

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 694**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 12/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2011 PCT/US2011/032233**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2011 WO2011159391**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2011 E 11717088 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2583348**

54 Título: **Celda de metal-aire con hidrofobicidad ajustada**

30 Prioridad:

15.06.2010 US 355081 P

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

14.06.2017

73 Titular/es:

**FLUIDIC, INC. (100.0%)
8455 North 90th Street Suite 4
Scottsdale, AZ 85258, US**

72 Inventor/es:

**FRIESEN, CODY A.;
KRISHNAN, RAMKUMAR;
TANG, TONI y
WOLFE, DEREK**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 616 694 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Celda de metal-aire con hidrofobicidad ajustada

5 Esta invención se realizó con el apoyo del gobierno de los Estados Unidos bajo el Contrato No. DB-AR-00000038 otorgado por el Departamento de Energía. El gobierno tiene ciertos derechos en la invención.

Solicitudes relacionadas

10 Esta solicitud reivindica prioridad con la solicitud provisional estadounidense con número de serie 61/355.081.

Campo de la invención

15 Las realizaciones de la invención están relacionadas con celdas electroquímicas de metal-aire y más particularmente con celdas electroquímicas de metal-aire que tienen un medio iónicamente conductor que comprende un líquido iónico hidrófobo ajustado.

Antecedentes

20 Las baterías de metal-aire incluyen típicamente un electrodo de combustible en el que se oxida combustible metálico, un electrodo de aire en el que se reduce el oxígeno y un electrolito para proporcionar conductividad iónica. Un factor limitante significativo con baterías de metal-aire convencionales es la evaporación de la solución electrolítica (es decir, el medio iónicamente conductor), particularmente la evaporación del disolvente, tal como agua en una solución acuosa electrolítica. Debido a que se requiere que el electrodo de aire sea permeable al aire para absorber oxígeno, también puede permitir que el vapor del disolvente, tal como vapor de agua, escape de la celda. Con el tiempo, la celda se vuelve incapaz de operar eficazmente debido al agotamiento del disolvente. De hecho, en muchos diseños de celdas este problema de la evaporación hace que la celda no pueda funcionar antes de que se consuma el combustible. Y este problema se exagera en celdas secundarias (es decir, recargables), porque el combustible puede ser recargado repetidamente durante la vida de la celda, mientras que no puede hacerse lo mismo con la solución electrolítica (ausencia de reposición a partir de una fuente externa).

25 Además, hay otros dos problemas asociados con las baterías electrolíticas acuosas: la electrolisis del agua durante la recarga y la autodescarga. Durante la recarga, se pasa una corriente a través de la batería para reducir el combustible oxidado en el electrodo de combustible. Sin embargo, parte de la corriente electroliza el agua dando como resultado la evolución (reducción) de hidrógeno en el electrodo de combustible y la evolución de oxígeno (oxidación) en el electrodo de oxígeno, tal como se representa en las siguientes ecuaciones:

(1) Reducción: $2 \text{H}_2\text{O} (l) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 (g) + 2 \text{OH}^- (\text{ac.})$ y

(2) Oxidación: $2 \text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \text{O}_2 (g) + 4\text{H}^+ (\text{ac.}) + 4e^-$

40 De esta manera, se pierde más electrolito acuoso de la batería. Además, los electrones que se consumen en la reducción del hidrógeno no están disponibles para reducir el óxido de combustible. Por lo tanto, la electrólisis parásita del electrolito acuoso reduce el rendimiento en ambos sentidos de la batería secundaria.

45 La autodescarga puede ser el resultado de impurezas en los electrodos o de la reacción con el electrolito. Típicamente, la autodescarga a partir de las impurezas en los electrodos es pequeña (2-3% de pérdida por mes). La reacción de un metal activo con agua y/o O_2 disuelto en el agua, sin embargo, puede ser bastante alta (20-30% por mes).

50 Para compensar estos problemas, las baterías de metal-aire con soluciones electrolíticas acuosas están típicamente diseñadas para contener un volumen relativamente alto de solución electrolítica. Algunos diseños de celdas incluso incorporan medios para reponer el electrolito desde un depósito adyacente para mantener el nivel de electrolito. Sin embargo, cualquiera de los dos enfoques redundante tanto en un mayor tamaño total de la celda, como en un mayor peso de la celda, sin mejorar el rendimiento de la celda (excepto para asegurar que existe un volumen significativo de solución electrolítica para compensar la evaporación del agua u otro disolvente a través del tiempo). Específicamente, el rendimiento de la celda se determina generalmente por las características del combustible, las características del electrodo, las características del electrolito y la cantidad de área superficial del electrodo disponible para que se llevan a cabo las reacciones. Sin embargo, el volumen de solución electrolítica en la celda generalmente no tiene un efecto beneficioso significativo sobre el rendimiento de la celda y, por lo tanto, generalmente sólo disminuye el rendimiento de la celda en términos de relaciones volumétricas y basadas en el peso (relación de potencia con respecto al volumen o al peso y relación de energía con respecto al volumen o al peso). Además, un volumen excesivo de electrolito puede crear una mayor cantidad de espacio entre los electrodos, lo que puede aumentar la resistencia óhmica y disminuir el rendimiento.

65 Se ha sugerido el uso de sistemas no acuosos para celdas electroquímicas (véase, por ejemplo, la patente estadounidense No. 5.827.602). En sistemas no acuosos, el electrolito acuoso puede ser reemplazado por un líquido iónico. Sin embargo, se sabe que los líquidos iónicos que contienen un ácido de Lewis fuerte tal como AlCl_3 liberan

gases tóxicos cuando se exponen a la humedad. Se ha investigado el uso de líquidos iónicos hidrófobos que resisten la humedad y por lo tanto no producen gases tóxicos para uso en baterías selladas de iones litio. Sería ventajoso disponer de electrolitos hidrófobos adecuados para uso en baterías de metal-aire.

5 Sumario de la invención

Una realización de la invención se refiere a una celda electroquímica que comprende un medio iónicamente conductor que comprende un líquido iónico hidrófobo que comprende iones positivos y iones negativos y al menos un aditivo hidrofílico. La celda comprende también un electrodo de combustible para oxidar un combustible y un electrodo de aire configurado para absorber y reducir el oxígeno gaseoso. El aditivo higroscópico modula la hidrofobicidad del líquido iónico para mantener la concentración del agua en el medio iónicamente conductor entre 0,1% en moles y 25% en moles cuando se expone al aire ambiente en condiciones normales a través de una humedad relativa del 15% al 95%.

10 En realizaciones preferidas, el aditivo hidrofílico es higroscópico. Otra realización de la invención se refiere al medio iónicamente conductor mismo para uso en la celda electroquímica.

15 Otros objetivos, aspectos y ventajas de la presente invención se pondrán de manifiesto a partir de la siguiente descripción detallada, de los dibujos adjuntos y de las reivindicaciones anexas.

20 Breve descripción de los dibujos

La invención se puede entender mejor haciendo referencia a la siguiente descripción y dibujos adjuntos que se usan para ilustrar realizaciones de la invención.

25 La figura 1 es un gráfico de la concentración de agua en función del tiempo para la colina bis(trifluoro-metil-sulfonyl) imida/ $ZnCl_2$.

La figura 2 es un diagrama esquemático de una celda electroquímica de acuerdo con una realización de la invención.

30 Descripción detallada

Las realizaciones de la invención incluyen una celda electroquímica que tiene un líquido iónico hidrófobo con una solubilidad en agua entre 0,001% y 25% (moles). Para los fines de esta solicitud, todos los porcentajes de la presente invención están en ppm, a menos que se indique lo contrario. Preferiblemente, la solubilidad en agua está entre 0,1% y 10%. Preferiblemente, la solubilidad en agua está entre 1% y 5%. Alternativamente, el contenido de agua puede estar entre 0,001% y 1%. Alternativamente, el contenido de agua puede estar entre 0,1% y 1%. Preferiblemente, el líquido iónico hidrófobo es compatible con el metal anódico de la celda de aire-metal y es capaz de soportar una o más especies reducidas de oxígeno. El líquido iónico hidrófobo es también preferentemente capaz de soportar oxidación de óxido para recarga y tiene una alta solubilidad para productos de reacción electroquímica producidos en la celda.

40 Las realizaciones de la invención mantienen un contenido de agua entre 0,001% y 25% cuando la humedad relativa varía de 0,1% a 99% o 10% a 90% a una temperatura de 20°C y a una presión de 1 atm (es decir, condiciones estándar). Otras realizaciones mantienen un contenido de agua entre 0,1% y 10% cuando la humedad relativa varía de 0,1% a 99% a una temperatura de 20°C y a una presión de 1 atm. Otras realizaciones mantienen un contenido de agua entre 0,5% y 10% cuando la humedad relativa varía de 10% a 90% a una temperatura de 20°C y a una presión de 1 atm. Incluso otras realizaciones mantienen un contenido de agua entre 0,1% y 10%, mientras que la humedad relativa varía de 10% a 90% a una temperatura de 20°C y a una presión de 1 atm. Todas estas condiciones se refieren generalmente al aire ambiente (es decir, al aire atmosférico normal, que es el entorno operativo típico de la celda, y el aire puede ser expuesto al líquido iónico a través de la porosidad del electrodo de aire como se discute a continuación.

50 Los líquidos iónicos se refieren generalmente a sales que forman líquidos estables que comprenden iones. Es decir, los líquidos iónicos están completamente disociados, que consisten esencialmente de iones negativos y positivos. Por lo tanto, los líquidos iónicos conducen inherentemente la electricidad. Además, los líquidos iónicos tienen una presión de vapor despreciable, baja viscosidad, amplio intervalo líquido (hasta 400°C), alta estabilidad térmica y una gran ventana electroquímica (> 5 V). Debido a estas propiedades, los líquidos iónicos típicamente no se evaporarán ni se consumirán durante el ciclo de carga/descarga de una celda electroquímica. Las realizaciones de la invención incluyen líquidos iónicos que tienen una presión de vapor igual o inferior a 1 mm Hg a 20°C por encima de su punto de fusión, y preferiblemente en o por debajo de 0,1 mm Hg o cero o esencialmente no puede ser medido a 20°C por encima de su punto de fusión. Los líquidos iónicos a temperatura ambiente ("RTIL") son sales que forman un líquido estable a 100°C o por debajo de 1 atmósfera de presión (es decir, tienen un punto de fusión a 100°C o por debajo de una 1 atmósfera). Para los propósitos de esta solicitud, un líquido iónico a baja temperatura se define como un líquido iónico que tiene un punto de fusión en o por debajo de 150°C a 1 atm. Los líquidos iónicos a baja temperatura también pueden incluir la especie RTIL.

65 Sin embargo, aunque los líquidos iónicos a baja temperatura o a temperatura ambiente se definen por sus respectivos puntos de fusión a 1 atmósfera, en algunas realizaciones la celda puede ser operada en un entorno con una presión

diferente y, por lo tanto, el punto de fusión puede variar con la presión de funcionamiento. Por lo tanto, la referencia a un punto de fusión a 1 atmósfera se utiliza como punto de referencia para definir estos líquidos, y no implica ni restringe sus condiciones reales de uso en funcionamiento.

5 Los IL vienen generalmente en dos formas: prótica y aprótica. Los IL próticos tienen protones disponibles que pueden ser oxidados o reducidos o pueden coordinarse con iones negativos, como oxígeno reducido. Se ha descubierto que estos protones disponibles aumentan la reacción de reducción de oxígeno. Algunos ejemplos de IL próticos se sintetizan a partir de combinaciones de aniones tetracloroaluminato, bis(trifluorometilsulfonil)imida, metilsulfonato, nitrato y acetato y cationes trietilamonio, dietilmetilamonio, dimetiletilamonio, triflato de dimetiletilamonio, etilamonio, α -picolinio, piridinio y 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, 2,6-di-terc-butilpiridina, y derivados de las guanidinas. Los IL apróticos típicamente no tienen actividad protónica. Algunos ejemplos de RTIL apróticos son sintetizados a partir de combinaciones de aniones cloruro (Cl^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), yoduro, tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonil)imida ($\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$)(TFSI), trifluorometanosulfonato ($\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}^-$), y cationes imidazolio, sulfonio, morfolinio, colina, pirrolidinio, amonio cuaternizado o fosfonio y sus derivados. Existen muchas otras opciones, y estas listas de ejemplos no pretenden ser limitantes de ninguna manera.

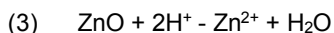
20 Muchos líquidos iónicos son altamente hidrófobos. Para estos IL, el contenido de agua del medio iónicamente conductor (es decir, el electrolito) es menor que 0,1% y puede ser esencialmente cero. Sin embargo, en las realizaciones de la presente invención, el electrolito puede incluir cantidades apreciables de agua. Por ejemplo, el contenido de agua puede estar entre 0,001% y 25%. En una realización, el contenido de agua puede estar entre 0,1% y 1%. En otra realización, el contenido de agua puede estar entre 1% y 5%. Los sistemas IL pueden ser próticos o apróticos.

25 En una batería de cinc-aire que utiliza electrolitos líquidos iónicos, el contenido de agua se controla típicamente para minimizar el desprendimiento de hidrógeno, la morfología de las placas de control y mantener una actividad de agua constante dentro de la celda. Al descargarse, el metal Zn es oxidado en el electrodo de combustible y solvatado o complejoado en solución, liberando electrones en el circuito. Simultáneamente, el oxígeno molecular se reduce en el electrodo de aire que consume los electrones liberados en el ánodo. Al alcanzar la solubilidad de iones de zinc, ZnO se precipita dentro de la celda. En carga, los iones Zn^{2+} se reducen en el electrodo negativo (combustible). Simultáneamente en el electrodo de aire, se produce una reacción de oxidación que da lugar a la evolución del oxígeno molecular.

35 En las baterías de metal-aire acuosas, la reacción de oxidación en el electrodo de aire durante la carga es simplemente la oxidación del agua. Esta reacción, además de liberar O_2 gaseoso, da lugar a iones H^+ que migran a través de la celda. Sin embargo, debido a que el zinc tiene un gran potencial para la reacción de reducción de hidrógeno en electrolitos acuosos, se observan eficiencias faradaicas del orden del 95%. La eficiencia faradaica o de corriente es la eficiencia con la que la carga (electrones) se transfiere en un sistema electroquímico. Las pérdidas de electrones son generalmente causadas por electrones que participan en reacciones improductivas y cortocircuitos. La reducción del hidrógeno es un ejemplo de tal reacción improductiva. Por lo tanto, el gran exceso de potencial para la reducción del hidrógeno (es decir, la barrera que debe superarse para la reducción del hidrógeno) sobre zinc significa que la reducción del hidrógeno es desfavorable, dando como resultado una alta eficacia faradaica.

45 Al desajustar la hidrofobicidad de los líquidos iónicos para permitir cualquier contenido de agua de 0,1-10% (o incluso más) en una batería de líquido iónico de zinc-aire, se soporten las reacciones de oxidación en el electrodo de aire durante la carga, es decir, el agua está disponible en el electrodo de oxígeno para la oxidación. Además, pequeñas cantidades de agua dentro de los líquidos iónicos desestabilizan la bien conocida especie de superóxido (HO_2) que se genera en un medio aprótico, ácidos conjugados de alto pKa y medio básico a través de reacciones de desproporción.

50 Un beneficio adicional para añadir agua al líquido iónico es que los iones H^+ liberados de la reacción de oxidación del agua acidifican transitoriamente suavemente el electrolito promoviendo con ello la solvatación del precipitado de ZnO . Más específicamente, el ion H^+ puede aumentar la acidez local al precipitado de ZnO , pero no puede acidificar la solución en una escala a granel. La solvatación de ZnO se puede describir en la siguiente reacción:



55 Además, pequeñas cantidades de agua en líquidos iónicos pueden disminuir sustancialmente la viscosidad, dando como resultado un aumento de la conductividad.

60 Además, la eficacia faradaica en electrolitos acuosos es alta (~ 95%). Esto es cierto incluso sin la adsorción específica de iones líquidos iónicos (o aditivos dentro de la celda). Debido a la alta eficacia faradaica en electrolitos acuosos, se espera que un electrolito líquido iónico con un contenido de agua del 5% tenga una pérdida faradaica del orden de 0,25% (5% de contenido de agua * 5% de pérdida = 0,25%).

65 Además, en algunas realizaciones, la hidrofobicidad del líquido iónico se puede ajustar con la adición de al menos un aditivo hidrofílico o higroscópico, tal como una sal higroscópica (por ejemplo, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{acetato})_2$, $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$). Es decir, el aditivo higroscópico puede modular la hidrofobicidad del líquido iónico para mantener la concentración de agua en el líquido iónico dentro de un intervalo deseado o en o cerca de un objetivo de estado estacionario deseado. La

sal higroscópica puede utilizarse para proporcionar una fuerza motriz para la entrada de agua en el líquido iónico. A través de esta hibridación hidrófoba/hidrofílica, y equilibrio con la atmósfera circundante, se puede mantener una actividad de agua constante o actividad de agua dentro de un intervalo deseado dentro de la celda.

5 El término higroscópico, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un aditivo que tiene una hidrofiliidad suficientemente fuerte (es decir, afinidad por el agua) que absorberá o incorporará activamente vapor de agua del aire ambiente en condiciones normales a una velocidad o capacidad superior a aquella que sería dictada por las condiciones de equilibrio. Hidrofílico significa tener una afinidad por el agua, y por lo tanto higroscópico es un subconjunto de hidrofílico. Un aditivo que es meramente hidrofílico puede usarse para modular la hidrofobicidad del líquido iónico, pero preferiblemente su hidrofiliidad es suficientemente alta para ser higroscópica. Por el contrario, algo que es hidrófobo repele el agua (aunque una pequeña cantidad puede estar presente debido a las condiciones de equilibrio).

15 Las características de un ejemplo de sistema electrolítico se ilustran en la Figura 1. La Figura 1 es un gráfico de la concentración de agua en función del tiempo para el sistema electrolítico de colina bis(trifluorometilsulfonil)imida/ ZnCl₂. Alternativamente, se puede usar un sistema electrolítico de butilmetilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)imida (c4mPirTFSI)/ZnCl₂. Para este experimento, se colocaron 100 microlitros de gotas de electrolito en un portaobjetos de vidrio para microscopio y se dejaron equilibrar con el ambiente del aire del laboratorio, que tenía una humedad relativa en el intervalo de 20-40%. El contenido de agua se determinó periódicamente con la titulación de Karl-Fisher. Cuando se añade 10 mM de ZnCl₂ a la colina bis(trifluorometilsulfonil)imida y se deja reposar sobre un contador, el contenido de agua sube desde esencialmente cero a 13.000 ppm (1,3%) en una hora (es decir, después de la exposición inicial del líquido iónico al aire del ambiente). En 24 horas, el contenido de agua alcanza una concentración en estado estacionario de aproximadamente 15.000 ppm (1,5%). Si se añade 100 mM de ZnCl₂, el contenido de agua sube desde esencialmente cero hasta 15.000 ppm (1,5%) en una hora y alcanza una concentración en estado estacionario de aproximadamente 17.000 ppm (1,7%) en 24 horas (es decir, después de la exposición inicial del líquido iónico al aire). Cuando en vez de eso se añade 440 mM de ZnCl₂, el contenido de agua sube de esencialmente cero a 41.000 ppm (4,1%) en una hora y alcanza una concentración en estado estacionario de aproximadamente 52.000 ppm (5,2%) en 24 horas. Los datos presentados se midieron en un laboratorio con una humedad relativa en el intervalo de 20-40% y temperatura de 22°C. El intervalo de humedad relativa impactará el contenido de agua en equilibrio, con mayor humedad relativa resultando en un mayor contenido de agua y concomitantemente menor humedad relativa que resulta en un menor contenido de agua. Idealmente, los experimentos de equilibrio se llevan a cabo bajo humedad relativa atmosférica y temperatura controladas.

35 La Figura 1 muestra que la adición de un compuesto higroscópico a un IL hidrófobo puede dar lugar a un IL que mantiene una concentración de agua bien definida. Preferiblemente, la cinética de admisión de agua y la concentración en estado estacionario son estables en una amplia gama de humedad relativa. Preferiblemente, la cinética y la concentración en estado estacionario son estables en un intervalo de humedad relativa entre 5% y 100%. Preferiblemente, la cinética y la concentración en estado estacionario son estables en un intervalo de humedad relativa entre 15% y 95%. Preferiblemente, la cinética y la concentración en estado estacionario son estables en un intervalo de humedad relativa entre 25% y 95%. Adicionalmente, el experimento ilustrado en la Figura 1 se llevó a cabo sin que el agua se consumiera en una reacción electroquímica.

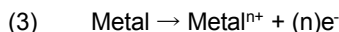
45 En otras realizaciones, un ejemplo de sistema electrolítico hidrófobo/hidrofílico es un líquido iónico compuesto de una mezcla de líquidos iónicos hidrófobos e hidrofílicos o una mezcla de líquidos iónicos hidrófobos e higroscópicos. La naturaleza precisa de la hidrofobicidad/hidrofiliidad/higroscopividad nativa de los líquidos iónicos en la mezcla, junto con la proporción relativa de cada constituyente determina el contenido de agua en equilibrio bajo un conjunto dado de condiciones atmosféricas. Un ejemplo no limitante de una mezcla de hidrofobicidad ajustada es un electrolito que comprende Zn(Tfsi)₂ 0,1 M añadido a la mezcla de butilmetilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)imida (c4mPirTFSI), un IL hidrófobo y trifluorometanosulfonato de butilmetilpirrolidinio (triflato de c4mPir), un IL higroscópico. Cuanto más (triflato de c4mPir) en la mezcla (c4mPyrTFSI):(triflato de c4mPir), menos hidrófobo el IL resultante.

50 En otra realización no limitante, el líquido iónico hidrófobo es butilmetilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)imida (c4mPirTFSI), preferiblemente con aniones y cationes en proporciones iguales o esencialmente iguales y el aditivo higroscópico es Zn(TFSI)₂, preferiblemente en una concentración de 10 mM -1,4 M, y preferiblemente en una concentración de 1 M. El contenido de agua en el líquido iónico, preferiblemente, alcanza una concentración en estado estacionario entre 70.000 ppm -100.000 ppm (7-10%) en 24 horas después de la exposición inicial al aire del ambiente en los intervalos de humedad indicados aquí. En otras realizaciones, se puede añadir un IL prótico a un IL aprótico. La adición puede realizarse por titulación o cualquier otro método adecuado. De esta manera, pueden añadirse protones a un IL predominantemente aprótico, mejorando así adicionalmente la reacción de reducción de oxígeno. De hecho, debido a que la adición de IL prótico puede controlarse en forma precisa, la actividad protónica puede adaptarse según se desee.

60 Se ha encontrado que los IL con iones que contienen F⁻ estable imparten hidrofobicidad. En particular, los aniones apróticos hexafluorofosfato (PF₆⁻), tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonil)imida (C₂F₆NO₄S₂⁻), nonaflato, bis(tosil)imida y trifluorometanosulfonato (CF₃O₃S⁻) han sido identificados como aniones que imparten hidrofobicidad adecuada.

Pueden hacerse referencia a las solicitudes de patente estadounidenses con seriales Nos. 61/267.240 y 12/776.962 para detalles adicionales referentes a la construcción y operación de una celda de líquido iónico de baja temperatura de metal-aire, cuyos contenidos totales se incorporan en la presente memoria.

5 En una batería metal-aire, el metal es el combustible. Es decir, durante la descarga el metal se oxida en el ánodo, proporcionando electrones que pueden ser utilizados para trabajo eléctrico. La reacción de oxidación se puede representar por la siguiente ecuación:



10

El combustible metálico puede ser de cualquier tipo, y puede ser electrodepositado, absorbido, depositado físicamente, o bien proporcionado en o constituyendo el electrodo de combustible. El combustible puede ser, por ejemplo, de cualquier metal, incluyendo aleaciones o hidruros de los mismos. Por ejemplo, el combustible puede comprender metales de transición, metales alcalinos, metales alcalinotérreos y otros metales "pobres". Los metales de transición incluyen, pero no se limitan a zinc, hierro, manganeso y vanadio. El metal alcalino más común es litio pero se pueden usar otros metales alcalinos. Los otros metales incluyen, pero no se limitan a, magnesio, aluminio y galio. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término combustible metálico se refiere ampliamente a cualquier combustible que comprende un metal, incluyendo un metal elemental, un metal enlazado en una molécula o complejo, incluyendo óxidos, aleaciones metálicas, hidruros metálicos, etc. El electrodo de combustible puede estar formado por el combustible metálico como el propio cuerpo del electrodo en algunas realizaciones.

15

20

25

30

El electrodo de combustible puede tener cualquier construcción o configuración. Por ejemplo, el electrodo de combustible puede ser una estructura porosa con una red tridimensional de poros, un tamiz de malla, una pluralidad de tamices de malla aislados entre sí o cualquier otro electrodo adecuado. El electrodo de combustible incluye un colector de corriente, que puede ser un elemento separado, o el cuerpo sobre el que se recibe el combustible puede ser electroconductor y, por lo tanto, también puede ser el colector de corriente. En una realización, el electrodo de combustible está laminado, enlazado, o unido a un soporte que proporciona la superficie externa del electrodo de combustible. Este soporte puede ser impermeable a los líquidos o esencialmente impermeable al líquido iónico para evitar que el líquido iónico permee hacia fuera a través del electrodo de combustible mediante su superficie externa. Más preferiblemente, el soporte es también impermeable al aire, y particularmente al oxígeno u otro oxidante, para evitar cualquier reacción parasitaria indeseable, tal como reducción del oxidante en presencia de la oxidación del combustible que se produce en el electrodo durante la descarga.

35

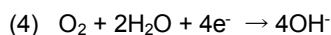
Se pueden encontrar más detalles sobre los combustibles metálicos y los electrodos de combustible en las solicitudes de patente estadounidense Nos. 12/385.217, 12/385.489, 12/885.268, 12/901.410, 12/631.484, 12/549.617, 13/09.923, 13/618.396, 61/313, 61/323.384, 61/329.278, 61/365.645, 61/394, 954, 61/358.339, 61/383.510 y 61/243.970, que se incorporan aquí en su totalidad.

40

Durante la descarga, se reduce el oxígeno en el electrodo de aire, consumiendo electrones. Existen varios mecanismos posibles para la reducción del oxígeno. La reacción de reducción de oxígeno puede producirse, por ejemplo, a través de uno de los tres mecanismos discutidos a continuación. Otros mecanismos, sin embargo, pueden ocurrir dependiendo del sistema químico escogido (líquido iónico, materiales de electrodo).

45

Un primer mecanismo posible y no limitativo es una reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones (ORR) en la que el producto es un dianión de oxígeno completamente reducido. La reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones puede representarse por la siguiente ecuación:



50

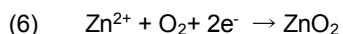
Dependiendo de la química específica del sistema, esta reacción puede formar un producto soluble o resultar localmente en la formación de un óxido metálico insoluble.

55

En esta reacción, los aniones liberados pueden servir para mediar la reacción continuada del ánodo. En relación con los otros mecanismos de reducción de oxígeno, la reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones tiene las ventajas de aumentar la densidad de energía y extraer el número máximo de electrones por molécula de oxígeno.

El segundo mecanismo posible y no limitativo es una ruta de peróxido de dos electrones. Un ejemplo de este mecanismo puede ser representado por la siguiente ecuación:

60



Este mecanismo tiene la ventaja de potenciales más altos relativamente bajos para la reacción de peróxido. También tiende a tener una mejor capacidad de recarga con relación al primer mecanismo. El mecanismo de peróxido de dos electrones, sin embargo, da lugar a una menor densidad de energía en la batería del electrodo de oxígeno con relación a un proceso de cuatro electrones.

65

El tercer mecanismo posible y no limitante es un ORR mixto de dos electrones/cuatro electrones que capitaliza el poder reductor de ciertos cationes aliovalentes. Un ejemplo de este mecanismo puede ser representado por la siguiente ecuación:



10 Lo importante en este mecanismo es que el producto involucra especies de O_2^- completamente reducidas generadas por el poder reductor del metal aliovalente. En este ejemplo, Mn^{2+} termina en el estado Mn^{4+} a la derecha. Este mecanismo tiene la ventaja de sobrepotenciales inferiores debido al poder reductor del catión aliovalente. Además, se pueden usar metales aliovalentes para elaborar celdas más eficientes. El mecanismo mixto de dos electrones/cuatro electrones, sin embargo, resulta en una batería de menor densidad de energía con respecto al proceso de cuatro electrones.

15 Los electrodos de aire son típicamente estructuras porosas hechas de materiales de politetrafluoroetileno (PTFE) tales como Teflon®. Preferiblemente, el material del electrodo de aire tiene un alto grado de solvofobicidad con el electrolito. La solvofobicidad dentro del electrodo de aire cumple funciones duales de "impermeabilizar" (es decir, evitar que el electrolito líquido salga de la celda) y mejorar el acceso de oxígeno en el aire al catalizador de reacción de reducción de oxígeno dentro de la estructura porosa. El acceso al catalizador se ve reforzado por la solvofobicidad debido a un aumento en la longitud de la línea de unión triple del electrolito del catalizador de aire. El aumento en la longitud de la línea de unión triple reduce las limitaciones de transporte. Aunque un carácter solvofóbico fuerte es ventajoso, sin embargo, la inclusión de constituyentes solvofílicos en el electrodo mejora la tortuosidad de la unión triple, mejorando la densidad superficial del sitio de reacción.

20 La Figura 2 ilustra una celda electroquímica de IL de baja temperatura ("celda electroquímica"), generalmente indicada como 10, de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. Como se ilustra y describe a continuación, la celda electroquímica 10 incluye una pluralidad de electrodos que incluyen un primer electrodo 12 y un segundo electrodo 14. En otras realizaciones, el primer electrodo o el segundo electrodo de la celda electroquímica 10 pueden ser proporcionados por configuraciones diferentes a las de un solo electrodo. Por lo tanto, el uso de un solo electrodo tal como se presenta en la Figura 1 para cada uno del primer electrodo 12 y el segundo electrodo 14 no pretende ser limitativo. En la realización no limitante ilustrada en la figura 1, el primer electrodo 12 es un cátodo, y más específicamente un cátodo de aire, y se denominará en lo sucesivo electrodo de aire 12. El segundo electrodo 14 es un ánodo, y se denominará en lo sucesivo como un electrodo metálico 14. En una realización, y como se describe más adelante, la celda electroquímica 10 puede generar electricidad en virtud de una reacción media de oxidación de un combustible en el electrodo metálico 14 en paralelo, es decir, sustancialmente al mismo tiempo con una reacción media de reducción de un oxidante 20 en el electrodo de aire 12. La realización ilustrada no pretende ser limitativa de ninguna manera.

35 Como se muestra en la Figura 2, y como se discute con más detalle a continuación, el electrodo de aire 12 y el electrodo metálico 14 están separados para formar un espacio 16 entre ellos. Un RTIL, generalmente indicado como 18, puede fluir a lo largo del espacio 16 de manera que el IL 18 de baja temperatura pueda entrar en contacto tanto con el electrodo de aire 12 como con el electrodo metálico 14 al mismo tiempo. En una realización, debe entenderse que la celda electroquímica 10 puede estar orientada de cualquier manera, y el IL de baja temperatura puede fluir en direcciones distintas a las ilustradas. De este modo, se hacen referencias direccionales con respecto a la orientación como se muestra en la Figura 1, y no se pretende que limiten una realización de trabajo a ninguna orientación particular. En otras realizaciones, el IL 18 a baja temperatura puede ser estático sin ningún flujo en absoluto. El IL 18 de baja temperatura puede hacer contacto con el electrodo de aire 12 en una interfase 24 de IL del electrodo de aire/baja temperatura. El IL 18 de baja temperatura puede hacer contacto con el electrodo metálico 14 en una interfase 26 de IL de electrodo metálico/baja temperatura. En realizaciones alternativas, el IL de baja temperatura no fluye. Es decir, no se incluye ningún mecanismo para el flujo forzado en la celda.

40 Como se ha mencionado anteriormente, puede tener lugar una reacción media de reducción en el electrodo de aire 12. En una realización, un oxidante 20 puede reducirse a través de la reacción media de reducción en el electrodo de aire 12. Para efectos ilustrativos no limitantes, los electrones del electrodo metálico 14 pueden fluir hacia un circuito externo 22 (es decir, una carga) y retornar al electrodo de aire 12 para facilitar la reducción del oxidante 20. El oxidante 20 se reduce en el electrodo de aire 12 en los sitios 21 de reacción de reducción del oxidante. En una realización, se utiliza un catalizador para facilitar la reacción media de reducción del oxidante en los sitios 21 de reacción de reducción del oxidante. El electrodo de aire 12 puede incluir material catalizador, tal como óxido de manganeso, níquel, cobalto piroilizado, carbón activado, plata, platino o cualquier otro material catalizador o mezcla de materiales con actividad elevada de reducción de oxígeno para catalizar la reducción del oxidante, que se discutirá más adelante. En una realización, el electrodo de aire 12 puede ser poroso y el cuerpo poroso con un área de superficie alta puede comprender el material del catalizador.

50 En una realización, el electrodo de aire 12 puede ser un electrodo de aire 12 pasivo o de respiración que está expuesto pasivamente, tal como a través de ventanas o aberturas a una fuente oxidante (típicamente oxígeno presente en el aire del ambiente) y absorbe el oxidante 20 para el consumo en las reacciones de la celda electroquímica 10. Es decir, el oxidante 20, permeará desde la fuente oxidante hasta el electrodo de aire 12. Por lo tanto, el oxidante 20 no necesita

5 ser bombeado activamente o bien dirigido al electrodo de aire 12, tal como a través de una entrada. Cualquier parte del electrodo de aire 12 mediante la cual el oxidante 20 es absorbido o bien permeado o puesto en contacto con el electrodo de aire 12 puede denominarse genéricamente como una "entrada". El término entrada puede abarcar ampliamente todas las formas de suministrar oxidante al electrodo de aire 12 para la reacción media de reducción del oxidante en los sitios 21 de reacción de reducción del oxidante en el electrodo de aire 12.

10 Mediante una ilustración no limitativa, el electrodo de aire 12 puede ser un electrodo permeable a los gases que tiene una superficie externa expuesta al aire del ambiente de tal manera que el oxidante 20 comprende oxígeno que permea el electrodo de aire 12. Similarmente, el electrodo de aire 12 puede comprender una membrana de barrera en la superficie exterior del electrodo de aire 12 que es permeable a los gases e impermeable a los líquidos para permitir la permeación del oxidante 20 a través de la superficie exterior del electrodo de aire 12 e impedir que el IL18 de baja temperatura fluya a través de la superficie exterior del electrodo de aire 12. En una realización, el electrodo de aire 12 puede ser un cuerpo poroso cubierto en el lado interno por una capa permeable a líquidos a través de la cual puede pasar el IL 18 de baja temperatura de modo que el IL18 de baja temperatura pueda entrar en contacto con el cuerpo poroso.

20 La relación entre el IL18 de baja temperatura y el electrodo de aire 12 puede afectar la densidad energética total de la celda electroquímica 10. Por esa razón, las características de presión de vapor y tensión superficial del IL 18 de baja temperatura en vista del electrodo de aire 12 debe ser seleccionado cuidadosamente. Por ejemplo, en una realización, el electrodo de aire 12 puede repeler el IL de baja temperatura de modo que pueda evitar que el IL18 de baja temperatura fluya, es decir, fluya de manera capilar a través del electrodo de aire 12. En otra realización, el electrodo de aire 12 puede estar diseñado con porosidad para absorber el IL de baja temperatura de manera que exponga al IL de baja temperatura a más área superficial del electrodo de aire 12 con el fin de permitir las reacciones electroquímicas deseadas en el electrodo de aire 12. El electrodo de aire 12 puede soportar la decoración del catalizador en los sitios 21 de reacción de reducción del oxidante para mejorar la eficacia de la reacción. En una realización, el catalizador puede estar decorado con iones metálicos que pueden aumentar la actividad del catalizador para catalizar la reacción de reducción del oxidante en los sitios 21 de reacción de reducción del oxidante en el electrodo de aire 12. El electrodo de aire 12 puede tener una alta conductividad iónica para proporcionar reactivos y eliminar los productos de la reacción de reducción del oxidante del electrodo de aire 12. En una realización, el electrodo de aire 12 puede tener un alto carácter de conductividad eléctrica para transportar electrones desde la carga externa 22 a los sitios 21 de reacción de reducción del oxidante. Las características del electrodo de aire 12 y del IL 18 de baja temperatura se pueden definir adicionalmente.

35 En una realización, los subproductos 28 de óxido metálico pueden formarse en el electrodo metálico 14. Aunque los iones oxidantes reducidos en un electrolítico acuoso se coordinan, es decir, donan electrones a moléculas de agua para formar agua, peróxidos y/o hidróxidos y, por lo tanto, aumentando los problemas con la presión de vapor y la corrosión, en esta realización no limitante, el IL18 de baja temperatura puede promover tanto la reacción de reducción del oxidante en el electrodo de aire 12 como la conducción de los iones oxidantes reducidos al electrodo metálico 14. Como apoyo a este resultado, el IL 18 de baja temperatura puede contener especies solubles que interactúan con los iones oxidantes reducidos, siendo el IL 18 de baja temperatura típicamente prótico. El IL 18 de baja temperatura también puede soportar los iones oxidantes reducidos a medida que migran al electrodo metálico 14. Mediante una ilustración no limitativa, la migración de los iones oxidantes reducidos puede referirse al transporte de iones oxidantes reducidos a través del transporte por convección, o transporte por conducción o transporte por difusión. El IL 18 de baja temperatura también puede soportar los iones de combustible metálicos oxidados que permanecen en el electrodo metálico 14. Al hacer esto, el IL 18 de baja temperatura promueve la reacción entre los iones oxidantes reducidos y los iones de combustible metálico oxidados para producir los subproductos 18 d óxido metálico. En una realización, los subproductos 28 de óxido metálico pueden almacenarse en el electrodo metálico 14. En una realización en la que el subproducto 28 de óxido metálico se almacena en el electrodo metálico 14, esta realización se usa mejor como batería primaria (es decir, no recargable), ya que el oxígeno se almacena en el electrodo metálico 14 y no está disponible localmente para un electrodo que produce oxígeno para la oxidación de las especies reducidas de oxígeno.

50 En otra realización, los subproductos 28 de óxido metálico pueden formarse en el electrodo de aire 12. En esta realización no limitativa, el electrodo de aire 12 cataliza la reacción de reducción del oxidante en los sitios 21 de reacción de reducción del oxidante en el electrodo de aire 12. En una realización, el IL 18 de baja temperatura (típicamente aprótico) puede ser químicamente compatible con metal puro o aleación metálica, y pueden existir altas concentraciones de los iones de combustible metálico oxidados en el IL 18 de baja temperatura. En otra realización, se añaden iones metálicos al electrolito que forman subproductos 28 de óxido metálico en el electrodo de aire 12. Como se discutió anteriormente, los iones metálicos añadidos pueden o no ser del mismo metal que el electrodo metálico. En otra realización, los subproductos 28 de óxido metálico se almacenan localmente en el electrodo de aire 12. Debido a que los subproductos 28 de óxido metálico se forman y almacenan localmente en el electrodo de aire 12 durante la descarga, un suministro listo de oxígeno (presente en el óxido metálico almacenado localmente) está disponible localmente en el electrodo de aire durante la recarga. De esta manera, se puede mejorar la reversibilidad de la celda. Por el contrario, cuando los óxidos se almacenan en el electrolito líquido iónico, los óxidos se distribuyen típicamente en todo el electrolito y la cantidad de óxido disponible para el electrodo de aire se limita a la interfase electrólito/aire y una velocidad a la cual el óxido puede difundirse dentro del electrolito a esa interfase.

El almacenamiento del óxido metálico localmente en el electrodo de aire es facilitado por el electrodo de aire 12 que tiene un tamaño de poro en al menos las regiones que están en contacto con el líquido iónico suficiente para contener el óxido dentro del cuerpo del electrodo de aire 12. Es decir, el tamaño de poro puede depender del tamaño del óxido. Una red de dichos poros puede aumentar la capacidad de almacenamiento del electrodo de aire 12.

En otra realización, el IL 18 de baja temperatura puede soportar la solvatación de estos iones de combustible metálico oxidados en el electrodo metálico 14. Es decir, los iones IL de baja temperatura pueden rodear los iones de combustible metálico y, al hacerlo, el IL 18 de baja temperatura puede ayudar a mantener la forma iónica del combustible metálico a medida que los iones de combustible metálico oxidados solvatados migran al electrodo de aire 12. Típicamente, el IL de baja temperatura será aprótico. Mediante una ilustración no limitativa, la migración de los iones de combustible metálico oxidados, solvatados puede referirse al transporte de los iones de combustible metálico oxidados, solvatados mediante transporte por convección, o transporte por conducción o transporte por difusión. Una vez en el electrodo de aire 12, los iones de combustible metálico solvatados pueden reaccionar con los iones oxidantes reducidos, y esta reacción puede dar lugar a subproductos 28 de óxido metálico. En una realización, los subproductos 28 de óxido metálico pueden almacenarse en el electrodo de aire 12.

En una realización, el subproducto 28 de óxido metálico puede catalizar la reacción de reducción del oxidante en el electrodo de aire 12. En una realización, la celda electroquímica 10 puede incluir una celda electroquímica regenerativa y un sistema de recuperación de oxígeno. Ejemplos de tales dispositivos se muestran, por ejemplo, en la solicitud de patente estadounidense No. 12/549.617, presentada el 28 de agosto de 2009, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

En una realización, la fuente oxidante es el aire del ambiente, y el oxidante 20 es oxígeno. En una realización, el oxígeno como el oxidante 20 puede reducirse en el electrodo de aire 12 para formar iones de oxígeno reducidos. En una realización, el oxígeno puede ser suministrado desde un sistema de recuperación del oxígeno liberado usado en la celda electroquímica regenerativa. Otros ejemplos de celdas electroquímicas que pueden ser realizaciones útiles de la presente invención se muestran aquí, por ejemplo, en la solicitud de patente estadounidense No. 12/549.617, presentada el 28 de agosto de 2009, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

Los electrolitos de la presente invención se pueden utilizar en otras configuraciones de celdas. Una configuración de celda alternativa, por ejemplo, comprende una celda compacta devanada ilustrada en las solicitudes de patente estadounidense Nos. 61/267.240 y 12/776.962, incorporadas aquí como referencia en su totalidad.

Debido a la evaporación, la electrólisis del agua durante la recarga y la autodescarga, los electrolitos acuosos son problemáticos para las baterías metálicas de aire. Estos problemas no sólo dan lugar a una pérdida de electrolito, sino también a una reducción en la eficiencia en ambos sentidos de una batería recargable. El uso de un electrolito líquido iónico reduce o puede eliminar algunos de estos problemas. Incluso con un electrolito líquido iónico, sin embargo, la presencia de agua puede causar la liberación de gases tóxicos y/o provocar autodescarga. Por otra parte, un electrolito líquido iónico según realizaciones de la invención puede incluir pequeñas cantidades de agua. Por ejemplo, se ha encontrado que los contenidos de agua de 10-100 ppm mejoran la reducción de oxígeno de los sistemas apróticos sin provocar autodescarga inaceptable o liberación de gases tóxicos.

Las realizaciones anteriores se han proporcionado únicamente para ilustrar un ejemplo de la presente invención y no deben considerarse como limitantes. Por el contrario, la presente invención abarca todas las modificaciones, sustituciones, alteraciones y equivalentes con el espíritu y el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Reivindicaciones

1. Una celda electroquímica que comprende:
 - 5 un medio iónicamente conductor que comprende un líquido iónico hidrófobo de baja temperatura que comprende iones positivos e iones negativos y al menos un aditivo higroscópico seleccionado del grupo que consiste en ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{acetato})_2$ y $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$; un electrodo de combustible para oxidar un combustible; y un electrodo de aire para absorber y reducir el oxígeno gaseoso.
 - 10 2. La celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el aditivo higroscópico modula la hidrofobicidad del líquido iónico para mantener una concentración de agua en el medio iónicamente conductor entre 0,001% molar y 25% molar cuando se expone al aire del ambiente en condiciones estándar a través de una humedad relativa del 15% al 95%.
 - 15 3. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en la que el electrodo de aire comprende politetrafluoroetileno (PTFE).
 - 20 4. La celda electroquímica de acuerdo a la reivindicación 1, en la que el electrodo de combustible comprende un combustible metálico.
 5. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en la que el electrodo de combustible es poroso.
 6. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en la que el líquido iónico de baja temperatura es aprótico.
 - 25 7. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en la que el líquido iónico hidrófobo de baja temperatura se selecciona del grupo que consiste en colina, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, butilmetilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonyl)imida (c4mPirTFSI) y n-etil n-metilmorfolinio bis(trifluorometilsulfonyl)imida (c2nmm TFSI).
 - 30 8. La celda electroquímica de la reivindicación 8, en la que la concentración del aditivo higroscópico está entre 10 y 500 mM.
 9. La celda electroquímica de la reivindicación 8, en la que la hidrofobicidad del líquido iónico es tal que el contenido de agua aumenta desde esencialmente cero hasta aproximadamente 13.000 ppm (1,3%) en una hora cuando el líquido iónico se expone inicialmente al aire del ambiente.
 - 35 10. La celda electroquímica de la reivindicación 9, en la que la hidrofobicidad del líquido iónico es tal que el contenido de agua aumenta desde esencialmente cero hasta aproximadamente 41.000 ppm (4,1%) en una hora cuando el líquido iónico se expone inicialmente al aire del ambiente.
 - 40 11. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en la que el líquido iónico de baja temperatura comprende una presión de vapor igual o inferior a 1 mm Hg a 20°C por encima de su punto de fusión.
 - 45 12. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en la que el líquido iónico de baja temperatura comprende un anión que comprende bis(trifluorometilsulfonyl)imida (TFSI).
 13. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en la que el líquido iónico de baja temperatura comprende cationes seleccionados del grupo que consiste en colina butilmetilpirrolidinio(c4mPyr), n-etil n-metilmorfolinio, butilpiridinio o alquilimidazolio.
 - 50 14. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en la que el líquido iónico hidrófobo es butilmetilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonyl)imida (c4mPyrTFSI) y el aditivo higroscópico es $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ en una concentración de 10mM-1,4M.
 - 55 15. Un medio conductor de iones para uso en una pila electroquímica que comprende un electrodo de combustible y un electrodo de aire para absorber y reducir el oxígeno gaseoso, que comprende:
 - 60 un líquido iónico hidrófobo de baja temperatura que comprende iones positivos y iones negativos; y al menos un aditivo higroscópico seleccionado del grupo que consiste en ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{acetato})_2$ y $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$, en donde el aditivo higroscópico modula la hidrofobicidad del líquido iónico para mantener una concentración de agua en el medio iónicamente conductor entre 0,001% molar y 25% molar cuando se expone al aire del ambiente en condiciones normales a través de una humedad relativa de 15% al 95%.

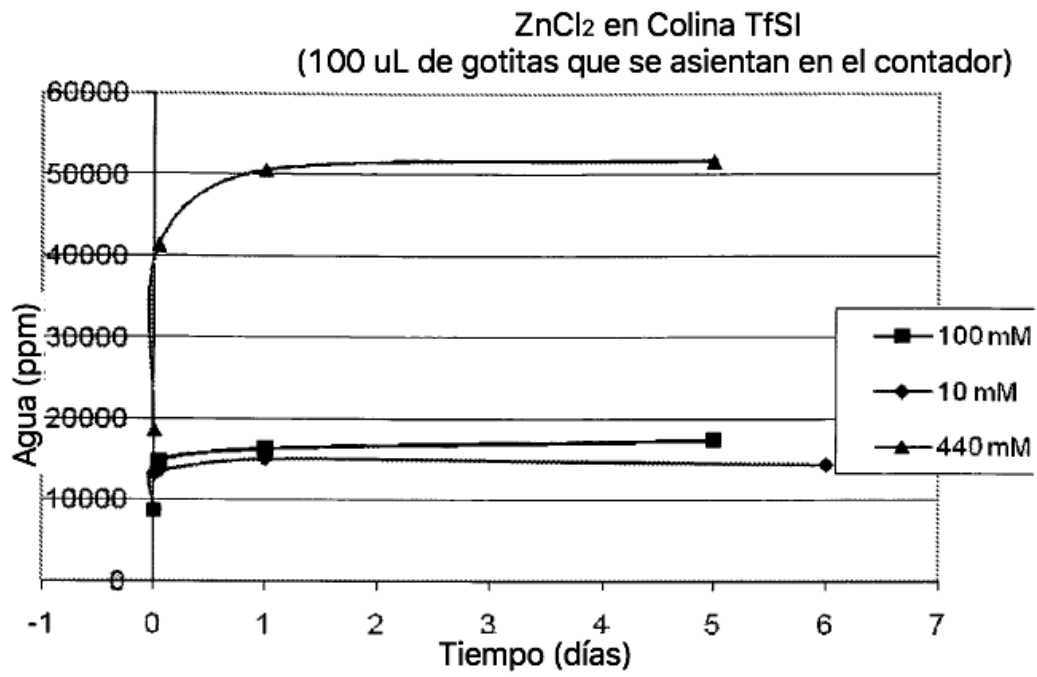


Fig. 1

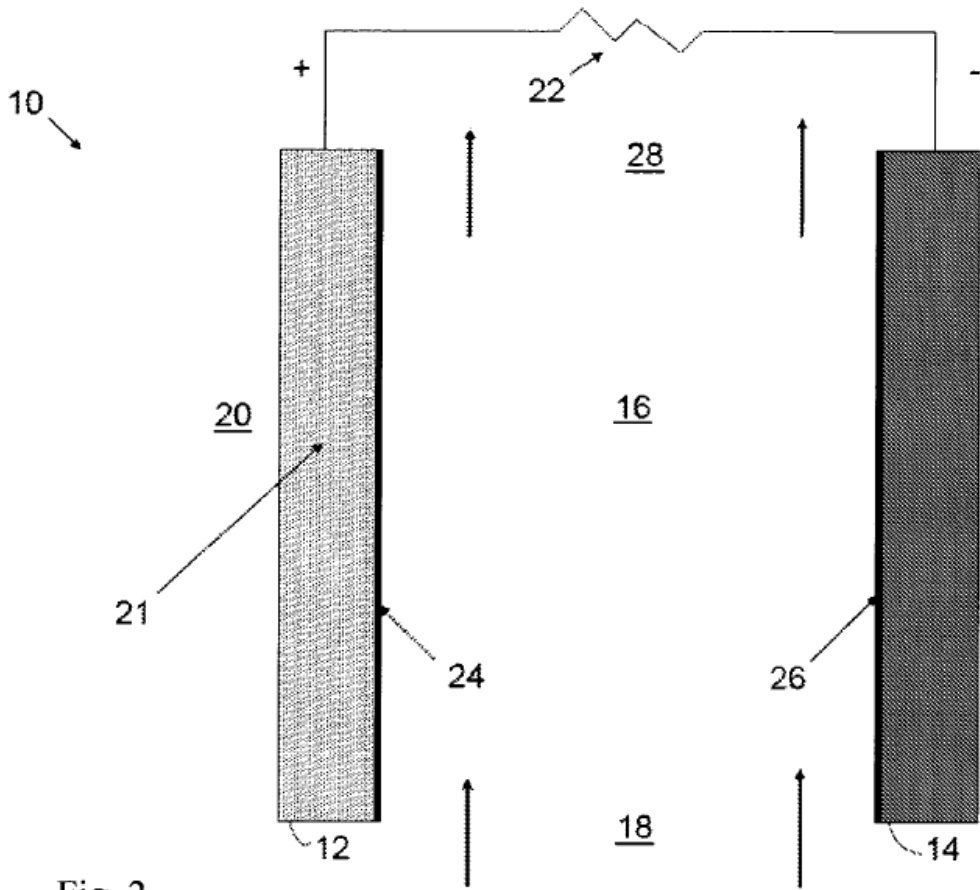


Fig. 2