uno de los miembros conductores en forma de copa comprende titanio.

[0296] En algunas modalidades, cada borne correspondiente contacta una localización central de la correspondiente pared de borne.

[0297] En algunas modalidades, el reborde comprende una pestaña que se extiende radialmente hacia afuera de la pared lateral.

[0298] III. EJEMPLOS

[0299] Ejemplo 1A – Formulaciones de Electrolito

[0300] Los ingredientes usados en las formulaciones de electrolito descritas a continuación fueron grado reactivo.

[0301] Tabla 1: Ingredientes para los electrolitos

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
Neopentil glicol	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
Alcohol <i>terc</i> -butílico	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
Sn (SnCl ₂ ·2H ₂ O)	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
In (5% v/v en ácido nítrico diluido – 10.050 µg/ml)	Inorganic Ventures, Christiansburg, VA
Ácido acético (glacial)	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
Éter 18-Corona-6	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
Éter 15-Corona-5	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO

Ingrediente	Fuente
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
Monohidrato de citrato dihidrogenado de potasio	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
Monohidrato de ácido cítrico	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
Bromuro de tetraetilfosfonio (99%≤)	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO

[0302] Los electrolitos de la presente invención se formularon en la siguiente forma:

[0303] Tabla 2: Formulación del electrolito n.º 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

[0304] El electrolito n.º 1-1 generó una mezcla turbia que no se filtró.

[0305] El electrolito n.º 1-2 se formula con los mismos ingredientes en las mismas cantidades, pero este electrolito se filtró antes de los ensayos.

[0306] Tabla 3: Formulación del electrolito n.º 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
Total:	244,12	100,00

[0307] Tabla 4: Formulación del electrolito n.º 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

[0308] La formulación del electrolito de ensayo n.º 3 se preparó como una mezcla filtrada y no filtrada.

[0309] Tabla 5: Formulación del electrolito n.º 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

[0310] Tabla 6: Formulación del electrolito n.º 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

[0311] Tabla 7: Formulación del electrolito n.º 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

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
Bromuro de trimetilpropilamonio	6,1	2,50
18-Corona-6	0,55	0,23
Citrato dihidrogenado de potasio	10	4,10
Total:	243,72	100,00

[0312] Tabla 8: Formulación del electrolito n.º 1-8.

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

[0313] Tabla 9: Formulación del electrolito n.º 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

[0314] Tabla 10: Formulación del electrolito n.º 1-10.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	85	34,70

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

[0315] Tabla 11: Formulación del electrolito n.º 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
Citrato dihidrogenado de potasio	10	4,10
Total:	243,92	100,00

[0316] Tabla 12: Formulación del electrolito n.º 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

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

[0317] Tabla 13: Formulación del electrolito n.º 1-13.

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

[0318] Tabla 14: Formulación del electrolito n.º 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

[0319] Tabla 15: Formulación del electrolito n.º 1-15.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	85	35,29
Agua	95	39,44
KBr	21	8,72

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
KCl	20	8,30
Ácido acético	1,11	0,46
Bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio	4,96	2,06
Bromuro de trimetilpropilamonio	6,1	2,53
18-Corona-6	1,1	0,46
Bromuro de cetiltrimetilamonio	0,2	0,08
Bromuro de tetraetilamonio	6,1	2,53
15-Corona-5	0,29	0,12
Total:	240,86	100,00

[0320] Tabla 16: Formulación del electrolito n.º 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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0106
Total:	~240,86	~100,00

[0321] Tabla 17: Formulación del electrolito n.º 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

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
Bromuro de tetraetilamonio	12,2	4,89
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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0104
Total:	~249,46	~100,00

[0322] Tabla 18: Formulación del electrolito n.º 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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0104
Total:	~250,01	~100,00

[0323] Tabla 19: Formulación del electrolito n.º 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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0107
Total:	~244,01	~100,00

[0324] Tabla 20: Formulación del electrolito n.º 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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0109
Total:	~239,09	~100,00

[0325] Tabla 21: Formulación del electrolito n.º 1-21.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	67,5	28,70
Agua	95	40,39
ZnCl ₂	10,6	4,51

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0011
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0111
Total:	~235,21	~100,00

[0326] Tabla 22: Formulación del electrolito n.º 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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0009
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0094
Total:	~275,71	~100,00

[0327] Tabla 23: Formulación del electrolito n.º 1-23.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	85	32,92

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0101
Total:	~258,17	~100,00

[0328] Tabla 24: Formulación del electrolito n.º 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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0105
Total:	~247,11	~100,00

[0329] Tabla 25: Formulación del electrolito n.º 1-25.

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
ZnBr ₂	85	34,40
Agua	95	38,44
KBr	21	8,50

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0105
Total:	~247,11	~100,00

[0330] Tabla 26: Formulación del electrolito n.º 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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0105
Total:	~247,11	~100,00

[0331] Tabla 27: Formulación del electrolito n.º 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

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0106
Total:	~244,91	~100,00

[0332] Tabla 28: Formulación del electrolito n.º1-28.

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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0011
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0111
Total:	~233,71	~100,00

[0333] Tabla 29: Formulación del electrolito n.º 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

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
18-Corona-6	0,55	0,23
Bromuro de cetiltrimetilamonio	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0106
Total:	~244,30	~100,00

[0334] Tabla 30: Formulación del electrolito n.º1-30.

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 (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico(de la solución)	~0,026	~0,0106
Total:	~245,12	~100,00

[0335] Tabla 31: Formulación del electrolito n.º1-31.

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

Ingrediente	Cantidad (g)	% en peso
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (en solución de ácido nítrico)	~0,0025	~0,0010
Ácido nítrico (de la solución)	~0,026	~0,0106
Total:	~244,91	~100,00

[0336] En este Ejemplo 1, electrolitos que contenían varios agentes de amonio cuaternario de la invención se ensayaron para evaluar el efecto de los agentes de amonio cuaternario sobre la energía (*power*) y la estabilidad de una celda electroquímica de bromuro de zinc. FIG. 32 ilustra intervalos 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. Son deseables electrolitos estables, es decir, electrolitos que exhiben una pequeña variación en el pH luego de la exposición a Br₂ a 60 °C durante siete días. Electrolitos con una cinética Br₂ más rápida, es decir, que tienen una energía máxima a la corriente limitante de Tafel para reducción de Br resultarán en celdas con una energía más alta y son igualmente deseables.

[0337] Experimento de Estabilidad del pH

[0338] 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.

[0339] En la formulaciones que anteceden, el ZnBr₂, 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 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 alrededor de 3.

[0340] 200 gramos de electrolito se pusieron en una botella color ámbar. Se utilizaron botellas de color ámbar 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.

[0341] Se tomó entonces el pH del electrolito enriquecido con bromo luego de agitar la botella. A continuación, 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 una estufa 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 la estufa. 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.

[0342] Experimento de Energía

[0343] Cada uno de los electrolitos enriquecidos con bromo se agregó a un matraz de base redonda de 3 cuellos. Un electrodo de trabajo de carbón 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 saturado de calomelanos se agregó al tercer cuello del matraz. Todos los electrodos se sumergieron en el electrolito enriquecido en el matraz. Se condujo un experimento de voltametría de barrido lineal (LSV - *linear sweep voltammetry*) donde el potencial se barrió desde 1,3V a 0,4V vs. el electrodo saturado de calomelanos. El voltaje se barrió a una velocidad de 1 mV/s. La corriente resultante para oxidación de Br⁻ y reducción de Br₂ se midió como una función del voltaje.

[0344] La energía máxima alcanzada durante la reducción de Br₂ se calculó multiplicando la corriente limitante para la reducción de Br₂ por el voltaje máximo logrado con la corriente limitante. La energía máxima para la reducción de Br₂ se logró usualmente alrededor de 0,4V vs. el electrodo saturado de calomelanos.

[0345] Los resultados de los experimentos de estabilidad y los experimentos de energía se establecen en FIGS. 32-34.

[0346] **Ejemplo 1B – Celdas Electroquímicas que Incluyen Formulaciones de Electrolito del Ejemplo 1A.**

[0347] Con referencia a FIGS. 35-38, electrolitos seleccionados, formulados como se describe en el Ejemplo 1A, más arriba, se agregaron a celdas electroquímicas de ensayo 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 usadas en este ejemplo se formaron como se ilustra en FIG. 1. Cada una de las celdas de ensayo incluía un separador de tela de carbón Calgon Carbon Zorflex ACC FM-10 que se cortó en rectángulos (ancho ~ 5,31 cm, longitud ~ 12,076 cm) usando un dado normalizado de acero recubierto en ZrN de la misma forma. El material de carbón se formuló con 20 kg de

dispersión PTFE (60 % en peso) (dispersión PTFE DuPont DISP30), 10 kg de negros de carbón Cabot PBX52, 1 kg de fibras de carbón (3mm), 10 kg de negros de carbón 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, espesor ~3,7mm) y se secó en un horno para eliminar la humedad y moldear los bloques de material de carbón. Tres de estos bloques se agregaron a la jaula en la celda de ensayo. La placa de electrodo y la placa de borne se moldearon de metal 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 jaula se troqueló para tener una región de superficie reducida del compartimiento (longitud ~5,187 cm, ancho ~11,952 cm), y el ancho de la jaula 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 compartimiento de ~0,157 cm. Se grabó químicamente con ácido un patrón de orificios modulados en la región de superficie reducida del compartimiento de la jaula en donde el centro de los orificios adyacentes a lo largo de una fila se espaciaron en alrededor de 0,065 cm en la dirección x y cada otra fila se espació en alrededor de 0,152 cm en la dirección y. La jaula se cargó con el separador y 3 bloques de material de carbón 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 ~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 jaula. Sobre una superficie de la placa de electrodo bipolar, opuesta al ensamble de cátodo, se soldó con láser un miembro conductor en forma de copa, de modo que el centro del miembro en forma de copa se alineara aproximadamente o se centrara con el centro de la superficie reducida de la jaula. En consecuencia, este componente sirvió como un ensamble de cátodo de borne y electrodo bipolar para la celda de ensayo. El ensamble de ánodo de borne se formó análogamente de una placa final de borne que tenía dimensiones sustancialmente idénticas a las de la placa de electrodo bipolar con un miembro en forma de copa elíptica que se soldó con láser a la superficie externa de las placas finales del ánodo de borne, de manera que el centro del miembro en forma de copa fuera aproximadamente colineal con el centro del miembro en forma de copa del ensamble de cátodo de borne. Miembros conductores en forma de copa se formaron de material troquelado de carburo de titanio. La celda de ensayo se ensambló finalmente con la interposición de un bastidor único de polietileno de alta densidad que tenía

un anillo de sellamiento asentado allí entre el ensamble de ánodo de borne y el ensamble de cátodo de borne y que comprimía los componentes entre dos placas de compresión opuestas de aluminio 6061-T6. Se construyeron celdas de ensayo secas y se cargaron a capacidad con los electrolitos seleccionados descritos más arriba. Para estos experimentos, se utilizó un electrolito de control n.º 1, como se describe en Ejemplo 2, en la celda electroquímica de control.

[0348] Durante los ciclos de la celda, las celdas se cargaron a una capacidad de 750 mAh y se descargaron a 20 mA/cm². Los resultados de estos experimentos se indican en FIGS. 35-38.

[0349] Ejemplo 2 – Electrolito n.º 2-1.

[0350] Experimentos con Celda Bipolar Estática (No Fluida):

[0351] Las siguientes formulaciones de electrolito se ensayaron en paquetes de baterías, ilustrados en FIGS. 18-20.

[0352] Cada uno de los 28 electrodos bipolares de los paquetes de baterías incluía un separador de tela de carbón Calgon Carbon Zorflex ACC FM-10 que se cortó en rectángulos (ancho ~ 5,31 cm, longitud ~ 12,076 cm) usando un dado normalizado de acero revestido en ZrN de la misma forma. El material de carbón se formula con 20 kg de dispersión PTFE (60 % en peso) (dispersión PTFE DuPont DISP30), 10 kg de negros de carbón Cabot PBX52, 1 kg de fibras de carbón (3mm), 10 kg de negros de carbón 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, espesor ~3,7mm) y se secaron en horno para eliminar la humedad para moldear los bloques de material de carbón. Tres de estos bloques se agregaron a la jaula en la celda de ensayo. La placa de electrodo bipolar se moldeó de material de titanio que estaba recubierto con TiC (disponible en el comercio de Titanium Metals Corporation, Exton, PA) y se moldearon en placas que tenían esquinas biseladas a 45° (longitud ~13,5 cm, ancho ~8,375 cm, espesor ~0,005 cm). La jaula se troqueló para tener una región de superficie reducida del compartimiento (longitud ~5,187 cm, ancho ~11,952 cm), y el ancho de la jaula 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 compartimiento de ~0,157 cm. Se grabó químicamente con ácido un patrón de orificios modulados en la región de superficie reducida del compartimiento de la jaula en donde el centro de los orificios adyacentes a lo largo de una fila se espaciaron en alrededor de 0,065 cm en la dirección x y cada otra fila se espació en alrededor de 0,152 cm en la dirección y. La jaula se cargó con el separador y 3 bloques de material de carbón 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 ~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 jaula.

[0353] El ensamble de cátodo de borne se formó soldando con láser un miembro conductor en forma de copa sobre un electrodo bipolar, como se describe más arriba, en el lado opuesto al ensamble de cátodo, de manera que el centro del miembro en forma de copa se alineara o se centrara aproximadamente con el centro de la superficie reducida del ensamble de cátodo. El ensamble de ánodo de borne se formó análogamente de una placa final de borne que tenía dimensiones sustancialmente idénticas a las de la placa de electrodo bipolar con un miembro de forma de copa elíptica que se soldó con láser a la superficie externa de la placa final de ánodo de borne, de manera que el centro del miembro en forma de copa fuera aproximadamente colineal con el centro del miembro en forma de copa del ensamble de cátodo de borne. Miembros conductores en forma de copa se formaron de material troquelado de carburo de titanio. Una porción de la superficie interna de la placa final de ánodo de borne correspondiente con la superficie reducida del ensamble de cátodo opuesto del ensamble de cátodo de borne se erosionó con chorro de arena para proporcionar una superficie rugosa. Los paquetes de baterías de ensayo se ensamblaron con la interposición de un bastidor de polietileno de alta densidad entre 1) la placa final de borne de cátodo y un electrodo bipolar, 2.) cada uno de los electrodos bipolares, y 3), la placa final de ánodo de borne y un electrodo bipolar, que requirieron un total de 30 bastidores. Cada uno de los 30 bastidores tenía 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 bastidores contra componentes adyacentes usando barras de amarre y elementos de sujeción como se ilustra en FIGS. 18-20. Los paquetes de baterías secas se construyeron y cargaron a capacidad con los electrolitos descritos a continuación.

[0354] Electrolito de Control n.º 1:

[0355] La formulación para el electrolito de control n.º 1 se basó en una fórmula descrita en la Patente de los Estados Unidos n.º 4,482,614. El electrolito de control n.º 1 se formuló en la siguiente forma:

[0356] Tabla 32: Formulación para el electrolito de control n.º 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

Ingrediente	Cantidad	% en peso
Total:	1000 g	100

[0357] Electrolito de control n.º 2:

[0358] La formulación para el electrolito de control n.º 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 zinc/bromine redox flow batteries: Improvement in current efficiency and system stability, Journal of Power Sources 275 (2015) 294-297. El electrolito de control n.º 2 se formuló en la siguiente forma:

[0359] Tabla 33: Formulación para electrolito de control n.º 2.

Ingrediente	Cantidad	% en peso
ZnBr ₂	507 g	50,7
ZnCl ₂	68 g	6.8
Bromuro de N-metil-N-etil pirrolidinio	155 g	15,5
Agua des.	270 g	27
Total:	1000 g	100

[0360] Formulación del Electrolito 2-1:

[0361] Un electrolito de la presente invención se formuló en la siguiente forma:

[0362] Tabla 34: Formulación del electrolito de ensayo n.º 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
Neopentil glicol	16,2 g
Alcohol <i>terc</i> -butílico	4,1 g
Agua des.	385 g
SnCl ₂ ·2H ₂ O	10 ppm
In	10 ppm

[0363] El pH para este electrolito se ajustó a 3 con HBr concentrado.

[0364] Para estos ensayos, cada electrolito se cargó en dos paquetes de ensayo para proporcionar datos de ensayo en duplicado (es decir, $n = 2$). Cada uno de los paquetes de ensayo 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.

[0365] Resultados:

[0366] Con referencia a FIGS. 28, 29A, y 29B, el gráfico de la energía del paquete de baterías (Wh) como una función del número de ciclos de carga demuestra que los paquetes de ensayo que usaban el electrolito de ensayo 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 los paquetes de ensayo 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.

[0367] Ejemplo 3: Patrón de Orificios de la Jaula

[0368] Control Negativo – Se formaron dos celdas de ensayo secas como se describe en Ejemplo 1B, excepto que la jaula en estas dos celdas poseían una serie no modulada de orificios en el compartimiento de la jaula. Las celdas de ensayo secas se cargaron a capacidad con el electrolito de control no. 1.

[0369] Celdas de Ensayo – Se formaron tres celdas de ensayo secas como se describe en Ejemplo 1B, que incluían el patrón de orificios modulado en la superficie reducida del compartimiento d de la jaula. Las celdas de ensayo secas se cargaron a capacidad (*were loaded to capacity*) con electrolito de control n.º 1 y se les aplicó carga (*charged*).

[0370] Con referencia a FIGS. 30A-31C, después de cargarlas, las celdas de ensayo se desarmaron y se evaluó la deposición de zinc (*zinc plating*) sobre las superficies anódicas de las celdas. FIGS. 30A y 30B muestran la deposición de zinc en las celdas de ensayo de control negativo mientras FIGS. 31A-31C muestran la deposición de zinc en las celdas de ensayo. FIGS. 30A-31C ilustran la deposición de zinc mejorada que se observó para las celdas de ensayo formadas de jaulas que tenían patrones de orificios modulados en sus respectivos compartimientos. Como se muestra en FIGS. 30A y 30B, el metal de zinc se deposita en un patrón irregular cuando la correspondiente jaula tiene una serie no modulada de orificios. Por el contrario y como se muestra en FIGS. 31A, 31B, y 31C, el metal de zinc se deposita en un patrón más regular y completo cuando la correspondiente jaula tiene una serie modulada de orificios.

[0371] Ejemplo 4: Rendimiento de los Paquetes de Baterías

[0372] Con referencia a FIGS. 24, 25A, 25B, 26, 27A, y 27B, paquetes de baterías, como se describe en Ejemplo 2, se sometieron a ciclos de carga/descarga para evaluar las propiedades del rendimiento de los paquetes de baterías. Los datos de estos experimentos se grafican en las figuras referenciadas en este Ejemplo 3.

OTRAS MODALIDADES

[0373] Debe ser evidente que lo anterior se refiere únicamente a las modalidades preferidas de la presente invención y que pueden introducirse numerosos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y el ámbito de invención, como se define por las siguientes reivindicaciones y sus equivalentes.

COLO 23488-841-2-9

ID.487279