

## ELECTROLITO PARA CELDA ELECTROQUÍMICA RECARGABLE

## REFERENCIA CRUZADA CON SOLICITUDES RELACIONADAS

**[0001]** La presente solicitud PCT reivindica el veneficio de la solicitud provisional estadounidense número 62/060.273, presentada el 6 de octubre de 2014; 62/170,200, presentado por medio del internet 3.2015; y 62/173.415, el 10 de junio 2015. Cada uno de estos documentos se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

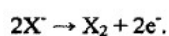
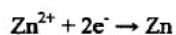
## CAMPO TÉCNICO

**[0002]** La presente invención hace referencia a electrolitos que son útiles en celdas electroquímicas recargables con haluro de zinc (p ej., el acumulador recargable). Más específicamente, la presente invención hace referencia a electrolitos acuosos que electrolizan de manera reversible el haluro de zinc en acumuladores electroquímicos o en baterías.

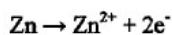
## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

**[0003]** Las baterías de haluro de zinc se desarrollaron como dispositivos para almacenar energía eléctrica. Las baterías de haluro de zinc (p. ej., las baterías de zinc-bromuro) empleaban electrodos bipolares dispuestos de forma estática, es decir, Una solución acuosa de bromuro de zinc no fluyente. El proceso de carga y descarga de la corriente eléctrica en una batería de haluro de zinc normalmente se alcanza a través de una reacción de parejas redox como  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$  y  $\text{X}^-/\text{X}_2$  en un electrolito de haluro de zinc, donde X es un halógeno (p. ej., Cl, Br, o I).

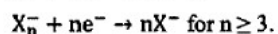
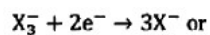
**[0004]** La siguientes reacciones químicas ocurren cuando se carga la batería con corriente eléctrica:



Por el contrario, las siguientes reacciones químicas ocurren cuando la batería descarga corriente eléctrica:



Por otra parte, en algunas baterías también se pueden producir reacciones de polihaluros. Algunos de estos ejemplos se describen a continuación:



**[0005]** Las reacciones de polihaluros representadas anteriormente pueden incluir reacciones entre halógenos similares,

p. ej.  $\text{Br}_3^-$ , y reacciones entre halógenos no similares, p. ej., halógenos mixtos tal como el  $\text{Br}_2\text{Cl}^-$ .

**[0006]** Estos acumuladores recargables de haluro de zinc se configuraban normalmente en una pila de celdas en donde cada electrodo se dispone en un electrolito acuoso de sal de zinc. Sin embargo, el rendimiento de estos acumuladores recargables fue altamente ineficiente debido a reacciones secundarias de las clases disueltas en el electrolito acuoso. Por ejemplo: en una solución existe el bromuro elemental en equilibrio con iones bromuro para formar iones polibromuro, **Br<sub>m</sub>**, en donde  $m = 3, 5, \text{ or } 7$ . El bromuro elemental también posee una presión de vapor aumentada que promueve presión peligrosa en las baterías. Además, cuando las sales acuosas de haluro de zinc son ionizadas, varios iones de zinc pueden existir como varios iones complejos y pares de iones, lo que promueve la formación de dendritas de zinc y una incidencia elevada de autodescarga en las baterías. Para mejorar la durabilidad de los electrolitos en las baterías se agregaron agentes secuestrantes de halógeno (p. ej., agentes de amonio cuaternario); sin embargo, estos agentes secuestrantes tenían una solubilidad reducida y reducían la estabilidad del electrolito sobre numerosos ciclos de carga.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

**[0007]** La presente invención proporciona un electrolito acuoso para uso en acumuladores recargables de haluro de zinc que posee estabilidad y durabilidad mejoradas y mejora el rendimiento de la batería de haluro de zinc. En un aspecto, el electrolito comprende de aproximadamente 25% en peso a aproximadamente 70% en peso del  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso del agua; y uno o más agentes de amonio cuaternario, donde el electrolito comprende de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario.

**[0008]** En algunas realizaciones el electrolito comprende además de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente

15% en peso del  $\text{KBr}$ ; y de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 20% en peso del  $\text{KCl}$ .

**[0009]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 27% en peso a aproximadamente 40% en peso

de  $\text{ZnBr}_2$ . Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 28% en peso a aproximadamente 37% en peso del

$\text{ZnBr}_2$ .

**[0010]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 7,5% en peso

de  $\text{ZnCl}_2$ .

**[0011]** y en algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente

45% en peso del agua. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 41% en peso

de agua.

**[0012]** En realizaciones alternativas el electrolito comprende de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente

10% en peso del KBr. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 7,3% en peso a aproximadamente 9,2% en peso de KBr

**[0013]** y en algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 7% en peso a aproximadamente 17% en peso del KCl.

**[0014]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso de una glima. Y, en algunas realizaciones, la glima comprende monoglima, diglima, triglima, tetraglima, pentaglima, hexaglima, o cualquier combinación de las mismas. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 4% en peso de tetraglima.

**[0015]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 2,5% en peso de un éter seleccionado del DME-PEG o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el electrolito comprende DME-PEG y el DME-PEG un peso molecular promedio de aproximadamente 350 uma a aproximadamente 3000 uma. En otros ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 1200 uma a aproximadamente 3000 uma. Y, en algunas realizaciones el DME-PEG es DME-PEG 2000, DME-PEG 1000, o una combinación de los mismos. En otros casos, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 2% en peso DME-PEG 2000. Y, en otros casos, el electrolito comprende de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 0,75% en peso DME-PEG 1000. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 2% en peso DME-PEG 2000 y de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 0,75% en peso DME-PEG 1000.

**[0016]** En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 1,0% en peso de un alcohol en donde el alcohol es sustancialmente miscible en agua. Por ejemplo, el alcohol comprende un alcohol C1-4. En otros ejemplos, el alcohol comprende metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, sec-butanol, isobutanol, terbutanol, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 0,75% en peso de terbutanol.

**[0017]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 5% en peso de un C<sub>1</sub>-10 glicol. En algunos ejemplos, el glicol comprende etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, neopentilglicol, hexalenglicol, o cualquier otra

combinación de los mismos. Y, en algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 2,5% en peso de neopentilglicol.

**[0018]** En algunas realizaciones, el electrolito además de aproximadamente 0,05 en peso a aproximadamente 20% en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario. Y, en algunos ejemplos, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden un agente de amonio cuaternario seleccionado del grupo que consiste en cloruro de amonio, bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de N-metil-N-etilmorfolonio, bromuro de N-metil-N-etilmorfolonio (MEMBr), bromuro de 1-etil-1-metilmorfolonio, bromuro de N-metil-N-butilmorfolonio, 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 1-metil-1-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 trimetileno-bis(N-metilpirrolidinio), bromuro de N-butil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-propilpirrolidinio, bromuro de N-propil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de 1-etil-4-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de cetiltrimetilamonio, y cualquier combinación de los mismos. En algunos ejemplos, los agentes de amonio cuaternario incluyen al menos uno de bromuro de 1-etil-4-metilpiridinio o bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio. En algunos casos, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden un agente de amonio cuaternario seleccionado del grupo que consiste en cloruro de amonio, bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de N-metil-N-etilmorfolonio (MEMBr), bromuro de 1-etil-1-metilmorfolonio, bromuro de N-metil-N-etilpirrolidinio, bromuro de 1-metil-1-butilpirrolidinio, bromuro de 1-etil-4-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de cetiltrimetilamonio, y cualquier combinación de los mismos.

**[0019]** En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende aproximadamente 3,5% en peso a aproximadamente 4,5% en peso de bromuro de 1-etil-4-metilpiridinio por el peso del electrolito. En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 7% en peso de bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio por el peso del electrolito. En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 2,5% en peso de bromuro de 1-metil-1-butilpirrolidinio por el peso del electrolito. En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 2,5% en peso de bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio por el peso del electrolito. En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 5% en peso de bromuro de 1-metil-1-etilmorfolonio por el peso del electrolito. En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 1,5% en peso de bromuro de N-metil-N-etilmorfolonio (MEMBr) por el peso del electrolito. En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende aproximadamente 14,5% en peso a aproximadamente 16,5% en peso de bromuro de N-metil-N-etilpirrolidinio por el peso del electrolito. En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 3% en peso del bromuro de trimetilpropilamonio

por el peso del electrolito. En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% en peso de bromuro de tetraetilamonio por el peso del electrolito. En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 0,2% en peso de bromuro de cetiltrimetilamonio por el peso del electrolito.

**[0020]** Y, en otras realizaciones, el electrolito comprende menos del 1% en peso de uno o más aditivos seleccionados de Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn, o Fe por el peso del electrolito. Por ejemplo, el uno o más aditivos se seleccionan de aproximadamente ,0008 en peso a aproximadamente ,0012 en peso de  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , de aproximadamente 0,0008 en peso a aproximadamente 0,0012 en peso de In y las combinaciones de las mismas.

**[0021]** En algunas realizaciones, el electrolito que comprende un ácido, o la base conjugada de un ácido, seleccionado entre ácido acético, ácido nítrico y ácido cítrico. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 0,6% en peso de ácido acético por el peso del electrolito. En otro ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 0,12% en peso a aproximadamente 0,08% en peso de ácido nítrico por el peso del electrolito. Y, en algunos ejemplos, el electrolito comprende de aproximadamente 3,5% en peso a aproximadamente 4,5% en peso del ácido cítrico por el peso del electrolito. En ejemplos alternativos, el electrolito comprende de aproximadamente 3,5% en peso a aproximadamente 4,5% en peso del citrato dihidrogenado de potasio por el peso del electrolito.

**[0022]** En otras realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 0,75% en peso de un éter de corona (por ejemplo, 18 corona 6, 15 corona 5, o cualquier combinación de las mismas) por el peso del electrolito. En algunos casos, el electrolito comprende de aproximadamente 0,15% en peso a aproximadamente 0,5% en peso de 18-corona-6 por el peso del electrolito. En otros casos, el electrolito comprende de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 0,2% en peso de 15-corona-5 por el peso del electrolito.

**[0023]** Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una celda electroquímica con haluro de zinc secundaria que comprende de aproximadamente 27% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$  por el peso del electrolito; de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 41% en peso de agua; de aproximadamente 7,3% en peso a aproximadamente 9,2% en peso de KBr; de aproximadamente 7% en peso a aproximadamente 17% en peso de KCl; de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 0,6% en peso de ácido acético; y de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% de bromuro de tetraetilamonio, en donde estos porcentajes de peso son por el peso del electrolito.

**[0024]** Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una celda electroquímica con haluro de zinc secundaria que comprende de aproximadamente 27% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$  por el peso del electrolito. y de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 10% en peso de bromuro de 1-etil-4-metilpiridinio o aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 7% en peso de bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio.

**[0025]** Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una celda electroquímica con haluro de zinc secundaria que comprende de aproximadamente 27% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$  por el peso del electrolito. y de 5 ppm a

aproximadamente 15 ppm de In, Sn, o ambos. En algunas realizaciones, el electrolito además comprende bromuro de 1-etil-4-metilpiridinio.

**[0026]** En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 0,2% en peso de bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB) por el peso del electrolito.

**[0027]** En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 3,5% en peso a aproximadamente 4,5% en peso del ácido cítrico por el peso del electrolito.

**[0028]** En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 3,5% en peso a aproximadamente 4,5% en peso del citrato dihidrogenado de potasio por el peso del electrolito.

**[0029]** Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una celda electroquímica con haluro de zinc secundaria que comprende de aproximadamente 27% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$  por el peso del electrolito; de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 41% en peso de agua; de aproximadamente 7,3% en peso a aproximadamente 9,2% en peso de KBr; de aproximadamente 7% en peso a aproximadamente 17% en peso de KCl; de aproximadamente 0,15% en peso a aproximadamente 0,5% en peso de 18-corona-6; y de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 0,2% de bromuro de cetiltrimetilamonio, en donde los porcentajes de peso son por el peso del electrolito.

**[0030]** En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% en peso de bromuro de tetraetilamonio por el peso del electrolito.

**[0031]** En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 0,6% en peso ácido acético por el peso del electrolito.

**[0032]** En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 2% en peso DME-PEG 2000. En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 0,75% en peso DME-PEG 1000. En otras realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 2% en peso DME-PEG 2000 y de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 0,75% en peso DME-PEG 1000.

**[0033]** Otro aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar un electrolito para su uso en una celda electroquímica con haluro de zinc secundaria que comprende mezclar  $\text{ZnBr}_2$ , KBr, KCl y uno o más agentes de amonio cuaternario en condiciones acuosas para generar una mezcla y agitar la mezcla hasta la los sólidos se hayan disuelto o se encuentren distribuidos homogéneamente en toda la mezcla en donde la mezcla comprende de aproximadamente 27% en peso a aproximadamente 40% de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 7,3% en peso a aproximadamente 9,2% en peso de KBr; de aproximadamente 7% en peso a aproximadamente 17% en peso de KCl; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 20% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; y de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 41% en peso de agua.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

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

**[0035]** La fig. 1 muestra una vista esquemática de una celda electroquímica de acuerdo con una realización de la presente invención.

**[0036]** Las figs. 2A y 2B son las vistas frontal y lateral respectivamente de un electrodo bipolar de acuerdo con una realización de la presente invención.

**[0037]** La fig. 3 muestra una vista esquemática de un electrodo bipolar de acuerdo con una realización de la presente invención.

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

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

**[0040]** La fig. 5 muestra una vista de la superficie trasera de una placa de electrodo que tiene un área arenada (sandblasted) de acuerdo con una realización de la presente invención.

**[0041]** Las figs. 6A y 6B muestran una vista frontal y lateral respectivamente de una canastilla de cátodo según una realización de la presente invención.

**[0042]** Las figs. 7A y 7B muestran una vista frontal de una canastilla de cátodo y una vista ampliada de un material para la canastilla de cátodo el cual tiene agujeros respectivamente de acuerdo con una realización de la presente invención.

**[0043]** La fig. 8 muestra una vista en sección transversal de una parte de una celda electroquímica que incluye una interfaz entre una superficie frontal de una placa de electrodo bipolar (incluyendo el montaje de cátodo montado sobre ella) y la superficie posterior de una segunda placa de electrodo o una superficie interna de una placa extrema del borne según una realización de la presente invención.

**[0044]** La fig. 9 muestra una vista perspectiva frontal, lateral y superior de un material de carbono para su uso como cátodo según una realización de la presente invención.

**[0045]** La fig. 10 ilustra datos experimentales de espaciado entre los perfiles de forma tridimensionales de una placa de electrodo bipolar y una canastilla de cátodo con respecto al eje Z y al eje X de acuerdo con una realización de la presente invención.

**[0046]** La fig. 11 ilustra datos experimentales de espaciado entre los perfiles de forma tridimensionales de una placa de electrodo bipolar y un cátodo con respecto al eje Z y al eje Y de acuerdo con una realización de la presente invención.

**[0047]** La fig. 12A muestra una vista perspectiva de un ensamblaje de borne de acuerdo con una realización de la presente invención.

**[0048]** La fig. 13 muestra una vista perspectiva desde arriba de un ensamblaje de borne para una batería bipolar que comprende una placa extrema del borne y un miembro conductor en forma

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

**[0049]** La fig. 14 muestra una vista superior de la placa extrema del ensamblaje de borne de la figura 13 que tiene un región electroquímicamente activa que comprende una primera área de superficie cerrada por el borde del miembro conductor en forma de copa y una segunda superficie restante definida por una periferia externa del borde y los bordes periféricos de la región electroquímicamente activa de acuerdo con una realización de la presente invención.

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

**[0051]** La fig. 16 es una vista perspectiva desde arriba del ensamblaje de borne de la figura 13 que muestra la placa extrema bipolar y el miembro conductor en forma de copa que comprende un borde sustancialmente circular de acuerdo con una realización de la presente invención.

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

**[0053]** La fig. 18 es una vista lateral de una pila de baterías que comprende un borne de cátodo y un borne de ánodo con electrodos bipolares y miembros del marco entre placas de compresión de acuerdo con una realización de la presente invención.

**[0054]** La fig. 19 es una vista perspectiva desde arriba de una pila de baterías que comprende un par de ensamblajes de bornees en los correspondientes extremos próximo y distante del módulo de batería de acuerdo con una realización de la presente invención.

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

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

**[0057]** La fig. 22 muestra una vista perspectiva desde arriba de las placas de compresión para el borne de cátodo y el borne de ánodo de la pila de baterías de la figura 18 de acuerdo con una realización de la presente invención.

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

**[0059]** La fig. 24 muestra un comportamiento representativo de una pila de baterías de acuerdo con una realización de la presente invención en términos de energía de descarga a lo largo de varios ciclos de carga.

**[0060]** Las figs. 25A y 25B muestran un comportamiento representativo de un módulo de batería de acuerdo con una realización de la presente invención. La figura 25A muestra el tiempo de

funcionamiento vs. la energía media de descarga de la batería. La figura 25B muestra la eficiencia energética vs. la energía media de descarga de la batería.

**[0061]** La fig. 26 muestra un comportamiento representativo de un módulo de batería de acuerdo con una realización de la presente invención en términos de energía de descarga vs. la energía media de descarga.

**[0062]** Las figs. 27A y 27B muestran un comportamiento representativo de un módulo de batería de acuerdo con una realización de la presente invención. La figura 27A muestra la eficiencia energética a lo largo de varios ciclos de carga. La figura 27A muestra el tiempo de funcionamiento de la batería a lo largo de varios ciclos de carga.

**[0063]** La fig. 28 muestra el comportamiento representativo de un electrólito de acuerdo con una realización de la presente invención en términos de gráficas de energía en función del ciclo de carga en celdas de prueba que emplean un electrolito de la presente invención y electrolitos descritos en la bibliografía publicada.

**[0064]** La fig. 29A muestra el comportamiento representativo de un electrólito de acuerdo con una realización de la presente invención en términos de capacidad en función del ciclo de carga en celdas de prueba que emplean un electrolito de la presente invención y electrolitos descritos en la bibliografía publicada.

**[0065]** La fig. 29B muestra el comportamiento representativo de un electrólito de acuerdo con una realización de la presente invención en términos de potencial eléctrico en función del ciclo de carga en celdas de prueba que emplean un electrolito de la presente invención y electrolitos descritos en la bibliografía publicada.

**[0066]** Las figs. 30A y 30B son fotografías de chapado de metal de zinc sobre las superficies posteriores de las placas de electrodo en las que las canastillas de cátodo correspondientes tienen un patrón de orificios no modulado.

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

**[0068]** La fig. 32 muestra el comportamiento representativo de diversos agentes complejantes de bromo en términos de energía (la energía máxima en corriente limitante para la reducción de  $\text{Br}_2$ ) en función de la estabilidad (cambio de pH a 60°C después de 7 días).

**[0069]** La fig. muestra una comparación de la actividad del bromo de varios etil metil piridinius en términos de corriente logarítmica como una función del voltaje.

**[0070]** La fig. 34 muestra una comparación de diferentes poliéteres de agentes acomplejantes de bromo en términos de energía (la energía máxima en la corriente limitante para la reducción de  $\text{Br}_2$ ) como una función de la estabilidad (variación en el pH a 60 °C después de 7 días).

**[0071]** La fig. 35 es un gráfico de la capacidad de descarga (mAh) vs. el número de ciclos de carga para celdas electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones de electrolito del ejemplo No. 1.

**[0072]** La fig. 36 es un gráfico de la Eficiencia Coulómbica (%) vs. el número de ciclos de carga para

celdas electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones de electrolito del ejemplo No. 1.

**[0073]** La fig. 37 es un gráfico del Tiempo de Funcionamiento (horas) vs. el número de ciclos de carga para celdas electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones de electrolito del ejemplo No. 1.

**[0074]** La fig. 38 es un gráfico de la Eficiencia Energética (%) vs. el número de ciclos de carga para celdas electroquímicas de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones de electrolito del ejemplo No. 1.

**[0075]** La fig. 39 son gráficos de mediciones de voltamperometría cíclica para pilas de baterías de la presente invención ensambladas para incluir formulaciones de electrolito del ejemplo No. 5.

**[0076]** Las figuras se proveen a modo de ejemplo y no pretenden limitar el ámbito de la invención.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

**[0077]** La presente invención provee un electrolito para uso en baterías de almacenamiento de haluro de zinc secundarias,

es decir, recargables, por ejemplo, las baterías de flujo bipolar o no flujo.

#### **[0078]** I. DEFINICIONES

**[0079]** Tal como se emplean 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.

**[0080]** 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 las 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.

**[0081]** 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, por ejemplo,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  o similares.

**[0082]** 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, por ejemplo, un semiconductor, un electrolito o un vacío. Un electrodo puede referirse también a un ánodo o a un cátodo.

**[0083]** Tal como se emplea aquí, el término "ánodo" se refiere a el electrodo negativo del cual fluyen electrones durante la fase de descarga en la batería. El ánodo también es el electrodo que experimenta oxidación química durante la fase de descarga. Sin embargo, en las celdas

secundarias, o en las 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, por ejemplo, metales (p. ej., titanio o titanio recubierto con TiC), óxidos de metal, aleaciones de metal, compuestos de metal, semiconductores, o similares.

**[0084]** Tal como se emplea aquí, el término "cátodo" se refiere a el electrodo positivo en el cual fluyen electrones durante la fase de descarga en la batería. El cátodo también es el electrodo que experimenta oxidación química durante la fase de descarga. Sin embargo, en las celdas secundarias, o en las 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, por ejemplo, metales, óxidos de metal, aleaciones de metal, compuestos de metal, semiconductores, o similares.

**[0085]** 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 una pila de baterías, una electrodo bipolar funciona como un ánodo en una celda y funciona como un cátodo en una celda inmediatamente adyacente. En algunos ejemplos, una electrodo bipolar comprende dos superficies, una superficie de cátodo y una superficie de ánodo en donde ambas 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.

**[0086]** 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.

**[0087]** 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 se pueden elaborar sales simples.

**[0088]** Tal como se emplea aquí, el término "anión" se refiere a cualquier entidad química que tenga 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.

**[0089]** Tal como se emplea aquí, el término "glima" se refiere a un éter, por ejemplo, un glicol éter. Los ejemplos incluyen pero no se limitan a monoglima (es decir 1,2 dimetoxietano), diglima [es decir, bis(2-metoxietil)], éter, tetraglima (es decir, tetraetilen glicol dimetil éter), pentaglima, hexaglima, heptaglima, o cualquier combinación de los mismos.

**[0090]** 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 mismos.

**[0091]** 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<sub>x</sub>M (donde x es 0, 1, 2, 3, o 4 y M es un metal), carbhidruros de titanio, compuestos de carbono-titanio no estequiométricos, y combinaciones de los anteriores.

**[0092]** Tal como se emplea aquí, el término "metal de zinc" se refiere al zinc elemental, también conocido comúnmente como Zn(0) or Zn°.

**[0093]** 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



, donde n es un entero. DME-PEG 1000 se refiere a un polímero DME-PEG

que tiene un número de peso molecular promedio (M<sub>n</sub>) aproximadamente 1000 y DME-PEG 2000 se refiere a un polímero DME-PEG que tiene un número de peso molecular promedio (M<sub>n</sub>) aproximadamente 2000.

**[0094]** Tal como se emplea aquí, el término "dimetil éter" se refiere a un compuesto orgánico que tiene la fórmula CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.

**[0095]** 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. Los ejemplos de alcohol incluyen metanol, etanol, 1-propanol (es decir, n-propanol), 2-propanol (es decir, iso-propanol), 1-butanol (es decir, n-butanol), sec-butanol, iso-butanol, terc-butanol, 1-pentanol, o cualquier combinación de los mismos.

**[0096]** Tal como se emplea aquí, el término "grupo hidroxilo" se refiere a un grupo —OH.

**[0097]** 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. Los ejemplos de glicoles comprenden glicoles C<sub>1-10</sub> incluyendo etilén glicol, propilén glicol, 1,3-butilén glicol, 1,4-butilén glicol, neopentil glicol, hexalén glicol, o cualquier combinación de los mismos. Otros ejemplos de glicoles incluyen etileno sustituido y propileno-propileno sustituidos.

**[0098]** 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:

$$\% \text{ en peso} = 100\% \left[ \text{masa de componente (s)} / \text{masa total} \right]$$

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.

**[0099]** 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, por ejemplo, NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>Cl,

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

**[0100]** 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 de imidazolio, piridinio, pirrolidinio, morfolinio, o fosfonio. Los ejemplos de agentes acomplejantes de bromuro de amonio incluyen: bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de cetiltriethylamonio, y bromuro de hexiltrimetilamonio.

**[0101]** Tal como se 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. Los 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.

**[0102]** 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. Los ejemplos de agentes acomplejantes de bromuro de piridinio incluyen: bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-4-metilpiridinio, y bromuro de 1-hexilpiridinio.

**[0103]** Tal como se 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.

**[0104]** 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.

**[0105]** 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.

**[0106]** 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. Los ejemplos de éteres corona incluyen 12-corona-4, 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, y diaza-18-

corona-6. **[0107]** Tal como se emplea aquí, un grupo "alquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo alifático saturado que contiene átomos de carbono 1-20, por ejemplo, 1-16, 1-12, 1-8, 1-6, o 1-4. Un grupo alquilo puede ser recto o ramificado. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, y cetilo.

**[0108]** 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, (p.ej. fenilo); bicíclico, (p. ej. indenilo, naftalenilo, tetrahidronaftilo, tetrahidroindenilo); tricíclico (p.ej. fluorenilo, tetrahidrofluorenilo, antraceniilo, o tetrahidroantraceniilo); 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 (p. ej. alquilo, alqueniilo, o alquiniilo); cicloalquilo; (cicloalquil)alquilo; heterocicloalquilo; (heterocicloalquil)alquilo; arilo; heteroarilo; alcoxi; cicloalquiloxi; heterocicloalquiloxi; ariloxi; heteroariloxi; aralquiloxi; heteroaralquiloxi; aroilo; heteroaroiilo; amino; aminoalquilo; nitro; carboxi; carbonilo (p. ej. alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, aminocarbonilo, (alquilamino)alquilaminocarbonilo, arilaminocarbonilo, heteroarilaminocarbonilo; o sulfonilcarbonilo); arilalquilcarboniloxi; sulfonilo (p. ej. alquilsulfonilo o aminosulfonilo); sulfinilo (p. ej. alquilsulfinilo); sulfanilo (p. ej. alquilsulfanilo); ciano; halo; hidroxilo; acilo; mercapto; sulfoxi; urea; tiourea; sulfamoilo; sulfamida; oxo; o carbamoilo. Alternativamente, un arilo puede ser no sustituido.

**[0109]** Los ejemplos de arilos sustituidos incluyen haloarilo, alcoxicarbonilarilo, alquilaminoalquilaminocarbonilarilo, *p,m*-dihaloarilo, *p*-amino-*p*-alcoxicarbonilarilo, *m*-amino-*m*-cianoarilo, aminoarilo, alquilcarbonilaminoarilo, cianoalquilarilo, alcoxiarilo, aminosulfonilarilo, alquilsulfonilarilo, aminoarilo, *p*-halo-*m*-aminoarilo, cianoarilo, hidroxialquilarilo, alcoxiarilo, hidroxialquilarilo, carboxialquilarilo, dialquilaminoalquilarilo, *m*-heterocicloalifático-*o*-alquilarilo, heteroarilaminocarbonilarilo, nitroalquilarilo, alquilsulfonilaminoalquilarilo, heterocicloalifáticocarbonilarilo, alquilsulfonilalquilarilo, cianoalquilarilo, heterocicloalifáticocarbonilarilo, alquilcarbonilaminoarilo, hidroxialquilarilo, alquilcarbonilarilo, aminocarbonilarilo, alquilsulfonilaminoarilo, dialquilaminoarilo, alquilarilo, y trihaloalquilarilo.

**[0110]** Tal como se emplea aquí, un grupo "aralquilo" se refiere a un grupo alquilo, por ejemplo, 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.

**[0111]** 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 (p. ej. 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.

**[0112]** 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), (p. ej. mono o

bicíclico de 5 a 10 miembros), en el cual uno o más de los átomos de anillo es un heteroátomo (p. ej. N, O, S, o combinaciones de los anteriores). Los ejemplos de un grupo heterocicloalquilo incluyen piperidilo opcionalmente sustituido, piperazilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrofurilo, 1,4-dioxolanilo, 1,4-ditiano, 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<sup>3,7</sup>]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.

**[0113]** 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 (p. ej. N, O, S, o combinaciones de los mismos) 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** (p. ej. 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.

#### **[0114] II. CELDAS ELECTROMECAÑICAS Y PILAS DE BATERÍAS**

**[0115]** Haciendo referencia a las figs. 1-23 en un aspecto, la presente invención provee una celda electroquímica recargable de haluro de zinc, bipolar, estática (no fluida) 100 y pilas de baterías (battery sacks de dichas celdas.

**[0116]** A. Celdas electroquímicas bipolares.

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

**[0118]** 1. Electrodo bipolar.

**[0119]** Los electrodos bipolares 102, 102' de la presente invención comprenden una placa de electrodo bipolar 208 que tiene una superficie 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 cubrir con metal de zinc una superficie de electrodo anódico (p. ej. la superficie posterior de un electrodo bipolar adyacente o una superficie interna de una placa extrema de un ensamble de borne de ánodo) 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  $\text{Zn}^{2+}$  y reducir el haluro o las especies de haluro mixtas a sus correspondientes aniones durante la descarga de la celda electroquímica.

**[0120]** a. Placas de Electrodo Bipolares

**[0121]** 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 (p. ej. la superficie catódica) de la placa de electrodo bipolar 208. En algunas realizaciones, 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 en la pila de baterías. En algunas realizaciones, la placa de electrodo bipolar 208 comprende un material de titanio (p. ej. 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 parte de la superficie anterior 212, por lo menos una parte de la superficie posterior 214, o por lo menos una parte de las dos superficies. En otras realizaciones, la placa de electrodo bipolar comprende un material de titanio que se recubre con un material de carburo de titanio. En estas realizaciones, por lo menos una parte de la superficie anterior 212, por lo menos una parte de la superficie posterior 214 o por lo menos una parte de las dos superficies se recubren con el material de carburo de titanio. En algunas realizaciones, la placa de electrodo bipolar comprende material eléctricamente conductor de carbón (p. ej. 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 realizaciones, por lo menos una parte de la superficie anterior 212, la superficie posterior 214 o por lo menos una parte de una cualquiera de estas superficies se recubre con el material de carburo de titanio.

**[0122]** 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 realizaciones, la placa de electrodo bipolar comprende una concavidad 215 en la superficie anterior 212 de la placa de electrodo bipolar. En algunas de estas realizaciones, los bordes periféricos de la concavidad 215 se definen sustancialmente por el borde más externo de la pestaña 220 de la canastilla de cátodo 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 realizaciones, los bordes periféricos de la concavidad están por lo menos parcialmente dentro del borde más externo de la pestaña 220 de la canastilla de cátodo 216 del ensamble de cátodo 202. En algunas de estas realizaciones, la concavidad puede definirse por el borde más externo del material de carbón 224 que se anida en la canastilla de cátodo 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 realizaciones 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.

**[0123]** 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 las figs. 2A-4, en algunas realizaciones, 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 las pilas de baterías.

**[0124]** Las placas de electrodo bipolares pueden formarse por troquelado (stamping) u otros procesos apropiados. Una parte de la superficie anterior 212, una parte de la superficie posterior 214, o partes de las dos superficies pueden someterse opcionalmente a tratamientos de superficie (p. ej. el recubrimiento o similares) para mejorar las propiedades electroquímicas de la celda o de la pila 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 de la pila de baterías. En algunas realizaciones, la superficie posterior de la placa de electrodo puede arenarse o ser tratada de otro modo en la región electroquímicamente activa. En otras realizaciones, la superficie anterior puede arenarse también en una región electroquímicamente activa asociada con una región encerrada por el ensamble de cátodo.

**[0125]** Por ejemplo, en algunas realizaciones, por lo menos una parte de la superficie posterior, por lo menos una parte de la superficie anterior, o por lo menos partes de las dos superficies se tratan (p. ej. arenada) para producir una superficie rugosa. En algunos casos, por lo menos una parte de la superficie posterior de la placa de electrodo bipolar se trata (p. ej. arenada) 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.

**[0126]**           b.       Ensamblajes de cátodo.

**[0127]** Las celdas electroquímicas y las pilas 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 canastilla de cátodo 216, material de carbón 224, y un separador 222.

**[0128]**           i.       Canastilla de cátodo

**[0129]** La canastilla de cátodo 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 extrema del borne en la pestaña 220. Con referencia a las figs. 6A y 6B, se ilustran una vista frontal (La figura 6A) y una vista lateral (La figura 6B) de la canastilla de cátodo 216. La canastilla de cátodo 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 realizaciones, la canastilla de cátodo comprende además ranuras en las esquinas de la canastilla. Estas ranuras pueden formarse mediante corte con láser. La canastilla de cátodo 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 de manera 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 realizaciones, 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 de la pila de baterías 1000.

**[0130]** En algunas realizaciones, 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 canastilla de cátodo 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.

#### **HOJA RECTIFICADA (REGLA 91) ISA/EP**

de carbón 224. En algunas de estas realizaciones, la canastilla 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 mismos.

**[0131]** La canastilla de cátodo se forma de metal o de aleaciones de metal que es sustancialmente inerte al electrolito de la celda electroquímica o de la pila de baterías. En algunas realizaciones, la canastilla de cátodo se troquea de un material de titanio (p. ej., titanio u óxido de titanio). En otras realizaciones, la placa de electrodo comprende un material de titanio que se recubre con un material de carburo de titanio.

**[0132]** [0140] En algunas realizaciones, el compartimiento de la canastilla se ataca químicamente para formar una pluralidad de orificios espaciados 227. En algunas realizaciones, los orificios se dimensionan y espacian para formar un patrón de orificios (p. ej. un patrón de orificios modulado) que aumenta la uniformidad de la corriente y/o la carga distribuida a través de la canastilla compensando la deformación o flexión del compartimiento de la canastilla que ocurre durante la operación (p. ej. carga o descarga) de la celda electroquímica.

**[0133]** La fig. 7A ilustra la vista frontal de la canastilla 216 descrita por la fig. 6 6A, que incluye la pluralidad de orificios 227 formados a través de la superficie atacada químicamente del compartimiento 218 por ataque químico. La figura 7B es una vista detallada de una porción ilustrada por la 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 canastilla 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 estante de horno y hornearse a una temperatura predeterminada durante un período predeterminado de tiempo. Por ejemplo, la temperatura de horneado puede ser aproximadamente 250 °F durante aproximadamente 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, por ejemplo, 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.

**[0134]** Haciendo ahora referencia a la fig. 7B, la pluralidad de orificios 227 se espacian y se distribuyen a lo largo de filas en un patrón. En algunas realizaciones, el patrón es un patrón de repetición alternante. En algunas realizaciones, el patrón se selecciona para permitir una distribución uniforme de la corriente a través de la canastilla de cátodo 216 en la presencia de flexión y deformación de la canastilla de cátodo a partir de la forma plana durante la carga de la celda electroquímica o de la pila de baterías. También con referencia a las figs. 30A-31C, proveer la canastilla de cátodo 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 un chapado más uniforme del metal de zinc en la superficie anódica (p. ej. la superficie posterior 214 de una placa de electrodo bipolar, o la superficie interior 318 de una placa extrema, o las dos superficies) de la placa de electrodo bipolar durante los ciclos de carga. Igualmente, pueden mejorarse también las conversiones entre bromo aniones de bromuro en o cerca de la canastilla de cátodo 216. En algunas realizaciones, 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,  $\phi$ , de los orificios pueden seleccionarse para obtener una distribución sustancialmente uniforme de la carga y/o la corriente a través de la canastilla de cátodo 216 basándose en la magnitud de flexión o deformación que resulta en la canastilla de cátodo y el electrodo bipolar cuando la celda electroquímica o la pila de baterías se somete a la carga y la descarga. En algunas implementaciones, la distribución de las ubicaciones de los orificios x y y (p. ej. el 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 canastilla 216. El grosor 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 aproximadamente 0,067 cm en la dirección x y cada otra fila se espacia aproximadamente 0,152 cm en la dirección y. Como se describe con mayor detalle a continuación, la canastilla 216 y la placa de electrodo bipolar 208, 208' o la placa extrema del borne de borne 302 se doblarán en distancias mayores de la forma plana en regiones más alejadas del perímetro en cada una de las partes, dando como resultado 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.

**[0135]** En algunas realizaciones, el espaciado entre los electrodos (p. ej. entre la canastilla 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 (p. ej. el área definida por  $X_2$  y  $y_2$ ) de la canastilla. Un origen x-y puede incluir el límite izquierdo inferior del compartimiento 218 mostrado en la 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 realizaciones, el número de la pluralidad de orificios 227 puede basarse además en el grosor de la superficie del compartimiento 218 de la canastilla 216. En algunos ejemplos, el espaciado mínimo predeterminado es aproximadamente 7,45 mm y el área de orificio nominal es aproximadamente  $1,08 \text{ mm}^2$ . 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:

$$f=y_0+a*x+b*y+c*x^2+d*y^2 \quad [1].$$

**[0136]** Los coeficientes para la ecuación de ajuste de Eq. [1] pueden determinarse midiendo un delta a partir de la forma plana para cada canstilla de cátodo 216 y la placa de electrodo 208' o la placa extrema del borne 302 para cada uno de los electrodos bipolares. La medición se toma de la pluralidad de las ubicaciones de orificios x y y a través de cada una de la canstilla 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 canstilla 216, como para la placa de electrodo 208' o la Se calcula un promedio para cada una de la pluralidad de electrodos bipolares 102, tanto para la canstilla 216, como para la placa de electrodo 208' o la placa extrema del borne 302 en cada ubicación. Los datos correspondientes a los promedios calculados se utilizan para determinar los coeficientes  $y_0$ , a, b, c, y d para cada una de las canstillas de cátodo y la placa de electrodo. En algunas realizaciones, 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, por ejemplo, aproximadamente 10,0 mm, y el delta para la placa de electrodo se extiende hacia arriba desde aproximadamente 0 mm y el delta para la canstilla de cátodo se extiende hacia abajo desde aproximadamente 10,0 mm. Por consiguiente, los coeficientes determinados para cada una de la placa de electrodo y la canstilla de cátodo son los siguientes:

Placa de electrodo/placa extrema del borne

$$y_0 = -1.5787$$

$$a = 0,8948$$

$$b = 2,4920$$

$$c = -0,1268$$

$$d = -0,9132$$

Canastilla de cátodo

$$y_0 = 10,8602$$

$$a = -0,5295$$

$$b = -1,5860$$

$$c = 0,0814$$

$$d = 0,6857$$

**[0137]** [0145] Los nuevos coeficientes introducidos en la ecuación de ajuste de la Eq. [1] pueden determinarse restando los coeficientes del ánodo de los coeficientes del cátodo. Por consiguiente, los nuevos coeficientes para introducirse en la Eq. [1] son los siguientes:

$$y_0 = 12,4389$$

$$a = -1,4243$$

$$b = -4,078$$

$$c = 0,2082$$

$$d = 1,5989$$

**[0138]** Las ubicaciones de los orificios x y y tienen que normalizarse por el área de ataque químico antes de la introducción en la 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 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 los orificio x y y. La ecuación de ajuste de la Eq. [1] es una ecuación paraboloide tridimensional no lineal. En algunas implementaciones, la Eq. [1] se ejecuta usando el software SigmaPlot™ licenciado por Systat Software, Inc

**[0139]** 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:

$$Q_{x,y} = f x, \frac{A_{nominal}}{S_{nominal\_minimum}} \quad [2]$$

en donde

$Q_{x,y}$  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.

**[0140]** En algunos ejemplos, el área de orificio nominal es aproximadamente 1,08 mm<sup>2</sup> y el espaciado de orificio mínimo nominal es aproximadamente 7,45 mm<sup>2</sup>. 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 X2 y Y2 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. Se promedia el diámetro de orificio promedio calculado en cada ubicación del orificio utilizando la Eq. 2 para cada uno de los electrodos bipolares 102, 102'. Las implementaciones incluyen utilizar el diámetro de orificio promedio para la pluralidad de orificios 227 formados en la canastilla de cátodo 216 para cada uno de la pluralidad de los electrodos bipolares 102, 102'.

**[0141]** Las figs. 10 y 11 ilustran datos experimentales del espaciado promedio entre perfiles de forma tridimensional de la placa de electrodo bipolar 208' y de la canastilla de cátodo 216 con respecto al eje x (Fig. 10) y al eje y (Fig. 11). Los datos experimentales ilustran un promedio tomado de veinte electrodos bipolares 102, 102' del módulo de baterías 1000. La placa de electrodo 208' y la canastilla de cátodo 216 se doblan a partir de la forma plana cuando se cargan. En el ejemplo mostrado, la canastilla de cátodo y la placa de electrodo se disponen de tal modo que el espaciado entre la canastilla de cátodo y la placa de electrodo de la forma plana es aproximadamente 10 mm con respecto al eje z. La placa de electrodo tiene un delta máximo de la forma plana de aproximadamente 1,566 mm a lo largo del eje z en el centro directo (p. ej. aproximadamente 3,5 mm con respecto al eje x) y la canastilla de cátodo tiene un delta máximo de la forma plana de aproximadamente 0,565 mm a lo largo del eje x en el centro derecho (p. ej. aproximadamente 2,0 mm con respecto al eje x). La separación promedio del electrodo desde el centro izquierdo al centro derecho de la pluralidad de electrodos bipolares es 7,78 mm.

**[0142]**           ii.           Material de carbón

**[0143]** 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 canastilla de cátodo 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 (p. ej. bromo acuoso o bromuro acuoso) (colectivamente 702) y es sustancialmente químicamente inerte en la presencia del electrolito. En algunas realizaciones, 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 realizaciones, 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 (p. ej. de aproximadamente de 0,01% en peso a aproximadamente de 30% en peso) del material de carbón. En algunas realizaciones, el material de carbón comprende PTFE (p. ej., de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 5% en peso por el peso del material de carbón).

**[0144]** En algunas realizaciones, 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 canastilla de cátodo. 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 el conjunto de cátodo. En algunas realizaciones, el material de carbón puede comprender un solo bloque sólido. En otras realizaciones, el material de carbón puede comprender desde uno a cinco, uno a tres, o uno a dos bloques sólidos de negros de carbón.

**[0145]**   iii.       Separador

**[0146]** Los separadores 222, útiles en las celdas electroquímicas o en las pila de baterías de la presente invención son capaces de formar una barrera porosa entre por lo menos la superficie reducida del compartimiento de la canastilla de cátodo y el material de carbón. En algunas

realizaciones, el separador se forma de una tela tejida humectable o no tejida humectable. Y en algunos ejemplos, la tela telatejida o no tejida comprende una pluralidad de poros que se dimensionan para permitir el paso de electrolito a través de los mismos restringiendo simultáneamente por lo menos sustancialmente el paso de partículas de material de carbón a través de los mismos. En otras realizaciones, 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 (p. ej. 1000-2000 m<sup>2</sup>/g) y/o exhibe una reacción y cinética de adsorción rápidas.

**[0147]** En algunas realizaciones, el separador 222 se interpone entre por lo menos una parte de la canastilla de cátodo y el material de carbón. Y, en otras realizaciones, 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 canastilla de cátodo 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 canastilla de cátodo que posee un patrón de orificios (p. ej. una pluralidad de orificios 227) y el material de carbón.

**[0148]** 2. Ensamblaje de borne

**[0149]** Otro aspecto de la presente invención provee un ensamble de borne para una celda electroquímica bipolar o una batería. Con referencia a las 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 borde 306 que se separa de la pared de borne por la pared lateral. Un borne 308 de la celda electroquímica bipolar o pila de baterías se conecta para comunicación eléctrica con la pared del borne 312 del miembro conductor en forma de copa 310. En algunas realizaciones, el borne 308 comprende latón (p. ej. el borne es una clavija de latón (brass plug) que comunica eléctricamente o contacta la pared de borne). En algunas realizaciones, una parte de la pared de borne 312 en contacto con el borne 308 comprende cobre. En estas realizaciones, 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.

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

del borne asociada con el borne del 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 del ánodo del borne). En algunas realizaciones, por lo menos una porción de la superficie interior (p. ej. por lo menos la región químicamente activa) de la placa extrema del borne del ensamble de ánodo de borne es una superficie rugosa.

**[0151]** La fig. 14 ofrece una vista superior de la placa extrema del borne que muestra la región electroquímicamente activa de la placa extrema del borne que comprende una primera área de superficie 326 encerrada en la elipse con líneas discontinuas 306 correspondiente a la periferia externa del borde y una segunda área de superficie restante 324 definida por la periferia externa del borde 306 y los bordes periféricos de la región electroquímicamente activa 322. EL miembro conductor en forma de copa 310 se suprime por razones de claridad en la fig. 14 de modo que pueda mostrarse la primera área de superficie. En consecuencia, la primera área de superficie está encerrada por el borde cuando el miembro conductor en forma de copa se une a la superficie externa de la placa extrema del borne. Las áreas de superficie primera 326 y segunda 324 son sustancialmente iguales.

**[0152]** En algunas realizaciones, el borde es sustancialmente elíptico y se define por un eje principal AMAJ y un eje secundario AMIN perpendicular al eje principal, el eje principal y el eje secundario intersecándose en un centro del borde y además el centro de la región electroquímicamente activa. Tal como se emplea aquí, el borde sustancialmente elíptico se refiere al borde que tiene una forma sustancialmente rectangular con esquinas con un radio determinado (radiused), o curvadas o redondeadas en otra forma. En algunas realizaciones, el borde es sustancialmente rectangular. La figura 15 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea 15-15 de la figura 13, que muestra un radio principal RMAJ del borde que es sustancialmente igual a una primera distancia D1 que se extiende a lo largo del eje principal desde la periferia externa del borde a un borde periférico de la región electroquímicamente activa que es paralelo al eje secundario; y la figura 13 muestra un radio secundario RMIN del borde que es sustancialmente igual a una segunda distancia D2 que se extiende a lo largo del eje secundario desde la periferia externa del borde a un borde periférico de la región electroquímicamente activa que es paralela al eje principal.

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

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

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

**[0156]** En algunas realizaciones, el borde es sustancialmente circular. Por ejemplo, la figura 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 del borne, la pared lateral y un borde

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

**[0157]** Haciendo referencia a la figura 17, es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea 17-17 de la figura 13 muestra el ensamble de borne que comprende el miembro conductor en forma de copa, una placa extrema del borne, un marco opcional 114, y un electrodo bipolar que se encuentra inmediatamente adyacente al ensamble de borne en donde el electrodo bipolar comprende un ensamble de cátodo 202 y una placa de electrodo bipolar 208. Con referencia a las figs. 17 y 23, en algunas realizaciones, el marco 114 comprende un primer lado 614 y un segundo lado 616, el primer lado opuesto a y recibiendo la superficie interior 318 de la placa extrema del borne 302 en un lado opuesto al miembro conductor en forma de copa 312. En algunas de estas realizaciones, el segundo lado del marco se opone al ensamble de cátodo 202 del electrodo bipolar, y el electrodo bipolar comprende una placa de electrodo bipolar 208 que incluye una superficie anterior 212 sujeta al segundo lado 616 del marco; y un ensamble de cátodo 202 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 extrema del borne. En algunas realizaciones, la región electroquímicamente activa 322 situada en la superficie interna de la placa extrema del 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 las figuras 3 y 4B, el ensamble de cátodo 202 comprende una canastilla de cátodo 216, un separador 222 y un material de carbón 224 situado en la superficie anterior 212, 212' de la placa de electrodo bipolar.

**[0158]** En algunas realizaciones, el ensamble del borne es un ensamble del cátodo del borne, en donde el ensamble del cátodo del borne comprende una placa extrema del 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 extrema del borne y centrado aproximadamente en la región electroquímicamente activa, y un ensamble del cátodo, tal como cualquiera de los ensambles de cátodo descritos aquí, dispuesto en la superficie interna de la placa extrema del borne.

**[0159]** En algunas realizaciones, el ensamble de borne comprende un ensamble del ánodo del borne, en donde el ensamble de ánodo del borne comprende una placa extrema del 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 extrema del borne y centrado aproximadamente en la región electroquímicamente activa, y en donde el ensamble del ánodo del borne carece de un ensamble del cátodo.

**[0168]** En algunas realizaciones, el borde del miembro conductor en forma de copa se une a la superficie externa de la placa extrema del borne mediante soldadura o un adhesivo. En algunos casos, el adhesivo es eléctricamente conductor. Los ejemplos de adhesivos apropiados eléctricamente conductores incluyen los adhesivos rellenos con grafito (p. ej., resina epóxica rellena con grafito, silicona rellena con grafito, elastómero relleno con grafito, o cualquier combinación de los mismos), adhesivos rellenos con níquel (p. ej., Resina epóxica rellena con níquel), adhesivos rellenos con plata (p. ej. resina epóxica rellena con plata), adhesivos

rellenados con cobre (p. ej. resina epóxica rellena con cobre), cualquier combinación de los mismos o similares.

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

**[0162]** En algunas realizaciones, por lo menos uno del miembro conductor en forma de copa o la placa extrema del borne comprende titanio. En algunas realizaciones, por lo menos uno del miembro conductor en forma de copa o la placa extrema del borne comprende un material de titanio recubierto con un material de carburo de titanio.

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

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

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

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

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

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

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

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

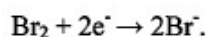
B y D identifican dos puntos eléctricos de contacto entre el borde del miembro en forma de copa y la primera superficie de la placa extrema bipolar. H representa el centro de inversión de simetría para el miembro conductor en forma de copa, y C representa la superposición de H sobre la primera superficie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

**[0166]** La carga en A,  $V_A$ , es aproximadamente igual a las cargas en E,  $V_E$ , y C,  $V_C$ . La carga en D,  $V_D$ , es aproximadamente igual a la carga en B,  $V_B$ . La carga en F,  $V_F$ , es aproximadamente igual a la carga en G,  $V_G$ . La diferencia en potencial eléctrico, o voltaje de G a D,  $\Delta V_{G-D}$ , es aproximadamente igual al voltaje de F a B,  $\Delta V_{F-B}$ , el voltaje de H a G,  $\Delta V_{H-G}$  es aproximadamente igual al voltaje de F a H,  $\Delta V_{F-H}$ , y  $\Delta V_{G-D}$  y  $\Delta V_{F-B}$  son sustancialmente mayores que  $\Delta V_{H-G}$  y  $\Delta V_{F-H}$ . Y, los voltajes  $\Delta V_{G-D}$  y  $\Delta V_{F-B}$  son sustancialmente mayores que los voltajes de B a C,  $\Delta V_{B-C}$ , y D a C,  $\Delta V_{D-C}$ .

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

**[0168]** 3. Electrolito de haluro de zinc

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



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

**[0171]** Un aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una celda electroquímica de halurode zinc secundaria que comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; y uno o más agentes de amonio cuaternario, en donde el electrolito comprende de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 10 % en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario.

**[0172]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso (p. ej. de aproximadamente 6% en peso a aproximadamente 10% en peso) de bromuro de potasio (KBr). En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 12% en peso de bromuro de potasio (KBr).

**[0173]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso (p. ej. de aproximadamente 6% en peso a aproximadamente 10% en peso) de cloruro de potasio (KCl). En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 14% en peso de cloruro de potasio (KCl). En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 11% en peso a aproximadamente 14% en peso de cloruro de potasio (KCl).

**[0174]** En algunas realizaciones el electrolito comprende además de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso (p. ej. de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 7,5% en peso) de una glima. En algunas ejemplos, la glima comprende monoglima, diglima, triglima, tetraglima, pentaglima, hexaglima, o cualquier combinación de las

mismas. Por ejemplo, la glima comprende tetraglima. En otros ejemplos, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de tetraglima.

**[0175]** En algunas realizaciones el electrolito comprende además de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente

4% en peso (p. ej., de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 1% en peso de un éter. En algunas realizaciones, el éter es éter de corona, DME-PEG, dimetil éter o cualquier combinación de los mismos. En una realización adicional, el éter es un éter corona.

**[0176]** En algunas realizaciones el electrolito comprende además de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 2,5% en peso (p. ej. de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 2,25% en peso) de DME-PEG o dimetil éter. En algunos ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (p. ej., un número de peso molecular promedio  $M_n$ ) de aproximadamente 350 amu a aproximadamente 3000 amu. En otros ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 1200 uma a aproximadamente 3000 uma. Y, en algunos ejemplos, el electrolito comprende además de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 10 % en peso de DME-PEG, en donde el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (p. ej., un número de peso molecular promedio  $M_n$ ) de aproximadamente 1500 amu a aproximadamente 2500 amu (p. ej. aproximadamente 2000 uma).

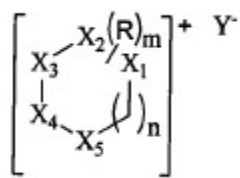
**[0177]** En algunas realizaciones, el éter es un éter de corona. Por ejemplo, el éter de corona es 18-corona-6. Por ejemplo, el éter de corona es 15-corona-5. Por ejemplo, el éter de corona es 12-corona-4.

**[0178]** En algunas realizaciones, el electrolito además comprende de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 1,0% en peso de un alcohol en donde el alcohol es sustancialmente miscible en agua. Por ejemplo, el alcohol comprende un alcohol C1-4. En otros ejemplos, el alcohol comprende metanol, etanol, 1-propanol (es decir, n-propanol), 2-propanol (es decir, isopropanol), 1-butanol (es decir, n-butanol), sec-butanol, iso-butanol, terc-butanol, 1-pentanol, o cualquier combinación de los mismos. Y, en algunas realizaciones, el electrolito comprende además de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 0,75% en peso de terbutanol.

**[0179]** En algunas realizaciones el electrolito comprende además de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente

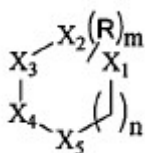
5% en peso (p. ej., de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 4% en peso) de glicol C-10. En algunos ejemplos el electrolito comprende además de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 5% en peso (p. ej. de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 4% en peso) de un etilén glicol sustituido o un propilén glicol sustituido. En algunos ejemplos, el glicol comprende etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, neopentilglicol, hexalenglicol, o cualquier otra combinación de los mismos. Y, en algunos ejemplos, el electrolito comprende además de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 2,5% en peso de neopentilglicol.

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



**Fórmula I**

En donde



es saturado, parcialmente insaturado, o completamente insaturado;

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> y X<sub>5</sub> se seleccionan cada uno independientemente del carbono, oxígeno y nitrógeno, con la condición de que por lo menos uno de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, y X<sub>5</sub> es nitrógeno;

cada R es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heterocicloalquilo, o heteroarilo, en donde cada R es independiente y opcionalmente sustituido con halo, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OQ<sub>2</sub>, -S(O)zQ<sub>2</sub>, -S(O)zN(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, N(Q<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(O)OQ<sub>2</sub>, -C(O)Q<sub>2</sub>, -C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)N(Q<sub>2</sub>)(OQ<sub>2</sub>), -N(Q<sub>2</sub>)C(O)Q<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)C(O)OQ<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)S(O)zQ<sub>2</sub>, o heterocicloalquilo o alquilo opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q<sub>3</sub>;

cada Q<sub>2</sub> es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heterocicloalquilo, o heteroarilo, cada uno opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q<sub>3</sub>;

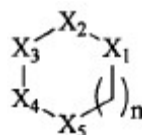
cada Q<sub>3</sub> es independientemente halo, oxo, CN, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, OH, -S(O)z(alquil C<sub>1-6</sub>), -N(alquil C<sub>1-6</sub>)<sub>2</sub>, -COO(alquil C<sub>1-6</sub>), -C(O) (alquil C<sub>1-6</sub>), -O(alquil C<sub>1-6</sub>), o un alquil C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados de halo, oxo, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -OH, -SH, -S(O)zH, -NH<sub>2</sub>, o -COOH;

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

n es 0, 1 or 2; y

Y es un anión.

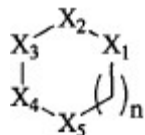
**[0181]** [0189] En una realización, uno o dos de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> y X<sub>5</sub> son nitrógeno y el resto son carbono. En una realización adicional, uno de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> y X<sub>5</sub> es nitrógeno y el resto son carbono. En otra realización adicional, dos de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, y X<sub>5</sub> son nitrógeno, y el



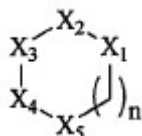
resto son carbono. Aún en una realización adicional, se selecciona de piridina

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

pirrolidina, pirrol, pirazol, imidazol, oxazol, isoxazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3,4-oxatriazol, 1,2,3,5-oxatriazol, 1,2,4,5-oxatriazol y tetrazol.



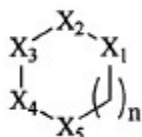
**[0182]** En una realización, se selecciona de piridina, pirimidina, pirazina, piperazina, piperidina, morfolina, 1,3-oxazinano y 1,2-oxazinano. En una realización



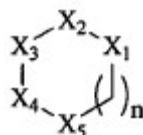
se selecciona de piridina, pirimidina y pirazina. En una realización adicional,



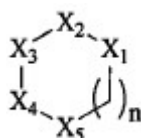
es piridina.



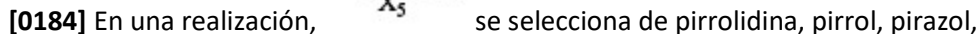
**[0183]** En una realización, se selecciona de piperidina, morfolino,



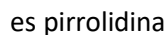
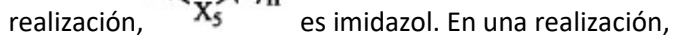
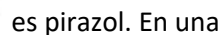
1,3-oxazinano, y 1,2-oxazinano. En una realización adicional, se selecciona de



piperidina y morfolino. En una realización es piperidina. En una



otra realización, se selecciona de pirrol, pirazol e imidazol. En una



**[0185]** En una realización,  $n$  es 1 En otra realización,  $n$  es 0.

**[0186]** En una realización, cada R es independientemente alquilo o cicloalquilo, en donde cada R es independiente y opcionalmente sustituido con halo, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OQ<sub>2</sub>, -S(O)zQ<sub>2</sub>, -S(O)zN(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)OQ<sub>2</sub>, -C(O)Q<sub>2</sub>, -C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)N(Q<sub>2</sub>)(OQ<sub>2</sub>), -N(Q<sub>2</sub>)C(O)Q<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)C(O)OQ<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)S(O)zQ<sub>2</sub>, o heterocicloalquilo o alquilo opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q<sub>3</sub>. En otra realización, cada R es independientemente alquilo o cicloalquilo, en donde cada R es independiente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OQ<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)OQ<sub>2</sub>, -C(O)Q<sub>2</sub>, o -C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. En una realización adicional, cada R es

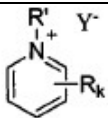
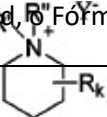
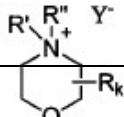
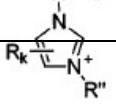
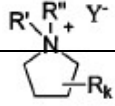
alquilo, el cual es independiente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OQ<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)OQ<sub>2</sub>, -C(O)Q<sub>2</sub>, o -C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Aún en una realización adicional, cada R es alquilo, el cual es independiente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, o -C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Todavía en una realización adicional, cada R es alquilo, el cual es independiente y opcionalmente sustituido con halo o heterocicloalquilo.

**[0187]** En otra realización, cada R es alquilo, el cual es sustituido con heterocicloalquilo. En una realización adicional, R es alquilo, el cual es sustituido con pirrolidina. En una realización adicional, R es propilo, el cual es sustituido con heterocicloalquilo. En una realización adicional, R es propilo, el cual es sustituido con pirrolidina.

**[0188]** En una realización, cada R es un alquilo no sustituido. En otra realización, 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 realización, R se selecciona de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, y cetilo. En una realización, R es metilo. En una realización, R es etilo. En una realización, R es propilo. En una realización, R es butilo. En una realización, R es pentilo. En una realización, R es hexilo. En una realización, R es heptilo. En una realización, R es octilo. En una realización, R es dodecilo. En una realización, R es nonilo. En una realización, R es decilo. En una realización, R es dodecilo. En una realización, R es cetilo.

**[0189]** En una realización, Y es un aniónseleccionado del 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. En una realización 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 realización adicional, Y es un anión bivalente seleccionado de fosfato de hidrógeno, sulfato, y carbonato. En todavía una realización adicional, Y se selecciona de fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro. En una realización Y es cloruro. En una realización Y es bromuro. En una realización Y es yoduro.

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

|                                                                                                              |                                                                                                              |                                                                                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p><b>Fórmula Ia</b></p> |  <p><b>Fórmula Ib</b></p> |  <p><b>Fórmula Ic</b></p> |
|  <p><b>Fórmula Id</b></p> |  <p><b>Fórmula I</b></p>  |                                                                                                                |

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 independiente y opcionalmente sustituido con halo, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OQ<sub>2</sub>, -S(O)<sub>z</sub>Q<sub>2</sub>, -S(O)<sub>z</sub>N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)OQ<sub>2</sub>, -C(O)Q<sub>2</sub>, -C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)N(Q<sub>2</sub>)(OQ<sub>2</sub>), -N(Q<sub>2</sub>)C(O)Q<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)C(O)OQ<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)S(O)<sub>z</sub>Q<sub>2</sub>, o heterocicloalquilo o alquilo opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q<sub>3</sub>;

cada Q<sub>2</sub> es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heterocicloalquilo o heteroarilo, cada uno opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q<sub>3</sub>;

cada Q<sub>3</sub> es independientemente halo, oxo, CN, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, OH,

-S(O)<sub>z</sub>(alquil C<sub>1-6</sub>), -N(alquil C<sub>1-6</sub>)<sub>2</sub>, -COO(alquil C<sub>1-6</sub>), -C(O) (alquil C<sub>1-6</sub>), -O(alquil C<sub>1-6</sub>), o un

alquil C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados de halo, oxo, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -OH, -SH, -S(O)<sub>z</sub>H, -NH<sub>2</sub>, o -COOH;

k es 0, 1, o 2; y

Y es un anión.

**[0191]** En algunas realizaciones de las Fórmulas Ia-le, cada R, R', y R" es independientemente alquilo o cicloalquilo, en donde cada R, R', y R" es independiente y opcionalmente sustituido con halo, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OQ<sub>2</sub>, -S(O)<sub>z</sub>Q<sub>2</sub>, -S(O)<sub>z</sub>N(Q<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)OQ<sub>2</sub>, -C(O)Q<sub>2</sub>, -C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)N(Q<sub>2</sub>)(OQ<sub>2</sub>), -N(Q<sub>2</sub>)C(O)Q<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)C(O)OQ<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)S(O)<sub>z</sub>Q<sub>2</sub>, o heterocicloalquilo o alquilo opcionalmente sustituido con 1-3 sustituyentes Q<sub>3</sub>. En otra realización, cada R, R', y R" es independientemente alquilo o cicloalquilo, en donde cada R, R', y R" es independiente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquil, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OQ<sup>2</sup>, -N(Q<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -C(O)OQ<sub>2</sub>, -C(O)Q<sub>2</sub>, o -C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. En una realización adicional, cada R, R', y R" es independientemente alquilo, el cual es independiente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OQ<sub>2</sub>, -N(Q<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -C(O)OQ<sub>2</sub>, -C(O)Q<sub>2</sub>, o -C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. En todavía una realización adicional, cada R, R', y R" es independientemente alquilo, el cual es independiente y opcionalmente sustituido con halo, heterocicloalquilo, -CN, -NO<sub>2</sub>, -N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, o -C(O)N(Q<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

**[0192]** En una realización, cada R, R', y R" es independientemente un alquilo no sustituido. En otra realización, 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 realización, cada R, R', y R" se selecciona independientemente de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, y cetilo.

**[0193]** En algunas realizaciones de las fórmulas Ia-le, el Y se selecciona del 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. En una realización 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 realización adicional, Y se selecciona de un anión bivalente seleccionado entre hidrógeno fosfato, sulfato y carbonato. una además realizaciones, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro. En una realización Y es cloruro. realizaciones, bromuro. En una realización Y es yoduro.

**[0194]** En algunas realizaciones de las Fórmulas Ia-le, k es 0 o 1. En una realización adicional, k es 0. En otra realización adicional, k es 1.

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

**[0196]** En una realización, 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.

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

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

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

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

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

**[0202]** En una realización, la sal de la Fórmula Id se selecciona de bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-decil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio, y bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio..

**[0203]** En algunas realizaciones de la Fórmula Ie, cada R, R', y R'' se selecciona independientemente de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, y hexilo. En otra realización, k es 0 y cada R' y R'' es independientemente un alquilo, el cual es opcionalmente sustituido por heterocicloalquilo o halo. En una realización adicional, k es 0 y cada R' y R'' se selecciona independientemente de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, 2-cloroetilo, o 3-(N-metilpirrolidinio)propilo. **[0204]** En una realización, la sal de la Fórmula Ie se selecciona de bromuro de N-metil-N-etilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-propilpirrolidinio, bromuro de N-propil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-(2-cloroetil)pirrolidinio, bromuro de N-metil-N-hexilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-butil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-propilpirrolidinio, dibromuro de trimetilen-bis(N-metilpirrolidinio), y bromuro de N-propil-N-pentilpirrolidinio.

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

que tiene la fórmula química, (**insert image**) en donde R1, R2, R3, y R4 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo, y Y es un anión como se define aquí. En

algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende haluros de amonio (p. ej.,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , o cualquier combinación de los mismos); haluros de tetraalquilamonio (p. ej. bromuro de tetrametilamonio, cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, combinaciones de los mismos, o similares); haluros de amonio heterocíclico (p. ej. haluro de N-metil-N-etilpirrolidinio, haluro de N-etil-N-metilpirrolidinio, combinaciones de los mismos o similares); o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden un agente de amonio cuaternario seleccionado del grupo conformado por cloruro de amonio, bromuro de amonio, bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio, bromuro de N-etil-N-metilmorfolinio, bromuro de N-metil-N-butilmorfolinio, bromuro de N-metil-N-etilpirrolidinio, bromuro de N,N,N-trietil-N-propilamonio, bromuro de N-etil-N-propilpirrolidinio, bromuro de N-propil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-(2-cloroetil)pirrolidinio, bromuro de N-metil-N-hexilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-butilpirrolidinio, dibromuro de trimetilen-bis(N-metilpirrolidinio), bromuro de N-butil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-propilpirrolidinio, bromuro de N-propil-N-pentilpirrolidinio, y cualquier combinación de los mismos. En algunos ejemplos, el electrolito comprende de aproximadamente **1% en peso** a aproximadamente 5% en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario. En algunos ejemplos, el electrolito comprende de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 7% en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario. Y, en algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio. En otros ejemplos, el electrolito comprende desde aproximadamente de 0,25 % en peso a aproximadamente de 1,25 % en peso de bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio. Y, en algunos ejemplos, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de bromuro de tetraetilamonio.

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

**[0207]** En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende un agente de amonio cuaternario seleccionado del grupo conformado por bromuro de tetraetilamonio (TEA), bromuro de N-etil-N-metilmorfolinio (MEM), bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio, bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-metil-1-propilpiperidinio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-decil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-4-metilpiridinio, bromuro de 1-hexilpiridinio, bromuro de tetraetilfosfonio, bromuro de 1-metil-1-propilpirrolidinio, bromuro de hexiltrimetilamonio, y bromuro de cetiltriethylamonio.

**[0208]** En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metil piridinio, o bromuro de 1-butil-1-metil pirrolidinio. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso (p. ej. de aproximadamente 1,5 % en peso a aproximadamente 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.

**[0209]** En algunas realizaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB). Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 1% en peso (p. ej. de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 0,5% en peso) de bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB).

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

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

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

**[0213]** En algunas realizaciones el electrolito comprende además de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 50% en peso de agua. En algunas realizaciones, el electrolito comprende además de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 45% en peso de agua. En algunos ejemplos, el agua se desmineraliza hasta que su resistencia es mayor que aproximadamente de 8  $M\Omega\cdot cm$  (p. ej. aproximadamente de 10  $M\Omega\cdot cm$  o más o mayor que aproximadamente de 10  $M\Omega\cdot cm$ ).

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

**[0215]** En algunas realizaciones, el electrolito comprende además de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso (p. ej. de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 1% en peso) de ácido acético. En realizaciones alternativas, el electrolito comprende de aproximadamente de 0,1% en peso a aproximadamente de 2% en peso de ácido acético, acetato de sodio, acetato de potasio, o cualquier combinación de los mismos.

**[0216]** En algunas realizaciones, el electrolito comprende además de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% en peso (p. ej. de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 5% en peso) de monohidrato de ácido cítrico. En algunas realizaciones, el electrolito comprende además de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% en peso (p. ej. de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 5% en peso) de monohidrato de citrato dihidrogenado de potasio.

**[0217]** En algunas realizaciones, el electrolito comprende además de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% en peso (p. ej. de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 5% en peso) ácido oxálico. En algunas realizaciones, el electrolito comprende además de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% en peso (p. ej. de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 5% en peso) de ácido oxálico.

**[0218]** En algunas realizaciones 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, dicianidamida, ácido succínico, sulfonato de metano de sodio, propionato de sodio, malonato de sodio, hexanoato de sodio, hexafluoroaluminato de sodio, ácido sebáico, 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 realizaciones los aditivos mejoran la electroquímica. En otras realizaciones los aditivos no cambian la electroquímica.

**[0219]** Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una celda electroquímica de halurode zinc secundaria que comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  o cualquier combinación de los mismos. de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso de KBr; de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en una glima; y de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario.

**[0220]** Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para su uso en una celda electroquímica de halurode zinc secundaria que comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso de KBr; de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en una glima; y de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario.

**[0221]** Otro aspecto de la presente invención provee un electrolito para su uso en una celda electroquímica de halurode zinc secundaria, que comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente de 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$  y de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 0,9% en peso de uno o más aditivos seleccionados de Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn, Fe, o cualquier combinación de los mismos.

**[0222]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de

ácido acético; y de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona .

**[0223]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio.

**[0224]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trimetilpropilamonio.

**[0225]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; y en donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de metiletilpiridino y bromuro de cetiltriethylamonio. En una realización adicional, el bromuro de metiletilpiridinio es bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio. En una realización adicional, el bromuro de metiletilpiridinio es bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio.

**[0226]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; Y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trietilpropilamonio, bromuro de metiletilpiridinio y bromuro de cetiltriethylamonio. En una realización adicional, el bromuro de metiletilpiridinio es bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio.

**[0227]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de

corona; Y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trietilpropilamonio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio y bromuro de cetiltriethylamonio.

**[0228]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; Y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de 1-butil 1-3-metilpiridinio y bromuro de cetiltriethylamonio.

**[0229]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; Y en el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de 1-etil-1-metilmorfolonio y bromuro de cetiltriethylamonio.

**[0230]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso de ácido acético; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 4% en peso de un éter de corona; y en donde o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio, y bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB).

**[0231]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; En donde el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de tetraetilamonio, bromuro de metiletilpiridinio y bromuro de cetiltriethylamonio.

**[0232]** En algunas realizaciones el electrolito comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de  $\text{ZnBr}_2$ ; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KBr; de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; En el que el uno o más agentes de amonio cuaternario comprende bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de 1-butil1-1-metilpirrolidinio y bromuro de cetiltriethylamonio.

**[0233]** *Métodos de preparación de un electrólito*

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar un electrolito para su uso en una celda electroquímica de haluro de zinc secundario que comprende mezclar  $\text{ZnBr}_2$ , KBr, KCl; agua, y uno o más agentes de amonio cuaternario para generar una mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de

ZnBr<sub>2</sub>; de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso de KBr; de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; y de aproximadamente 25% en peso a aproximadamente 45% en peso de agua.

**[0235]** Alternativamente la mezcla comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso de ZnBr<sub>2</sub>; de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 12% en peso de KBr; de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 14% en peso de KCl; de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso del uno o más agentes de amonio cuaternario; y de aproximadamente 25% en peso a aproximadamente 45% en peso de agua.

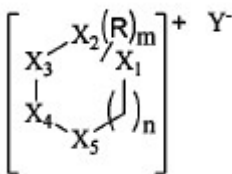
**[0236]** En algunas implementaciones la mezcla comprende de aproximadamente 32% en peso a aproximadamente 36% en peso de ZnBr<sub>2</sub>.

**[0237]** En algunas realizaciones la mezcla comprende de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso (p. ej. de aproximadamente 6% en peso a aproximadamente 10% en peso) de bromuro de potasio (KBr). En algunas realizaciones, el electrolito comprende de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 12% en peso de bromuro de potasio (KBr).

**[0238]** En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 12% en peso (p. ej. de aproximadamente 6% en peso a aproximadamente 10% en peso) de cloruro de potasio (KCl). En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 14% en peso de cloruro de potasio (KCl). En algunas implementaciones, la mezcla comprende de aproximadamente 11% en peso a aproximadamente 14% en peso de cloruro de potasio (KCl).

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

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



**Fórmula I**

tal como se describen aquí.

**[0241]** En algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden un agente de amonio cuaternario seleccionado del grupo conformado por un haluro de amonio (p. ej. NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>Cl, o cualquier combinación de los anteriores); un haluro de tetra-alquilamonio (p. ej. bromuro de tetrametilamonio, cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, combinaciones de los mismos o similares); haluros de amonio heterocíclicos (p. ej. haluro de N-metil-N-etilpirrolidinio, haluro de N-etil-N-metilpirrolidinio, combinaciones de los mismos o similares); o cualquier combinación de los mismos. En otras implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden un agente de

amonio cuaternario seleccionado del grupo conformado por cloruro de amonio, bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio, bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio, bromuro de N-etil-N-metilmorfolinio, bromuro de N-metil-N-butilmorfolinio, bromuro de N-metil-N-etilpirrolidinio, bromuro de N,N,N-trietil-N-propilamonio, bromuro de N-etil-N-propilpirrolidinio, bromuro de N-propil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-butilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-(2-cloroetil)pirrolidinio, bromuro de N-metil-N-hexilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-etil-N-butilpirrolidinio, dibromuro de trimetilen-bis(N-metilpirrolidinio), bromuro de N-butil-N-pentilpirrolidinio, bromuro de N-metil-N-propilpirrolidinio, bromuro de N-propil-N-pentilpirrolidinio, y cualquier combinación de los mismos. En algunos ejemplos, la mezcla comprende además de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de uno o más agentes de amonio cuaternario. Y, en algunas implementaciones, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio. En otros ejemplos, la mezcla comprende de aproximadamente de 0,25 % en peso a aproximadamente de 1,25 % en peso de bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio. Y, en algunos ejemplos, el uno o más agentes de amonio cuaternario comprenden bromuro de tetraetilamonio, bromuro de trimetilpropilamonio o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de bromuro de tetraetilamonio.

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

**[0243]** 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 comprende bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-1,3-metilpiridinio o bromuro de 1-butil-1-metil pirrolidinio. Por ejemplo, el electrolito comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 4% en peso (p. ej. de aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 3% en peso) de bromuro de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3- metilpiridinio o bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio.

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

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

**[0246]** Algunas implementaciones comprenden adicionalmente el mezclar una glima con  $\text{ZnBr}_2$  y otros ingredientes (p. ej. KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, y agua), en donde la mezcla comprende de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso (p. ej. de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 7,5% en peso de una glima). En algunos ejemplos, la glima comprende monoglima, diglima, triglima, tetraglima, o cualquier combinación de las mismas. Por ejemplo, la glima comprende tetraglima. En otros ejemplos la mezcla comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de tetraglima.

**[0247]** Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar DME-PEG con  $\text{ZnBr}_2$  y otros ingredientes (p. ej. KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, y/o glima) para generar la mezcla en donde la mezcla comprende de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 2,5% en peso (p. ej. de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 2,25% en peso) de mPEG. En algunos ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (p. ej., un número de peso molecular promedio  $M_n$ ) de aproximadamente 350 amu a aproximadamente 3000 amu. En otros ejemplos, el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (p. ej., un número de peso molecular promedio  $M_n$ ) de aproximadamente de 1200 amu a aproximadamente 3000 amu. Y, en algunos ejemplos, la mezcla comprende además de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 10% en peso de DME-PEG, en donde el DME-PEG tiene un peso molecular promedio (p. ej. un número de peso molecular promedio  $M_n$ ) de aproximadamente 1500 amu a aproximadamente 2500 amu (p. ej. aproximadamente 2000 uma).

**[0248]** Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar un éter de corona con  $\text{ZnBr}_2$  y otros ingredientes (p. ej. KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc). para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 4% en peso del éter de corona. En algunos ejemplos el éter de corona es 18-corona-6 o 15-corona-5. En algunos ejemplos la mezcla comprende de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 1% en peso del éter de corona.

**[0249]** Algunas implementaciones comprenden adicionalmente el mezclar un alcohol que es sustancialmente miscible en agua con  $\text{ZnBr}_2$  y otros ingredientes (p. ej. KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, glima, y/o DME-PEG) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 1,0% en peso del alcohol. Por ejemplo, el alcohol comprende un alcohol C1-4. En otros ejemplos, el alcohol comprende metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, sec-butanol, isobutanol, terbutanol, o cualquier combinación de los mismos. Y en algunos ejemplos, la mezcla comprende además de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 0,75% en peso de terbutanol.

**[0250]** Algunas implementaciones comprenden adicionalmente el mezclar un glicol C1-10 con  $\text{ZnBr}_2$  y otros ingredientes (p. ej. KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, glima, DME-PEG, y/o alcohol) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 5% en peso (p. ej. de aproximadamente 0,5% en peso a

aproximadamente 4% en peso) del glicol C1-10. En algunos ejemplos, el glicol comprende etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, neopentilglicol, hexalenglicol, o cualquier otra combinación de los mismos. Y, en algunos ejemplos, la mezcla comprende además de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 2,5% en peso de neopentilglicol.

**[0251]** Algunas implementaciones comprenden adicionalmente el mezclar uno o más aditivos seleccionados de Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn o Fe con  $\text{ZnBr}_2$  y otros ingredientes (p. ej. KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, glicol, DME-PEG, alcohol y/o glicol  $\text{C}_{1-10}$ ), en el que las mezclas comprenden menos de 1% en peso del uno o más aditivos seleccionados de Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn, or Fe. Por ejemplo, la mezcla comprende menos de 1% en peso de Sn y In.

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

**[0253]** Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar ácido acético con  $\text{ZnBr}_2$  y otros ingredientes (p. ej. KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc). para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso (p. ej. de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 1% en peso) de ácido acético.

**[0254]** Algunas implementaciones comprenden adicionalmente mezclar monohidrato de ácido cítrico con  $\text{ZnBr}_2$  y otros ingredientes (p. ej. KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc). para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% en peso (p. ej. de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 5% en peso) de monohidrato de ácido cítrico.

**[0255]** Algunas implementaciones comprenden adicionalmente el mezclar monohidrato de citrato dihidrogeno de potasio con  $\text{ZnBr}_2$  y otros ingredientes (p. ej. KBr, KCl, agente de amonio cuaternario, agua, etc) para generar la mezcla, en donde la mezcla comprende de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% en peso (p. ej. de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 5% en peso) de monohidrato de citrato dihidrogenado de potasio.

**[0256]** En algunas implementaciones, el  $\text{ZnBr}_2$ , KBr, KCl, agua y uno o más agentes de amonio cuaternario se mezclan a una temperatura de aproximadamente 15°C a aproximadamente 30°C (p. ej, temperatura ambiente).

**[0257]** En algunas implementaciones, el  $\text{ZnBr}_2$ , KBr, KCl; agua, y uno o más agentes de amonio cuaternario se mezclan bajo agitación (p. ej., la mezcla se agita).

**[0258]** En algunas implementaciones, las mezclas descritas en la presente se filtran opcionalmente. En algunas implementacione, las mezclas descritas en la presente se filtran. En algunas implementaciones, las mezclas descritas en la presente no se filtran.

**[0259]** B. Pila de baterías

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

borne de ánodo, el electrolito de haluro de zinc y los electrodos bipolares incluyen cualesquiera realizaciones descritas aquí.

**[0261]** 1. Marcos

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

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

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

**[0265]** En algunas realizaciones, cada lado del marco incluye una ranura de sellado 612 que se extiende alrededor del borde de periferia interna. En algunos ejemplos, cada ranura de sellado se dimensiona y se configura para conformarse al contorno del borde periférico de la correspondiente placa de electrodo bipolar o la placa extrema del borne retenida por el marco. Y, en algunas realizaciones, cada ranura de sellado se configura para recibir un empaque 116 (figura 21)(p. ej., un empaque o gasket) asentado en ella que forma un empaque sustancialmente libre de fugas, cuando el empaque se comprime entre la correspondiente placa de electrodo o la placa extrema y el marco cuando la celda electroquímica o pila de baterías se ensambla para proporcionar una interfase de sellamiento (a sealing interface) entre la placa de electrodo o la placa extrema y el marco. Los sellos cooperan para contener el electrolito entre las placas de electrodo opuestas y un marco o entre una placa del electrodo, una placa extrema y un marco.

**[0266]** En algunas realizaciones, el marco tiene una o más rejillas retenedoras 610 que se proyectan en la región interior abierta e impiden el movimiento de una placa de compresión 105 o una placa de electrodo cuando se ensambla la batería. En otras realizaciones, 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 canastilla de cátodo sustancialmente plana (p. ej. el compartimiento de la canastilla de cátodo) que sobresale alejándose de la superficie anterior de una placa de electrodo en una dirección hacia el marco. La

reja retenedora puede reducir o impedir la flexión y deformación de la canastilla de cátodo de la forma plana durante la carga del módulo de baterías. Las rejillas retenedoras pueden incluir orificios o muescas para reducir el peso total del marco.

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

## **[0268]** 2. Placas de compresión

**[0269]** En algunas realizaciones, la celda electroquímica o pila de baterías comprende un par de placas de compresión 105, 105a, 105b localizadas en los extremos de la celda electroquímica o pila de baterías. En algunas realizaciones, cada placa de compresión incluye una superficie exterior 512 y una superficie interior 504 dispuestas en un lado opuesto de la placa de compresión que la superficie exterior y opuesta a un marco adyacente. La figura 22 muestra la superficie exterior de la placa de compresión asociada con el borne de ánodo positivo (+) de la celda electroquímica o pila de batería y la superficie interior de la placa de compresión asociada con el cátodo negativo (-) de la celda electroquímica o pila de batería. En algunas realizaciones, las placas de compresión se forman de aluminio 6061-T6 y pueden fabricarse por troquelado. En otras realizaciones, las placas de compresión se forman de acero inoxidable y pueden fabricarse por mecanizado.

**[0270]** En algunas realizaciones, 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 realizaciones, las placas de compresión tienen huecos pasantes formados a través de las placas de compresión que operan para recibir uno o más tornillos de marco o barras de amarre 120. Por ejemplo, una primera fila de cuatro (4) huecos pasantes puede espaciarse (p. ej., espaciarse uniformemente) a lo largo del borde superior de cada placa de compresión y una segunda fila de cuatro (4) huecos pasantes puede espaciarse (p. ej., espaciarse uniformemente) a lo largo del borde inferior de cada placa de compresión.

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

**[0272]** En algunas realizaciones, la superficie interior de cada placa de compresión puede incluir una superficie sustancialmente plana que opera para acoplar una superficie exterior de un marco

adyacente. En algunas realizaciones, la superficie interior de cada placa de compresión define asimismo un área empotrada que tiene un tamaño y una forma configurados para recibir por lo menos una porción de un miembro conductor en forma de copa unido a, y sobresaliente de la placa extrema de borne asociada con la correspondiente placa de compresión adyacente. En algunas realizaciones, una abertura puede extenderse a través de las superficies interior y exterior de la placa extrema de la placa de compresión en lugar del área empotrada para exponer por lo menos una porción de un miembro conductor en forma de copa y el borne.

**[0273]** En algunas realizaciones de celdas electroquímicas o pilas de baterías de la presente invención, cada marco 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 (p. ej. tuercas 108 y/o arandelas 106, 110) para ensamblar una celda electroquímica o pila de baterías sustancialmente sellados.

**[0274]** En algunas realizaciones, cada marco, cada placa de compresión, cada placa extrema del 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 del cátodo y la región electroquímicamente activa comparten el mismo centro aproximado cuando los pasadores 112 se insertan a través de ellos.

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

**[0276]** Con referencia a las figs. 19 y 20, otro aspecto de la presente invención provee una pila de baterías bipolares que define un eje longitudinal L, la batería bipolar 1000 comprendiendo un par de ensambles del borne 104 en extremos próximo y distante correspondientes de la batería, cada ensamble de borne comprendiendo un miembro conductor en forma de copa 310 que consta de una pared del borne 312, una pared lateral 304, y un borde 306 separado de la pared del borne por la pared lateral; y una placa extrema de borne 302 que tiene superficies interna y externa 316, 318 coplanares con la pared de borne y que se unen al borde correspondiente en la superficie externa, donde la unión permite un flujo de corriente uniforme bi-direccional a través del miembro en forma de copa entre un borne correspondiente 308 y la placa extrema cuando la correspondiente pared del borne está en contacto eléctrico con el borne correspondiente. En algunas realizaciones, el ensamble de borne corresponde al ensamble de borne 104 ya descrito con referencia a las figuras 12-17. En algunas realizaciones, la pila de baterías 1000 comprende además por lo menos un par de electrodos bipolares 102, 102' intermedios organizados en una orientación paralela entre el par de ensambles de borne. En estas realizaciones, las celdas intermedias comprenden electrodos bipolares para distribuir corriente entre los ensambles de borne. Cada celda intermedia comprende un marco 114 que aloja componentes de la celda.

**[0277]** La fig. 20 es una vista esquemática de la pila de baterías de la figura. 19. En algunas realizaciones, cada pila de baterías o celda electroquímica comprende además placas de compresión correspondientes 105a, 105b opuestas a, y aseguradas con posibilidad de

desmontarse en contacto con las superficies externas de las placas extremas 302, cada placa de compresión comprendiendo un orificio 502a, 502b configurado para recibir el borne correspondiente 308. En algunas de estas realizaciones, por lo menos una parte de la pared del borne del miembro conductor en forma de copa queda expuesta a través del orificio de la placa de compresión. En otras realizaciones, la pared del borne y por lo menos una parte de la pared lateral quedan expuestas a través del orificio de las placas de compresión. La figura 7 ilustra las placas de compresión que tienen sus correspondientes orificios formados a través de ellas. En otras realizaciones, puede disponerse un área empotrada en la superficie interior de cada placa de compresión que se configura para recibir el miembro en forma de copa correspondiente. En estas realizaciones, un orificio de borne puede formarse a través del área empotrada de cada placa de compresión para exponer el borne. En algunas realizaciones, las superficies externas/exteriores de las placas de compresión incluyen muescas para reducir el peso total de las placas de compresión y contribuir a disipar el calor generado por la batería.

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

**[0279]** En algunas realizaciones, una región electroquímicamente activa de cada placa extrema de borne correspondiente comprende una primera área de superficie encerrada por el borde correspondiente y una segunda área de superficie restante por fuera de una periferia externa del borde correspondiente, las áreas de superficie primera y segunda siendo sustancialmente iguales.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### [0290]IV. EJEMPLOS

##### [0291] Ejemplo 1A - Formulaciones de electrolito

[0292] Los ingredientes usados en las formulaciones de electrolito descritos a continuación eran de grado reactivo.

[0293] Tabla 1: Ingredientes para electrolito ingrediente

| Ingrediente                                                    | Fuente                                             |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| ZnBr <sub>2</sub> (73-79 % ZnBr <sub>2</sub> 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-etilmorfolonio                            | ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel |
| neopentilglicol                                                | Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO                 |
| alcohol terc-butílico                                          | Alfa Aesar, Ward Hill, MA                          |
| Sn (SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)                      | Alfa Aesar, Ward Hill, MA                          |
| En (5% v/v en ácido nítrico diluido — 10,050                   | Inorganic Ventures, Christiansburg, VA             |
| ácido acético(glacial)                                         | Alfa Aesar, Ward Hill, MA                          |
| éter 18-corona-6                                               | Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO                 |
| éter 15-corona-5                                               | Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO                 |
| bromuro de tetraetilamonio                                     | Alfa Aesar, Ward Hill, MA                          |
| bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio                             | ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel |
| bromuro de 1-etil-1-metilmorfolonio                            | ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel |

|                                                 |                                                    |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| bromuro de cetiltrimetilamonio                  | Amresco, Solon, OH                                 |
| bromuro de 1-buti1-1-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                 |

| <b>Ingrediente</b>                     | <b>Fuente</b>                      |
|----------------------------------------|------------------------------------|
| monohidrato de ácido cítrico           | Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO |
| HBr (48% en peso en H <sub>2</sub> 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 |
| bromuro de trietil-N-metoximetilamonio | Hangzhou Yanshan Chemical Co.,Ltd. |
| bromuro de trimetilpropilamonio        | Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO |
| bromuro de trietilmetilamonio          | Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO |
| bromuro de hexiltrimetilammonio        | Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO |
| cloruro de cloroetilamonio             | Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO |

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

[0295] Tabla 2: Electrolito No. 1-1 formulación (formulación base)

| <b>Ingrediente</b>                 | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                  | 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             |
| <b>Total:</b>                      | <b>234,12</b>       | <b>100,00</b>    |

[0296] Electrolito No. 1-1 generó una mezcla turbia que no se filtró.

[0297] Electrolito No. 1-2 se formuló con los mismos ingredientes en las mismas cantidades, pero este electrolito se filtró antes de las pruebas.

[0298] Tabla 3: Electrolito No. 1-3 formulación.

| Ingrediente       | Cantidad (g) | % en peso |
|-------------------|--------------|-----------|
| ZnBr <sub>2</sub> | 85           | 34,82     |
| Agua              | 95           | 38,92     |
| KBr               | 21           | 8,60      |

| Ingrediente                        | Cantidad (g)  | % en peso     |
|------------------------------------|---------------|---------------|
| 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          |
| <b>Total:</b>                      | <b>244,12</b> | <b>100,00</b> |

[0299] Tabla 4: Electrolito No. 1-4 formulación.

| Ingrediente                        | Cantidad (g)  | % en peso     |
|------------------------------------|---------------|---------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                  | 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          |
| <b>Total:</b>                      | <b>238,57</b> | <b>100,00</b> |

**[0300]** La prueba de la formulación de electrolito no. 3 se preparó como una y mezcla filtrada y no filtrada **[0301]** Tabla 5: Electrolito No. 1-5 formulación.

| Ingrediente                        | Cantidad (g) | % en peso |
|------------------------------------|--------------|-----------|
| ZnBr <sub>2</sub>                  | 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      |

| Ingrediente                    | Cantidad (g)  | % en peso  |
|--------------------------------|---------------|------------|
| bromuro de tetraetilamonio     | 6,1           | 2,21       |
| 18-corona-6                    | 0,55          | 0,20       |
| bromuro de cetiltrimetilamonio | 0,4           | 0,15       |
| <b>Total:</b>                  | <b>275,42</b> | <b>100</b> |

**[0302]** Tabla 6: Electrolito No. 1-6 formulación.

| Ingrediente                         | Cantidad (g)  | % en peso     |
|-------------------------------------|---------------|---------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                   | 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 trimetilpropilamonio        | 6,1           | 2,61          |
| 18-corona-6                         | 0,55          | 0,23          |
| bromuro de cetiltrimetilamonio      | 0,4           | 0,17          |
| <b>Total:</b>                       | <b>234,12</b> | <b>100,00</b> |

**[0303]** Tabla 7: Electrolito No. 1-7 formulación.

| Ingrediente       | Cantidad (g) | % en peso |
|-------------------|--------------|-----------|
| ZnBr <sub>2</sub> | 85           | 34,88     |
| agua              | 95           | 38,98     |
| KBr               | 21           | 8,62      |
| KCl               | 20           | 8,21      |
| Ácido acético     | 1,11         | 0,46      |

|                                     |               |               |
|-------------------------------------|---------------|---------------|
| bromuro de 1-butil-1-metilpiridinio | 4,96          | 2,04          |
| bromuro de trimetilpropilamonio     | 6,1           | 2,50          |
| 18-corona-6                         | 0,55          | 0,23          |
| Citrato dihidrogenado de potasio    | 10            | 4,10          |
| <b>Total:</b>                       | <b>243,72</b> | <b>100,00</b> |

**[0304]** Tabla 8: Electrolito No. 1-8 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                 | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                  | 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             |
| <b>Total:</b>                      | <b>234,12</b>       | <b>100,00</b>    |

**[0305]** Tabla 9: Electrolito No. 1-9 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                 | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                  | 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             |
| <b>Total:</b>                      | <b>234,47</b>       | <b>100,00</b>    |

**[0306]** Tabla 10: Electrolito No. 1-10 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                 | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                  | 85                  | 34,70            |
| agua                               | 95                  | 38,78            |
| KBr                                | 21                  | 8,57             |
| KCl                                | 20                  | 8,16             |
| Ácido acético                      | 1,11                | 0,45             |
| bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio | 9,92                | 4,05             |

| <b>Ingrediente</b>             | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|--------------------------------|---------------------|------------------|
| bromuro de tetraetilamonio     | 12,2                | 4,98             |
| 18-corona-6                    | 0,55                | 0,22             |
| bromuro de cetiltrimetilamonio | 0,2                 | 0,08             |
| <b>Total:</b>                  | <b>244,98</b>       | <b>100,00</b>    |

**[0307]** Tabla 11: Electrolito No. 1-11 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                 | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                  | 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             |
| <b>Total:</b>                      | <b>243,92</b>       | <b>100,00</b>    |

**[0308]** Tabla 12: Electrolito No. 1-12 formulación.

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

**[0309]** Tabla 13: Electrolito No. 1-13 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                  | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|-------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                   | 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-metilmorfolonio | 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             |
| <b>Total:</b>                       | <b>233,92</b>       | <b>100,00</b>    |

**[0310]** Tabla 14: Electrolito No. 1-14 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                 | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                  | 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             |
| <b>Total:</b>                      | <b>233,92</b>       | <b>100,00</b>    |

**[0311]** Tabla 15: Electrolito No. 1-15 formulación.

| <b>Ingrediente</b> | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|--------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>  | 85                  | 35,29            |
| Agua               | 95                  | 39,44            |
| KBr                | 21                  | 8,72             |
| KCl                | 20                  | 8,30             |
| Ácido acético      | 1,11                | 0,46             |

| Ingrediente                         | Cantidad (g)  | % en peso     |
|-------------------------------------|---------------|---------------|
| 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          |
| <b>Total:</b>                       | <b>240,86</b> | <b>100,00</b> |

**[0312]** Tabla 16: Electrolito No. 1-16 formulación.

| Ingrediente                          | Cantidad (g)   | % en peso      |
|--------------------------------------|----------------|----------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 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 <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O | -0,0047        | -0,0019        |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025        | -0,0010        |
| ácido nítrico (de solución)          | -0,026         | -0,0106        |
| <b>Total:</b>                        | <b>-240,86</b> | <b>-100,00</b> |

**[0313]** Tabla 17: Electrolito No. 1-17 formulación.

| Ingrediente                        | Cantidad (g) | % en peso |
|------------------------------------|--------------|-----------|
| ZnBr <sub>2</sub>                  | 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      |

| <b>Ingrediente</b>                   | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|--------------------------------------|---------------------|------------------|
| 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 <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047             | -0,0019          |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025             | -0,0010          |
| ácido nítrico (de solución)          | -0,026              | -0,0104          |
| <b>Total:</b>                        | <b>-249,46</b>      | <b>-400,00</b>   |

**[0314]** Tabla 18: Electrolito No. 1-18 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                   | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|--------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 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 <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047             | -0,0019          |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025             | -0,0010          |
| ácido nítrico (de solución)          | -0,026              | -0,0104          |
| <b>Total:</b>                        | <b>-250,01</b>      | <b>-100,00</b>   |

**[0315]** Tabla 19: Electrolito No. 1-19 formulación.

| <b>Ingrediente</b> | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|--------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>  | 85                  | 34,83            |
| Agua               | 95                  | 38,93            |
| KBr                | 5,3                 | 2,17             |

| <b>Ingrediente</b>                   | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|--------------------------------------|---------------------|------------------|
| KCl                                  | 29,8                | 12,21            |
| Ácido acético                        | 1,11                | 0,45             |
| bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio   | 9,92                | 4,07             |
| bromuro de tetraetilamonio           | 12,2                | 5,00             |
| 18-corona-6                          | 0,55                | 0,23             |
| DME-PEG 2000                         | 4                   | 1,64             |
| DME-PEG 1000                         | 1                   | 0,41             |
| bromuro de cetiltrimetilamonio       | 0,1                 | 0,04             |
| SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047             | -0,0019          |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025             | -0,0010          |
| ácido nítrico (de solución)          | -0,026              | -0,0107          |
| <b>Total:</b>                        | <b>-244,01</b>      | <b>-100,00</b>   |

**[0316]** Tabla 20: Electrolito No. 1-20 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                    | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|---------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                     | 77,3                | 32,33            |
| Agua                                  | 95                  | 39,73            |
| ZnCl <sub>2</sub>                     | 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 <sub>2</sub> • 2H <sub>2</sub> O | -0,0047             | -0,0020          |
| In (In en solución ácido nítrico).    | -0,0025             | -0,0010          |
| ácido nítrico (de solución)           | -0,026              | -0,0109          |
| <b>Total:</b>                         | <b>-239,09</b>      | <b>400,00</b>    |

**[0317]** Tabla 21: Electrolito No. 1-21 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                   | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|--------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 67,5                | 28,70            |
| Agua                                 | 95                  | 40,39            |
| ZnCl <sub>2</sub>                    | 10,6                | 4,51             |
| KCl                                  | 33,2                | 14,12            |
| Ácido acético                        | 1,11                | 0,47             |
| bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio   | 9,92                | 4,22             |
| bromuro de tetraetilamonio           | 12,2                | 5,19             |
| 18-corona-6                          | 0,55                | 0,23             |
| DME-PEG 2000                         | 4                   | 1,70             |
| DME-PEG 1000                         | 1                   | 0,43             |
| bromuro de cetiltrimetilamonio       | 0,1                 | 0,04             |
| SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047             | -0,0020          |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025             | -0,0011          |
| ácido nítrico (de solución)          | -0,026              | -0,0111          |
| <b>Total:</b>                        | <b>-235,21</b>      | <b>-100,00</b>   |

**[0318]** Tabla 22: Electrolito No. 1-22 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                   | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|--------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 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 <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047             | -0,0017          |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025             | -0,0009          |

| <b>Ingrediente</b>          | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|-----------------------------|---------------------|------------------|
| ácido nítrico (de solución) | -0,026              | -0,0094          |
| <b>Total:</b>               | <b>-275,71</b>      | <b>-400,00</b>   |

**[0319]** Tabla 23: Electrolito No. 1-23 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                   | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|--------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 85                  | 32,92            |
| Agua                                 | 95                  | 36,80            |
| KBr                                  | 21                  | 8,13             |
| KCl                                  | 20                  | 7,75             |
| Ácido acético                        | 1,11                | 0,43             |
| bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio   | 14,88               | 5,77             |
| bromuro de tetraetilamonio           | 18,3                | 7,09             |
| 18-corona-6                          | 2,75                | 1,07             |
| bromuro de cetiltrimetilamonio       | 0,1                 | 0,04             |
| SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047             | -0,0018          |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025             | -0,0010          |
| ácido nítrico (de solución)          | -0,026              | -0,0101          |
| <b>Total:</b>                        | <b>-258,17</b>      | <b>-400,00</b>   |

**[0320]** Tabla 24: Electrolito No. 1-24 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                   | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|--------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 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 <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047             | -0,0019          |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025             | -0,0010          |

| Ingrediente                 | Cantidad (g)   | % en peso      |
|-----------------------------|----------------|----------------|
| ácido nítrico (de solución) | -0,026         | -0,0105        |
| <b>Total:</b>               | <b>-247,11</b> | <b>-400,00</b> |

**[0321]** Tabla 25: Electrolito No. 1-25 formulación.

| Ingrediente                          | Cantidad (g)   | % en peso      |
|--------------------------------------|----------------|----------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 85             | 34,40          |
| Agua                                 | 95             | 38,44          |
| KBr                                  | 21             | 8,50           |
| KCl                                  | 20             | 8,09           |
| Ácido acético                        | 1,11           | 0,45           |
| bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio   | 7,92           | 3,21           |
| bromuro de tetraetilamonio           | 14,2           | 5,75           |
| 18-corona-6                          | 2,75           | 1,11           |
| bromuro de cetiltrimetilamonio       | 0,1            | 0,04           |
| SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047        | -0,0019        |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025        | -0,0010        |
| ácido nítrico (de solución)          | -0,026         | -0,0105        |
| <b>Total:</b>                        | <b>-247,11</b> | <b>-100,00</b> |

**[0322]** Tabla 26: Electrolito No. 1-26 formulación.

| Ingrediente                          | Cantidad (g) | % en peso |
|--------------------------------------|--------------|-----------|
| ZnBr <sub>2</sub> .                  | 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 <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047      | -0,0019   |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025      | -0,0010   |

| Ingrediente                 | Cantidad (g)   | % en peso      |
|-----------------------------|----------------|----------------|
| ácido nítrico (de solución) | -0,026         | -0,0105        |
| <b>Total:</b>               | <b>-247,11</b> | <b>-100,00</b> |

**[0323]** Tabla 27: Electrolito No. 1-27 formulación.

| Ingrediente                          | Cantidad (g)   | % en peso      |
|--------------------------------------|----------------|----------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 85             | 34,71          |
| Agua                                 | 95             | 38,79          |
| KBr                                  | 21             | 8,57           |
| KCl                                  | 20             | 8,17           |
| Ácido acético                        | 1,11           | 0,45           |
| bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio   | 9,92           | 4,05           |
| bromuro de trietilmetilamonio        | 12,2           | 4,98           |
| 18-corona-6                          | 0,55           | 0,22           |
| bromuro de cetiltrimetilamonio       | 0,1            | 0,04           |
| SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047        | -0,0019        |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025        | -0,0010        |
| ácido nítrico (de solución)          | -0,026         | -0,0106        |
| <b>Total:</b>                        | <b>-244,91</b> | <b>-400,00</b> |

**[0324]** Tabla 28: Electrolito No. 1-28 formulación.

| Ingrediente                          | Cantidad (g) | % en peso |
|--------------------------------------|--------------|-----------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 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 <sub>2</sub> -2H <sub>2</sub> O | -0,0047      | -0,0020   |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025      | -0,0011   |

| Ingrediente                 | Cantidad (g)   | % en peso     |
|-----------------------------|----------------|---------------|
| ácido nítrico (de solución) | -0,026         | -0,0111       |
| <b>Total:</b>               | <b>-233,71</b> | <b>400,00</b> |

**[0325]** Tabla 29: Electrolito No. 1-29 formulación.

| Ingrediente                          | Cantidad (g)   | % en peso      |
|--------------------------------------|----------------|----------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 85             | 34,79          |
| Agua                                 | 95             | 38,89          |
| KBr                                  | 21             | 8,60           |
| KCl                                  | 20             | 8,19           |
| Ácido propiónico                     | 0,5            | 0,20           |
| bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio   | 9,92           | 4,06           |
| bromuro de tetraetilfosfonio         | 12,2           | 4,99           |
| 18-corona-6                          | 0,55           | 0,23           |
| bromuro de cetiltrimetilamonio       | 0,1            | 0,04           |
| SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047        | -0,0019        |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025        | -0,0010        |
| ácido nítrico (de solución)          | -0,026         | -0,0106        |
| <b>Total:</b>                        | <b>-244,30</b> | <b>-100,00</b> |

**[0326]** Tabla 30: Electrolito No. 1-30 formulación.

| Ingrediente                          | Cantidad (g) | % en peso |
|--------------------------------------|--------------|-----------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 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 <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047      | -0,0019   |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025      | -0,0010   |

| Ingrediente                 | Cantidad (g)   | % en peso      |
|-----------------------------|----------------|----------------|
| ácido nítrico (de solución) | —0,026         | —0,0106        |
| <b>Total:</b>               | <b>—245,12</b> | <b>—100,00</b> |

**[0327]** Tabla 31: Electrolito No. 1-31 formulación.

| Ingrediente                          | Cantidad (g)   | % en peso      |
|--------------------------------------|----------------|----------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 85             | 34,71          |
| Agua                                 | 95             | 38,79          |
| KBr                                  | 21             | 8,57           |
| KCl                                  | 20             | 8,17           |
| Ácido acético                        | 1,11           | 0,45           |
| bromuro de 1-etil-4-metilpiridinio   | 9,92           | 4,05           |
| bromuro de tetraetilfosfonio         | 12,2           | 4,98           |
| 18-corona-6                          | 0,55           | 0,22           |
| bromuro de cetiltrimetilamonio       | 0,1            | 0,04           |
| SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | —0,0047        | —0,0019        |
| In (In en solución ácido nítrico).   | —0,0025        | —0,0010        |
| ácido nítrico (de solución)          | —0,026         | —0,0106        |
| <b>Total:</b>                        | <b>—244,91</b> | <b>—100,00</b> |

**[0328]** En este Ejemplo 1, se ensayaron electrolitos que contenían diversos agentes de amonio cuaternario de la invención para evaluar el efecto de los agentes de amonio cuaternario sobre la energía y la estabilidad de una celda electroquímica con bromuro de zinc. La figura 32 ilustra rangos típicos de energía y estabilidad observados para la mayoría de los agentes de amonio cuaternario que se ensayaron y se clasificaron como agentes complejantes de amonio, agentes complejantes de piridinio o pirrolidinio o agentes complejantes de imidazolio. Electrolitos estables, es decir, los electrolitos que exhiben un pequeño cambio en el pH después de la exposición a Br<sub>2</sub> a 60°C durante siete días. Los electrolitos con una cinética Br<sub>2</sub> más rápida, es decir, que tiene una mayor potencia máxima en la corriente de limitación de Tafel para la reducción de Br resultará en celdas con mayor energía y también son deseables.

**[0329]** Experimento de estabilidad del pH

**[0330]** En este ejemplo 1, se realizaron experimentos de estabilidad en cada uno de los electrolitos ya indicados para determinar si los ingredientes en las formulaciones de electrolito eran estables o experimentaban una variación significativa en el pH cuando se exponían a Br<sub>2</sub> a 60°C durante siete días.

[0331] En la formulaciones que anteceden, el  $\text{ZnBr}_2$ , agua desionizada (agua des.), KBr, y KCl se agregaron a un frasco de 500 mL y se agitaron hasta que todas las sales se disolvieron (alrededor de 30 minutos). Se agregó entonces ácido acético seguido por ~5 minutos de agitación, seguido por la adición de un éter de corona (si estaba presente), DME-PEG (si estaba presente) y cualesquiera otros ingredientes orgánicos. Se agregaron enseguida los agentes de amonio cuaternario, seguidos por dihidrato de cloruro de estaño (si estaba presente) y la solución de indio - ácido nítrico (si estaba presente) se mezclaron en la formulación. Por último, se agregó ácido HBr concentrado a cada una de las formulaciones ya indicadas para ajustar el pH a aproximadamente 3.

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

[0333] Se tomó entonces el pH del electrolito enriquecido con bromo luego de agitar la botella. Sucesivamente, se envolvió un pedazo de Parafilm alrededor de la boca/tapa de la botella de color ámbar para hacerla hermética al aire, y el electrolito enriquecido se puso en 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.

#### [0334] Experimento de energía

[0335] Cada uno de los electrolitos enriquecidos con bromo se agregó a un frasco de base redonda de 3 cuellos. Un electrodo de trabajo de carbón vidrioso se agregó al primer cuello del frasco, un contraelectrodo de metal de Zn se agregó al segundo cuello del frasco y un electrodo de referencia de calomelano saturado se agregó al tercer cuello del frasco. Todos los electrodos se sumergieron en el electrolito enriquecido en el frasco. Se condujo un experimento de voltamperometría de barrido lineal (LSV - linear sweep voltammetry) donde el potencial se barrió desde 1,3V a 0,4V vs. el electrodo de calomelano saturado. El voltaje se barrió a una velocidad de 1 mV/s. La corriente resultante para oxidación de  $\text{Br}^-$  y reducción de  $\text{Br}_2$  se midió como una función del voltaje.

[0336] La energía máxima alcanzada durante la reducción de  $\text{Br}_2$  se calculó multiplicando la corriente limitante para la reducción de  $\text{Br}_2$  por el voltaje máximo logrado con la corriente limitante. La energía máxima para la reducción de  $\text{Br}_2$  se logró usualmente alrededor de 0,4V vs. el electrodo de calomelano saturado.

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

### **[0338] Ejemplo 1B – Celdas Electroquímicas que Incluyen Formulaciones de Electrolito del Ejemplo 1A.**

**[0339]** Con referencia a las figs. 35-38, los electrolitos seleccionados, formulados como se describe en el ejemplo 1A más arriba, se agregaron a celdas electroquímicas de prueba secas que se evaluaron con respecto a la capacidad de descarga, eficiencia coulombica, duración, y eficiencia energética como una función del número de ciclos de carga. Las celdas secas usadas en este ejemplo se formaron como se ilustra en figura 1. Cada una de las celdas de prueba incluyó 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, grosor ~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 canastilla de cátodo en la celda de prueba. 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 canastilla de cátodo se troqueló para tener una región de superficie reducida del compartimiento (longitud ~5,187 cm, ancho ~11,952 cm) y el ancho de la canastilla de cátodo desde el borde periférico de una pestaña al borde periférico de una pestaña opuesta arrojaron una longitud total de ~5,73 cm y un ancho total de ~12,495 cm, y una profundidad del 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 canastilla de cátodo en donde el centro de los orificios adyacentes a lo largo de una fila se espaciaron aproximadamente 0,065 cm en la dirección x y cada otra fila se espació aproximadamente 0,152 cm en la dirección y. La canastilla de cátodo se cargó con el separador y 3 bloques de material de 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 canastilla de cátodo. 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 alinearía aproximadamente o se centrará con el centro de la superficie reducida de la canastilla de cátodo. En consecuencia, este componente sirvió como un ensamble de cátodo de borne y electrodo bipolar para la celda de prueba. El ensamble de ánodo del borne se formó análogamente de una placa extrema del borne que tenía dimensiones sustancialmente idénticas a las de la placa de electrodo bipolar con un miembro en forma de copa elíptica que se soldó con láser a la superficie externa de las placas extremas del ánodo del borne,

de manera que el centro del miembro en forma de copa fuera aproximadamente colineal con el centro del miembro en forma de copa del ensamble de cátodo del borne. Miembros conductores en forma de copa se formaron de material troquelado de carburo de titanio. La celda de prueba se ensambló finalmente con la interposición de un marco único de polietileno de alta densidad que tenía un anillo de sellamiento asentado allí entre el ensamble de ánodo del borne y el ensamble del cátodo del borne y que comprimía los componentes entre dos placas de compresión opuestas de aluminio 6061-T6. Se construyeron celdas de prueba secas y se cargaron a capacidad con los electrolitos seleccionados descritos más arriba. Para estos experimentos, se utilizó un electrolito de control No. 1, como se describe en ejemplo 2, en la celda electroquímica de control.

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

**[0341] Ejemplo 2 – Electrolito No. 2-1.**

[0342] Experimentos con Celda Bipolar Estática (No Fluida):

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

**[0344]** Cada uno de los 28 electrodos bipolares de las pilas de baterías incluyó 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 una matriz de regla de acero revestido 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, grosor ~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 canastilla de cátodo en la celda de prueba. La placa de electrodo bipolar se formó de metal de titanio que se recubrió con TiC (comercialmente disponible de Titanium Metals Corporation, Exton, PA) y se formó en placas que tenían esquinas biseladas a 45° (Longitud -13,5 cm, ancho -8,375 cm, grosor -0,005 cm). La canastilla de cátodo se troqueló para tener una región de superficie reducida del compartimiento (longitud ~5,187 cm, ancho ~11,952 cm), y el ancho de la canastilla de cátodo desde el borde periférico de una pestaña al borde periférico de una pestaña opuesta arrojaron una longitud total de ~5,73 cm y un ancho total de ~12,495 cm y una profundidad del 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 canastilla de cátodo en donde el centro de los orificios adyacentes a lo largo de una fila se espaciaron aproximadamente 0,065 cm en la dirección x y cada otra fila se espació aproximadamente 0,152 cm en la dirección y. La canastilla de cátodo se cargó con el separador y 3 bloques de material de carbón para formar un ensamble de cátodo que se soldó con láser sobre la placa de electrodo con

un desfase de ~0,694 cm desde el borde inferior de la placa de electrodo y un desfase de ~0,502 cm desde cada uno de los bordes laterales de la placa de electrodo. El ensamble de cátodo se soldó con láser a la placa de electrodo a lo largo de la pestaña de la canastilla de cátodo.

**[0345]** El ensamble de cátodo de borne se formó soldando con láser un miembro conductor en forma de copa sobre un electrodo bipolar, tal como se describe más arriba, en el lado opuesto al ensamble de cátodo, de manera que el centro del miembro en forma de copa se alinearé o se centrará aproximadamente con el centro de la superficie reducida del ensamble de cátodo. El ensamble de ánodo de borne se formó igualmente por una placa extrema del borne que tenía dimensiones sustancialmente idénticas a las de la placa de electrodo bipolar con un miembro de forma de copa elíptica que se soldó con láser a la superficie externa de la placa extrema del ánodo del borne, de manera que el centro del miembro en forma de copa fuera aproximadamente colineal con el centro del miembro en forma de copa del ensamble de cátodo del borne. Los miembros conductores en forma de copa se formaron de material troquelado de carburo de titanio. Una porción de la superficie interna de la placa extrema del ánodo del borne correspondiente con la superficie reducida del ensamble de cátodo opuesto del ensamble de cátodo del borne se erosionó con chorro de arena para proporcionar una superficie rugosa. Las pilas de baterías de prueba se ensamblaron con la interposición de un marco de polietileno de alta densidad entre 1) la placa extrema del borne del cátodo y un electrodo bipolar, 2). cada uno de los electrodos bipolares, y 3), la placa extrema del ánodo del borne y un electrodo bipolar, que requirieron un total de 30 marcos. Cada uno de los 30 marcos tenían un anillo de sellamiento asentado en su primera superficie y un anillo de sellamiento asentado en su segunda superficie. Dos placas de compresión opuestas de aluminio 6061-T6 comprimían los 30 marcos contra los componentes adyacentes usando barras de amarre y elementos de sujeción como se ilustra en las figuras 18-20. Las pilas de baterías secas se construyeron y cargaron a capacidad con los electrolitos descritos a continuación.

**[0346]** Electrolito de control No. 1 1:

**[0347]** [0355] La formulación para el electrolito de control No. se basó en una fórmula descrita en la U.S.

Pat. No. 4.482.614. Electrolito de control No. 1 se formuló de la siguiente forma:

**[0348]** Tabla 32: Formulación para el electrolito de control de No. 1.

| Ingrediente        | Cantidad | % en peso |
|--------------------|----------|-----------|
| ZnBr <sub>2</sub>  | 675 g    | 67,5      |
| NH <sub>4</sub> Cl | 100 g    | 10        |
| PEG                | 15 g     | 1,5       |
| agua destilada     | 210 g    | 21        |

|               |               |            |
|---------------|---------------|------------|
| <b>Total:</b> | <b>1000 g</b> | <b>100</b> |
|---------------|---------------|------------|

**[0349]** Electrolito de control No. 2 2:

**[0350]** [0355] La formulación para el electrolito de control No. 2 se basó en una fórmula descrita en Yan, Jung Hoon, Yan, Hyeon Sun, Ra, Ho Won, et al. Effect of a surface active agent on performance of zing bromine redox flow batteries: Improvement in current efficiency and system stability, Journal of Power Sources 275 (2015) 294-297. Electrolito de control No. 2 se formuló de la siguiente forma:

**[0351]** Tabla 33: Formulación para el electrolito de control de No. 2.

| <b>Ingrediente</b>                    | <b>Cantidad</b> | <b>% en peso</b> |
|---------------------------------------|-----------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                     | 507 g           | 50,7             |
| ZnCl <sub>2</sub>                     | 68 g            | 6,8              |
| bromuro de N-metil-N-etilpirrolidinio | 155 g           | 15,5             |
| agua destilada                        | 270 g           | 27               |
| <b>Total:</b>                         | <b>1000 g</b>   | <b>100</b>       |

**[0352]** Formulaciones de electrolito 2-1:

**[0353]** Un electrolito de la presente invención se formuló de la siguiente forma:

**[0354]** Tabla 34: Prueba de electrolito No. 2-1 formulación.

| <b>Ingrediente</b> | <b>Cantidad</b> |
|--------------------|-----------------|
| ZnBr <sub>2</sub>  | 345 g           |
| KBr                | 85,2 g          |
| KCl                | 81,2 g          |
| tetraglima         | 32,5 g          |

| <b>Ingrediente</b>         | <b>Cantidad</b> |
|----------------------------|-----------------|
| DME-PEG 2000               | 16,2 g          |
| bromuro de tetraetilamonio | 25,5 g          |
| MEMBr                      | 8,5 g           |
| neopentilglicol            | 16,2 g          |

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| alcohol terc-butílico                | 4,1 g  |
| agua destilada                       | 385 g  |
| SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | 10 ppm |
| In                                   | 10 ppm |

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

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

**[0357]** Resultados:

**[0358]** Con referencia a las figs. 29A, y 29B, el gráfico de la energía de la pila de baterías (Wh) como una función del número de ciclos de carga demuestra que las pilas de prueba que usaban el electrolito de prueba mantuvieron energías de carga y descarga mayores durante más ciclos de carga que uno cualquiera de los electrolitos de control. Y el gráfico de la capacidad de la batería (Ah) como una función del número de ciclos de carga demuestra que las pilas de prueba que usaban la formulación del electrolito 2-1 mantuvieron capacidades de carga mayores sobre más ciclos de carga que uno cualquiera de los electrolitos de control.

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

**[0360]** [0368] Control Negativo – Se formaron dos celdas de prueba secas como se describe en el ejemplo 1B, excepto que la canastilla de cátodo en estas dos celdas poseían una serie no modulada de orificios en el compartimiento de la canastilla de cátodo. Las celdas de prueba secas se cargaron a capacidad con el electrolito de control No. 1 y cargaron.

**[0361]** [0369] Celdas de prueba – Se formaron tres celdas secas de prueba como se describe en el ejemplo 1B, que incluían el patrón de orificios modulado en la superficie reducida del compartimiento de la canastilla de cátodo. Las celdas de prueba secas se cargaron a capacidad con el electrolito de control No. 1 y cargaron.

**[0362]** Con referencia a las figs. 30A-31C, después de la carga, las celdas de prueba se desarmaron y se evaluó el chapado de zinc sobre las superficies anódicas de las celdas. Las figs. 30A y 30B muestran el chapado de zinc en las celdas de prueba de control negativo mientras las figuras 31A-31C muestran el chapado de zinc en las celdas de prueba. Las figs. 30A-31C ilustran el chapado de zinc mejorado que se observó para las celdas de prueba formadas de canastillas de cátodo que tenían patrones de orificios modulados en sus respectivos compartimientos. Como se observa en

las figuras 30A y 30B, el metal de zinc se deposita en un patrón irregular cuando la canastilla de cátodo correspondiente tiene una serie no modulada de orificios. En contraste, y como se observa en las figuras 31A, 31B, y 31C, el metal de zinc se deposita en un patrón más regular y completo cuando la correspondiente canastilla de cátodo tiene una serie modulada de orificios.

**[0363] Ejemplo 4: Rendimiento de la pila de baterías**

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

**[0365] Ejemplo 5: Bromuros de alquil amonio en electrolitos**

**[0366]** Los siguientes electrolitos se formularon de la siguiente forma:

**[0367]** Tabla 35: Electrolito No. 5-1 formulación.

| Ingrediente                          | Cantidad (g)   | % en peso      |
|--------------------------------------|----------------|----------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 85             | 34,71          |
| Agua                                 | 95             | 38,79          |
| KBr                                  | 21             | 8,57           |
| KCl                                  | 20             | 8,17           |
| Ácido acético                        | 1,11           | 0,45           |
| bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio   | 9,92           | 4,05           |
| cloruro de cloroetilamonio           | 12,2           | 4,98           |
| 18-corona-6                          | 0,55           | 0,22           |
| bromuro de cetiltrimetilamonio       | 0,1            | 0,04           |
| SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | —0,0047        | —0,0019        |
| In (In en solución ácido nítrico).   | —0,0025        | —0,0010        |
| ácido nítrico (de solución)          | —0,026         | —0,0106        |
| <b>Total:</b>                        | <b>—244,91</b> | <b>—100,00</b> |

**[0368]** Tabla 36: Electrolito No. 5-2 formulación.

| Ingrediente       | Cantidad (g) | % en peso |
|-------------------|--------------|-----------|
| ZnBr <sub>2</sub> | 85           | 34,73     |
| Agua              | 95           | 38,82     |

|     |    |      |
|-----|----|------|
| KBr | 21 | 8,58 |
|-----|----|------|

| Ingrediente                          | Cantidad (g)   | % en peso       |
|--------------------------------------|----------------|-----------------|
| KCl                                  | 20             | 8,17            |
| Ácido acético                        | 1,11           | 0,45            |
| bromuro de 1-etil-4-metilpiridinio   | 9,92           | 4,05            |
| bromuro de tetraetilamonio           | 6,0            | 2,45            |
| bromuro de trimetilpropilamonio      | 6,0            | 2,45            |
| 18-corona-6                          | 0,55           | 0,22            |
| bromuro de cetiltrimetilamonio       | 0,1            | 0,04            |
| SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047        | -0,0019         |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025        | -0,0010         |
| ácido nítrico (de solución).         | -0,026         | -0,0106         |
| <b>Total:</b>                        | <b>-244,71</b> | <b>--100,00</b> |

[0369] Tabla 37: Electrolito No. 5-3 formulación.

| Ingrediente                          | Cantidad (g) | % en peso |
|--------------------------------------|--------------|-----------|
| ZnBr <sub>2</sub>                    | 85           | 34,73     |
| Agua                                 | 95           | 38,82     |
| KBr                                  | 21           | 8,58      |
| KCl                                  | 20           | 8,17      |
| Ácido acético                        | 1,11         | 0,45      |
| bromuro de 1-etil-4-metilpiridinio   | 9,92         | 4,05      |
| bromuro de tetraetilamonio           | 6,0          | 2,45      |
| bromuro de trietilmetilamonio        | 6,0          | 2,45      |
| 18-corona-6                          | 0,55         | 0,22      |
| bromuro de cetiltrimetilamonio       | 0,1          | 0,04      |
| SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047      | -0,0019   |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025      | -0,0010   |
| ácido nítrico (de solución)          | -0,026       | -0,0106   |

|               |                |                |
|---------------|----------------|----------------|
| <b>Total:</b> | <b>-244,71</b> | <b>-100,00</b> |
|---------------|----------------|----------------|

**[0370]** Tabla 38: Electrolito No. 5-4 formulación.

| <b>Ingrediente</b> | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|--------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>  | 85                  | 34,73            |

| <b>Ingrediente</b>                   | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|--------------------------------------|---------------------|------------------|
| Agua                                 | 95                  | 38,82            |
| KBr                                  | 21                  | 8,58             |
| KCl                                  | 20                  | 8,17             |
| Ácido acético                        | 1,11                | 0,45             |
| bromuro de 1-etil-4-metilpiridinio   | 9,92                | 4,05             |
| bromuro de tetraetilamonio           | 6,0                 | 2,45             |
| bromuro de hexiltrimetilamonio       | 6,0                 | 2,45             |
| 18-corona-6                          | 0,55                | 0,22             |
| bromuro de cetiltrimetilamonio       | 0,1                 | 0,04             |
| SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O | -0,0047             | -0,0019          |
| In (In en solución ácido nítrico).   | -0,0025             | -0,0010          |
| ácido nítrico (de solución)          | -0,026              | -0,0106          |
| <b>Total:</b>                        | <b>-244,71</b>      | <b>-100,00</b>   |

**[0371]** Tabla 39: Electrolito No. 5-5 formulación.

| <b>Ingrediente</b>                 | <b>Cantidad (g)</b> | <b>% en peso</b> |
|------------------------------------|---------------------|------------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                  | 85                  | 34,73            |
| Agua                               | 95                  | 38,82            |
| KBr                                | 21                  | 8,58             |
| KCl                                | 20                  | 8,17             |
| Ácido acético                      | 1,11                | 0,45             |
| bromuro de 1-etil-4-metilpiridinio | 9,92                | 4,05             |

|                                             |                |                |
|---------------------------------------------|----------------|----------------|
| bromuro de tetraetilamonio                  | 6,0            | 2,45           |
| bromuro de trietil-N-metoximetilamonio      | 6,0            | 2,45           |
| 18-corona-6                                 | 0,55           | 0,22           |
| bromuro de cetiltrimetilamonio              | 0,1            | 0,04           |
| $\text{SnCl}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ | -0,0047        | -0,0019        |
| In (In en solución ácido nítrico).          | -0,0025        | -0,0010        |
| ácido nítrico (de solución)                 | -0,026         | -0,0106        |
| <b>Total:</b>                               | <b>-244,71</b> | <b>-100,00</b> |

**[0372]** Cada una de las soluciones en el presente ejemplo fue cargado en una pila de baterías seca, tal como se describe en el ejemplo 2.

**[0373]** Cada uno de las pilas de prueba se cargó inicialmente con un voltaje constante de 38,0 V, terminando a 15 minutos o menos de 100 mA. La carga continuó a una corriente constante de +7,16 Amps, terminando en una carga total acumulada de 58,5 V o 30 Ah. Las celdas se descargaron a una corriente constante de -8,0 A, terminando en 33 V.

**[0374]** Una gráfica de la voltamperometría cíclica para cada una de las pilas de prueba se proporciona en la figura 39.

#### OTRAS REALIZACIONES

**[0375]** Debería ser evidente que lo anterior se refiere solamente a las realizaciones preferidas de la presente invención y que se pueden hacer numerosos cambios y modificaciones aquí sin apartarse del espíritu y alcance de la invención como se define en las siguientes reivindicaciones y equivalentes de la misma.