

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 940**

51 Int. Cl.:

H01M 12/06 (2006.01)

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2011** **PCT/US2011/036151**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2011** **WO11143368**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2011** **E 11727348 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018** **EP 2569819**

54 Título: **Celda de metal-aire con aditivo mejorador del rendimiento**

30 Prioridad:

12.05.2010 US 334047 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.04.2018

73 Titular/es:

**ARIZONA BOARD OF REGENTS, ACTING FOR
AND ON BEHALF OF ARIZONA STATE
UNIVERSITY (100.0%)
The Brickyard 699 S. Mill Avenue
Tempe, AZ 85281, US**

72 Inventor/es:

FRIESEN, CODY, A.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 664 940 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 aditivo mejorador del rendimiento

5 La presente invención se refiere a una celda de metal-aire.

Más particularmente, la presente invención se refiere a una celda de metal-aire con un aditivo mejorador del rendimiento.

10 Típicamente las baterías de metal-aire incluyen un electrodo de combustible en el que se oxida el combustible metálico, un electrodo de aire en el que se reduce el oxígeno y un electrolito para proporcionar conductividad iónica. WO2010/132357 y Lewandowski y otros (Journal of Power Sources, 194 (2009), págs. 601-609) divulga una celda electroquímica que comprende un electrodo de combustible, un electrodo de aire y un líquido iónico de baja temperatura.

15 Un factor limitante significativo con las baterías de metal-aire convencionales es la evaporación de la solución electrolítica, particularmente la evaporación del disolvente, tal como el agua en una solución electrolítica acuosa. 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, como el vapor de agua, escape de la celda. Con el tiempo, la célula se vuelve incapaz de operar de manera efectiva debido al agotamiento del electrolito. De hecho, en muchos diseños de celdas, este problema de la evaporación hace que la celda sea inoperable antes de que se consuma el combustible. Y este problema se exagera en las celdas secundarias (es decir, recargables), porque el combustible puede volver a cargarse repetidamente a lo largo de la vida de la celda, mientras que la solución electrolítica no puede (sin reabastecimiento de una fuente externa). Además, en las celdas recargables, el disolvente acuoso se oxida normalmente para producir oxígeno durante la recarga, lo que también agota la solución.

25 Para compensar este problema, las baterías de metal-aire con soluciones electrolíticas acuosas se diseñan típicamente 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, ambos enfoques aumentan el tamaño total de la celda, así como el peso de la celda, sin mejorar el rendimiento de la celda (excepto para garantizar que haya un volumen significativo de solución electrolítica para compensar la evaporación del agua u otro solvente) a través del tiempo). Específicamente, el rendimiento de la celda está determinado generalmente por las características del combustible, las características del electrodo, las características del electrolito y la cantidad de área de superficie del electrodo disponible para que tengan lugar las reacciones. Pero 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, solamente disminuye el rendimiento de la celda en términos de relaciones volumétricas y de peso (potencia a volumen o peso, y energía a volumen o peso). Además, un volumen excesivo de solución electrolítica puede crear una mayor cantidad de espaciado entre los electrodos, lo que puede aumentar la resistencia óhmica y disminuir el rendimiento.

Las modalidades proporcionadas en la presente descripción se relacionan con celdas electroquímicas de metal-aire y, más particularmente, con una celda electroquímica metal-aire que tiene un medio iónicamente conductor, que puede incluir un aditivo que mejora la termodinámica, la cinética de reducción de oxígeno o ambas.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una celda electroquímica que comprende: un electrodo de combustible para oxidar un combustible metálico; un electrodo de aire configurado para absorber y reducir el oxígeno; al menos un líquido iónico a baja temperatura que comprende iones positivos e iones negativos, donde el al menos un líquido iónico de baja temperatura es un líquido iónico prótico, un líquido iónico aprótico o una combinación de los mismos; un complejo de iones positivos-negativos que tiene iones positivos coordinados con uno o más iones negativos, en donde los iones positivos se forman mediante la disociación de un compuesto potenciador de la reducción de oxígeno; en donde el compuesto potenciador de la reducción de oxígeno comprende al menos un aditivo seleccionado de un grupo que consiste en ácido trifílico (HTf), benzonitrilo: HTf, acetofenona: HTf, ácido metanosulfónico, triflato de hidronio, triflato de piridazinio, ácido acético, triflato de piridinio, triflato de 1,2-dimetilimidazolio, triflato de n,n-dietil-n-metilamonio, 2,2,2-trifluoroetanol, y triflato de 2-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio.

En una modalidad que tiene al menos un líquido iónico de baja temperatura que es un líquido iónico aprótico, el líquido iónico aprótico tiene al menos un catión que tiene al menos un protón fuertemente unido. En una modalidad alternativa que tiene al menos un líquido iónico de baja temperatura que es un líquido iónico prótico, el líquido iónico prótico se selecciona del grupo que consiste en metanosulfonato de trietilamonio, tetraclorogalato de 1-metil-3-octilimidazolio, triflato de dietilmetilamonio, y 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometano)sulfonamida. En otra modalidad alternativa que tiene al menos un líquido iónico de baja temperatura que es un líquido iónico prótico, el líquido iónico prótico tiene al menos un catión que tiene al menos un protón reversible. En otra modalidad que tiene al menos un líquido iónico de baja temperatura que es un líquido iónico aprótico, el líquido iónico aprótico comprende: un anión seleccionado del grupo que consiste en cloruro (Cl⁻), hexafluorofosfato (PF₆⁻), yoduro, tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonil)imida (C₂F₆NO₄S₂⁻), trifluorometanosulfonato (CF₃O₃S⁻); y un catión seleccionado del grupo que consiste en imidazolio, sulfonio, pirrolidinio, amonio cuaternizado o fosfonio, y sus derivados. En otra modalidad que tiene al menos un líquido iónico de baja temperatura que es un líquido iónico prótico, en donde el líquido iónico prótico comprende: un anión seleccionado del grupo que consiste en tetracloroaluminato, bis(trifluorometilsulfonil)imida, metilsulfonato, nitrato, acetato, y derivados y combinaciones de los mismos; y un catión seleccionado del grupo que consiste en trietilamonio, dietilmetilamonio,

dimetiletilamonio, etilamonio, α -picolinio, piridinio, 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, 2,6-di-ter-butilpiridina, derivados de guanadinas, y derivados y combinaciones de los mismos. En otra modalidad, el al menos un líquido iónico de baja temperatura es una combinación de un líquido iónico prótico y un líquido iónico aprótico.

En una modalidad, el al menos un líquido iónico de baja temperatura comprende un líquido iónico a temperatura ambiente (RTIL), o tiene una presión de vapor igual o por debajo de 133,32 Pa (1 mm Hg) a 20 °C por encima de su punto de ebullición. En otra modalidad, el al menos un líquido iónico de baja temperatura es hidrofóbico. En otra modalidad, el compuesto potenciador de la reducción de oxígeno comprende además al menos uno de un aditivo que contiene metal, un metal, agua, una molécula orgánica que contiene aditivo, o una molécula orgánica prótica que contiene aditivo.

En una modalidad, el electrodo de aire comprende: politetrafluoroetileno (PTFE); o un catalizador seleccionado del grupo que consiste en óxido de manganeso, níquel, cobalto pirolizado, catalizadores basados en porfirina, carbón activado, perovskitas, espinelas, plata, platino, y/o mezclas de los mismos. En otra modalidad, el electrodo de aire es permeable al gas; o comprende una membrana de barrera sobre una superficie exterior del electrodo de aire, en donde la membrana de barrera es permeable al gas e impermeable al líquido; o repele el al menos un líquido iónico de baja temperatura. En otra modalidad, el electrodo de combustible es poroso, o comprende además un refuerzo que es impermeable al aire o al líquido o a ambos.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método que comprende: formar una solución que comprende un complejo de iones positivos-negativos mediante la adición de un compuesto potenciador de la reducción de oxígeno a al menos un líquido iónico de baja temperatura; exponer la solución o el medio iónicamente conductor al oxígeno; y reducir electroquímicamente el oxígeno; en donde el al menos un líquido iónico de baja temperatura es un líquido iónico prótico, un líquido iónico aprótico, o una combinación de los mismos; en donde el complejo de iones positivos-negativos comprende iones positivos coordinados con uno o más iones negativos, en donde los iones positivos se forman por la disociación del compuesto potenciador de la reducción de oxígeno; en donde el compuesto potenciador de la reducción de oxígeno comprende al menos un aditivo seleccionado de un grupo que consiste en ácido trifluorometano (HTf), benzonitrilo: HTf, acetofenona: HTf, ácido metanosulfónico, triflato de hidronio, triflato de piridazinio, ácido acético, triflato de piridinio, triflato de 1,2-dimetilimidazolio, triflato de n,n-dietil-n-metilamonio, 2,2,2-trifluoroetanol, y triflato de 2-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio.

En una modalidad, reducir electroquímicamente el oxígeno comprende una transferencia de al menos dos electrones por molécula de oxígeno.

La Figura 1 es un voltamograma cíclico que ilustra la mejora en la cinética y la termodinámica de una solución líquida iónica de metal de acuerdo con una modalidad.

La Figura 2 ilustra voltamogramas cíclicos de diversas modalidades que incluyen (a) 0.01M Mn (II) acetato + metansulfonato de trietilamonio, (b) 1M ZnCl₂ + triflato de dietilmetilamonio, (c) 5M AlCl₃ + 1-butil-3-metilimidazolio bis (trifluorometano) sulfonamida, y (d) GaCl₃ + tetraclorogalato de 1-metil-3-octilimidazolio (1:1).

La Figura 3 es un diagrama esquemático de una celda electroquímica de acuerdo con una modalidad.

La Figura 4 es un diagrama de flujo que ilustra una modalidad del método.

La Figura 5(a) muestra una fotografía de una configuración experimental en una modalidad; la figura 5(b) muestra un diseño de un primer plano del tubo/cámara de medición; las figuras 5(c)-(d) respectivamente muestran voltamogramas cíclicos (CV) y el resultado del análisis de Koutecky-Levich ("L-K") con respecto al número de electrones por O₂ vs. potencial; las figuras 5(e)-(f) muestran datos de análisis de la ORR de fondo adicionales con respecto a la voltametría de barrido lineal (LSV) a 10 mV/s en N₂ desaireado con 62 ppm de agua para BDMelm:Tf y algunas propiedades de los mismos, respectivamente.

La Figura 6 muestra los aditivos próticos y sus pKa asociadas como se observa en una modalidad.

Las Figuras 7(a)-(b) muestran voltamogramas cíclicos de la modalidad con agua como un aditivo en discos de Pt (7(a)) y de carbón vítreo ("GC") (7(b)) a 50 °C; las figuras 7(c)-(d) muestran datos adicionales sobre LSV a 10 mV/s en disco de Pt (7(c)) y en disco de GC (7(d)) a 50 °C; las figuras 7(e)-(f) muestran los resultados del análisis de Koutecky-Levich ("L-K") con respecto al número de electrones por O₂ vs. potencial para disco de Pt (7(e)) y disco de GC (7(f)).

Las Figuras 8(a)-(c) muestran voltamogramas cíclicos de la modalidad con HTf como el aditivo prótico; las figuras 8(d)-(e) muestran los resultados del análisis de K-K.

Las Figuras 9(a)-(b) muestran voltamogramas cíclicos de la modalidad con HMeS como el aditivo prótico; las figuras 9(c)-(d) muestran los resultados del análisis de L-K.

Las Figuras 10(a)-(b) muestran voltamogramas cíclicos de la modalidad con PryH⁺ como el aditivo prótico; las figuras 10(c)-(d) muestran los resultados del análisis de L-K.

Las Figuras 11(a)-(b) muestran los resultados del análisis de L-K en una modalidad con TF₂EtOH como el aditivo prótico.

La Figura 12 muestra los efectos de nivelación del solvente como se observa en los inicios de la reacción de reducción de oxígeno contra la pK_a del aditivo prótico en agua para los dos discos Pt y GC.

Las Figuras 13(a)-(b) muestran el potencial de inicio de la reacción de reducción de oxígeno como una función de pK_a para Pt y GC.

Una modalidad descrita en la presente descripción es una celda electroquímica que comprende un electrodo de combustible, un electrodo de aire, y un medio iónicamente conductor. La celda puede ser, por ejemplo, parte de una batería de metal-aire, como una batería recargable de metal-aire; la batería también puede ser no recargable. Un electrodo de combustible puede oxidar un combustible, tal como un combustible de metal en la modalidad de una batería de metal y aire. El electrodo de aire puede configurarse para absorber y reducir el aire, como el oxígeno, para almacenar los subproductos, como los óxidos.

Compuesto potenciador de la reducción de oxígeno

La adición de un compuesto potenciador de la reducción de oxígeno a un líquido iónico de baja temperatura que contiene un medio de una batería de metal-aire puede mejorar la termodinámica y/o cinética de reducción de oxígeno con relación al mismo medio sin el compuesto agregado. Se cree que el compuesto potenciador de la reducción de oxígeno puede disociarse en iones positivos ("cationes") que potencian la reducción de oxígeno, que pueden coordinarse con uno o más iones negativos ("aniones") para formar un complejo de iones positivos-negativos para la reducción de oxígeno.

El compuesto potenciador de la reducción de oxígeno puede ser una variedad de compuestos. Por ejemplo, puede estar en forma de un aditivo. El aditivo puede comprender una molécula inorgánica u orgánica. El aditivo también puede comprender agua. Alternativamente, el aditivo puede comprender un metal (como en un aditivo que contiene metal), una molécula orgánica, agua, cualquiera de los aditivos descritos a continuación, o combinaciones de los mismos.

El aditivo puede ser un aditivo que contenga metal. El metal en el aditivo que contiene metal puede ser cualquier metal adecuado. Por ejemplo, el metal en el aditivo que contiene metal en una modalidad puede ser al menos uno de Mg, Al, Mn, Ga, y Zn. En una modalidad, se cree que el compuesto que contiene metal se disocia en iones metálicos positivos, que se asocian y/o coordinan con iones negativos en solución para formar un complejo de iones negativos centrado en el metal, que a su vez mejora la termodinámica y/o cinética de la reacción de reducción de oxígeno en relación con el líquido iónico sin el compuesto.

La molécula orgánica puede ser cualquier molécula orgánica adecuada. Por ejemplo, puede ser una molécula orgánica prótica, por lo tanto, el aditivo se puede denominar como una molécula orgánica prótica que contiene un aditivo. El término prótico se describe con más detalle a continuación. La molécula orgánica que contiene el aditivo puede comprender ácido trifluorometanosulfónico (HTf), benzonitrilo: HTf, acetofenona: HTf, ácido metanosulfónico, triflato de hidronio, triflato de piridazinio, ácido acético, triflato de piridinio, triflato de 1,2-dimetilimidazolio, triflato de n,n-dietil-n-metilamonio, 2,2,2-trifluoroetanol, triflato de 2-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio, o combinaciones de los mismos. Tenga en cuenta que el ácido trifluorometanosulfónico (HTf) a veces se puede referir como ácido trifluorometanosulfónico.

El término "complejo" y el término "complejación" son generalmente conocidos en la técnica. En una modalidad, un complejo puede ser un compuesto, una molécula o una pluralidad de iones que están muy próximos entre sí sin estar unidos químicamente. En una modalidad alternativa, algunos enlaces químicos también pueden estar presentes. La fuerza de atracción que permite que los iones estén en tal proximidad puede surgir de fuentes tales como la fuerza de van der Waals, la unión de hidrógeno y similares. Tenga en cuenta que la formación de un complejo no se limita a los escenarios descritos en la presente descripción.

La reacción de reducción de oxígeno, y por lo tanto la mejora de la misma, puede evaluarse basándose en la termodinámica, la cinética, o ambas, de la reacción. En una modalidad, la termodinámica es una medida que se puede usar para evaluar un sistema en equilibrio, mientras que la cinética es la que puede usarse para evaluar un sistema basado en un cambio temporal, por ejemplo, su velocidad de reacción. Un ejemplo de un parámetro termodinámico es el voltaje (o potencial eléctrico) - por ejemplo, potencial de inicio, potencial de media onda, etc. Por otro lado, un ejemplo de un parámetro cinético es la corriente (o densidad de corriente). En consecuencia, la mejora en la termodinámica se puede medir como un cambio en el potencial de inicio para la reducción de oxígeno o un cambio en el potencial de media onda. La mejora en la cinética puede medirse por el aumento en la densidad de corriente a un potencial dado. Además, la presencia de complejos de ion negativo-ion de metal puede mejorar la reversibilidad de un cátodo de aire de la batería de líquido iónico metal-aire. La mejora en la reversibilidad puede ser particularmente beneficiosa con líquidos iónicos apróticos, como se analiza con más detalle a continuación.

Las reacciones de redox en la celda electroquímica descrita aquí pueden implicar la transferencia de diferentes números de electrones. Por ejemplo, en una modalidad, la semirreacción de reducción de oxígeno puede implicar la transferencia de al menos dos electrones por molécula de oxígeno, tal como al menos cuatro electrones por molécula de oxígeno;

también puede ser una combinación de estos dos, como se escribe a continuación. Cada una de estas reacciones puede tener sus ventajas. Por ejemplo, una reacción de reducción de oxígeno de un electrón puede ser altamente reversible, eficiente, pero tiene baja densidad de potencia, potencial de célula y/o reactividad. Por el contrario, una reacción de cuatro electrones puede tener la mayor densidad de potencia, pero tiene una baja eficiencia de ida y vuelta (RT) y puede necesitar un catalizador (por ejemplo, peróxido). Una reacción de dos electrones puede tener una potencia/eficacia intermedia, pero al mismo tiempo puede enfrentar desafíos de inestabilidad del peróxido. Por otro lado, el cátodo para una reacción de un electrón es preferentemente ultrafino, invariante y/o resistente al agua, mientras que para una reacción de cuatro electrones es preferentemente delgado, invariante y/o bifuncional. El cátodo para una reacción de dos electrones puede ser generalmente grueso, variante y/o poroso. En una modalidad, un electrodo "bifuncional" puede usarse para la reducción de oxígeno y para la evolución de gas oxígeno, mientras que un electrodo invariante solamente puede usarse para una de estas dos funciones, pero no para ambas.

Líquidos iónicos

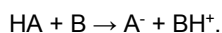
El medio iónicamente conductor puede comprender al menos un líquido iónico ("IL"). Los líquidos iónicos generalmente se refieren a sales que forman líquidos estables que comprenden iones. Es decir, los líquidos iónicos están completamente disociados y consisten esencialmente en iones negativos y positivos. Por lo tanto, los líquidos iónicos conducen electricidad inherentemente. Además, los líquidos iónicos tienen una presión de vapor despreciable, baja viscosidad, amplio intervalo de liquidus (hasta 400 °C), hidrofobicidad sintonizable, alta estabilidad térmica y una gran ventana electroquímica (>5V). 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 modalidades descritas en la presente incluyen líquidos iónicos que son IL a baja temperatura. Los IL pueden tener una presión de vapor igual o inferior a 133,32 Pa (1 mm Hg) a 20 °C por encima de su punto de fusión, y preferentemente a 13,332 Pa (0.1 mmHg) o cero o esencialmente inestimable 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 una presión de 101325 Pa (1 atm) (es decir, tienen un punto de fusión a 100 °C o por debajo de 101325 Pa (1 atm)). En una modalidad, un líquido iónico de baja temperatura se define como un líquido iónico que tiene un punto de fusión a o por debajo de 150 °C a 101325 Pa (1 atm). Los líquidos iónicos a baja temperatura pueden incluir además los diversos RTIL. Algunos ejemplos de IL a baja temperatura pueden incluir metanosulfonato de trietilamonio, tetraclorogalato de 1-metil-3-octilimidazolio, triflato de dietilmetilamonio y bis (trifluorometano) sulfonamida de 1-butil-3-metilimidazolio, o combinaciones de los mismos.

El líquido iónico de baja temperatura descrito en la presente puede ser además uno que comprenda un anión seleccionado del grupo que consiste en tetracloroaluminato, bis(trifluorometilsulfonil)imida, metilsulfonato, nitrato y acetato, o derivados y/o combinaciones de los mismos. Alternativamente, el líquido iónico de baja temperatura descrito en la presente puede ser además uno que comprenda un catión seleccionado del grupo que consiste en imidazolio, sulfonio, pirrolidinio, piridinio, trietilamonio, dietilmetilamonio, dimetiletilamonio, etilamonio, α -picolinio, 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, 2,6-di-ter-butilpiridina, amonio cuaternizado y fosfonio, o derivados y/o combinaciones de los mismos.

Aunque los líquidos iónicos a baja temperatura o temperatura ambiente se definen por sus puntos de fusión respectivos a 101325 Pa (1 atm), en algunas modalidades la celda puede operarse en un entorno con una presión diferente, y así el punto de fusión puede variar con la presión de operación. Por lo tanto, la referencia a un punto de fusión a 101325 Pa (1 atm) se usa solamente como un punto de referencia para definir estos líquidos, y no implica ni restringe sus condiciones de uso reales de operación.

Los IL pueden presentarse en dos formas: prótico y aprótico. Los IL próticos tienen protones disponibles que pueden estar oxidados o reducidos o pueden coordinarse con iones negativos, tal como oxígeno reducido. En una modalidad, un IL prótico puede ser un líquido iónico formado por transferencia de protones desde un ácido de Brønsted (HA) a una base de Brønsted (B), tal como



Cuando el catión del líquido iónico prótico contiene un protón reversible, se refiere al hecho de que la reacción anterior es reversible. Por el contrario, un "protón fuertemente unido" en la presente descripción se refiere al hecho de que la energía de transferencia de protones puede perjudicar el hecho de que la reacción anterior no sea reversible.

En algunos casos, un IL puede denominarse prótico si tiene protones disponibles electroquímicamente reversibles. A saber, el grupo saliente desprotonado de la molécula de IL no da como resultado una ruta de descomposición. Estos protones disponibles de un IL prótico pueden aumentar la reacción de reducción de oxígeno. Cabe destacar que el término prótico también se puede usar para describir un aditivo o cualquier otro compuesto que tenga la propiedad prótica antes descrita. En una modalidad en donde el líquido iónico comprende un líquido iónico prótico, el líquido iónico prótico puede comprender al menos un catión que comprende al menos un protón reversible.

Algunos ejemplos de IL próticos se sintetizan a partir de combinaciones de aniones de tetracloroaluminato, bis(trifluorometilsulfonil)imida, metilsulfonato, nitrato, y acetato, y cationes de trietilamonio, dietilmetilamonio,

dimetiletilamonio, etilamonio, α -picolinio, piridinio, y 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, 2,6-di-ter-butilpiridina, y derivados de las guanadinas, o derivados y/o combinaciones de los mismos.

Los IL apróticos generalmente no tienen actividad de protones. Algunos ejemplos de RTIL apróticos se sintetizan a partir de combinaciones de aniones de cloruro (Cl^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), yoduro, tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonil)imida ($\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$), trifluorometanosulfonato ($\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}^-$), y cationes de imidazolio, sulfonio, pirrolidinio, amonio cuaternizado o fosfonio y sus derivados. A pesar de la falta de actividad de protones, un IL aprótico puede comprender un protón. Por ejemplo, un líquido iónico aprótico puede comprender al menos un catión que tiene al menos un protón fuertemente unido al mismo. Existen muchas otras opciones de IL, y estas listas de ejemplos no pretenden ser limitantes de ninguna manera.

En algunas modalidades, el líquido iónico es altamente hidrófobo. En una modalidad, el medio iónicamente conductor también es hidrófobo. En estas modalidades, el contenido de agua del electrolito es esencialmente cero, o tiene contenidos de agua por debajo de 10 ppm. En otra modalidad, como se describió anteriormente, se puede añadir agua como un aditivo al medio iónicamente conductor para mejorar la termodinámica, la cinética de reducción de oxígeno o ambas. Tenga en cuenta que la adición de agua puede hacer que el sistema de electrolito (o el medio iónicamente conductor) sea un sistema acuoso. Por lo tanto, el IL en agua puede mencionarse también como un electrolito en una solución. Por ejemplo, pueden añadirse contenidos de agua de aproximadamente 5 a aproximadamente 100000 ppm, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 50000 ppm, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 10000 ppm, tal como de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000 ppm. Los presentes inventores han descubierto que cierta adición de agua puede mejorar la reducción de oxígeno de los sistemas apróticos.

Ajustar la hidrofobicidad de manera que la solubilidad esté en el intervalo de 10-50,000 ppm puede permitir el establecimiento de una actividad de agua constante dentro del IL. En otras modalidades adicionales, se puede añadir un IL prótico a un IL aprótico. La adición se puede realizar a través de titulación o cualquier otro método adecuado. De esta manera, los protones pueden añadirse a un IL predominantemente aprótico, mejorando de ese modo la reacción de reducción de oxígeno. De hecho, debido a que la adición del IL prótico puede controlarse con precisión, la actividad del protón se puede adaptar según se desee.

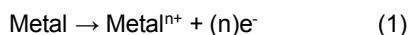
Se puede hacer referencia a las solicitudes de patente de Estados Unidos con núms. de serie 61/267,240, 61/177,072, 12/776,962, y 13/085,714 para más detalles sobre la construcción y la operación de una celda líquida iónica de metal a baja temperatura.

Celda electroquímica

El electrodo de aire puede comprender un polímero, tal como politetrafluoroetileno (PTFE). El electrodo de aire también puede comprender un catalizador. El tipo de catalizador puede variar, dependiendo de la química de la celda electroquímica. Por ejemplo, el catalizador puede ser al menos uno de óxido de manganeso, níquel, cobalto pirolizado, catalizadores basados en porfirina, carbón activado, perovskitas, espinelas, plata, platino y/o mezclas de los mismos. El electrodo de aire puede ser permeable al aire/gas. En una modalidad, el electrodo de aire puede comprender además una membrana de barrera en una de sus superficies exteriores. La membrana de barrera puede ser impermeable al gas, líquido o a ambos. En algunos casos, el electrodo de aire puede repeler el medio iónicamente conductor, incluyendo el líquido iónico contenido en el mismo. En una modalidad, por ejemplo, el electrodo de aire puede repeler un líquido iónico de baja temperatura.

El electrodo de combustible puede ser poroso. En una modalidad, el electrodo de combustible puede comprender un refuerzo. El refuerzo puede ser, por ejemplo, impermeable a líquidos, aire o ambos. Durante la operación de una celda electroquímica se pueden formar subproductos de óxido metálico. Los subproductos pueden formarse en el electrodo de combustible. Además, los subproductos pueden almacenarse en el electrodo de combustible. De forma similar, tales subproductos de óxido metálico pueden formarse y/o almacenarse en los electrodos de aire.

En una batería de metal-aire, el metal es el combustible. Es decir, durante la descarga, el metal se oxida en el ánodo, proporcionando electrones que pueden usarse para trabajos eléctricos. La reacción de oxidación puede representarse mediante la siguiente ecuación:



El combustible metálico puede ser de cualquier tipo, y puede electrodeponerse, absorberse, depositarse físicamente o proporcionarse de cualquier otro modo sobre o constituir el electrodo de combustible. El combustible puede ser de cualquier metal, incluyendo aleaciones o hidruros de los mismos, por ejemplo. Por ejemplo, el combustible puede comprender metales de transición, metales alcalinos, metales alcalinotérreos y otros o metales "pobres". Los metales de transición incluyen, pero no se limitan a, zinc, hierro, manganeso y vanadio. El metal alcalino más común es el litio, pero se pueden usar otros metales alcalinos. Los metales alcalinotérreos incluyen, pero no se limitan a, magnesio. Los otros metales incluyen, pero no se limitan a, aluminio y galio. Como se usa en la presente descripción, el término combustible metálico se refiere ampliamente a cualquier combustible que comprende un metal, incluyendo metal elemental, metal

unido en una molécula, aleaciones metálicas, hidruros metálicos, etc. En algunas modalidades, el electrodo de combustible puede estar formado por el combustible metálico como el propio cuerpo del electrodo.

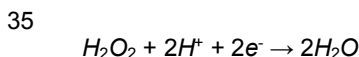
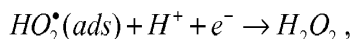
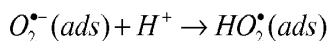
El electrodo de combustible puede tener cualquier construcción o configuración. Por ejemplo, el electrodo de combustible puede ser una estructura porosa con una red tridimensional de poros, un tamiz de malla, una pluralidad de tamices de malla aislados entre sí, o cualquier otro electrodo adecuado. El electrodo de combustible incluye un colector de corriente, que puede ser un elemento separado, o el cuerpo en el que se recibe el combustible puede ser electroconductor y, por lo tanto, también ser el colector de corriente. En una modalidad, el electrodo de combustible está laminado, pegado o unido a un refuerzo que proporciona la superficie externa del electrodo de combustible. Este refuerzo puede ser impermeable a los líquidos o esencialmente impermeable al líquido iónico para evitar el permeado del líquido iónico hacia afuera a través del electrodo de combustible a través de su superficie externa. El refuerzo también es impermeable al aire, y particularmente al oxígeno u otro oxidante, para evitar cualquier reacción parásita indeseable, tal como la reducción del oxidante en presencia de la oxidación del combustible que se produce en el electrodo durante la descarga. Más detalles sobre los combustibles metálicos y los electrodos de combustible se pueden encontrar en las solicitudes de patente de Estados Unidos núms. 12/385,217, 12/385,489, 12/776, 962, 61/193,540, 61/329,278y 61/243,970, las que se incorporan en la presente descripción totalmente.

El electrodo de aire es el contraelectrodo. Durante la descarga, el oxígeno en el electrodo de aire se reduce, consumiendo electrones. Existen varios mecanismos posibles para la reducción del oxígeno. La reacción de reducción del oxígeno puede ocurrir, por ejemplo, a través de uno de los tres mecanismos discutidos a continuación. Sin embargo, puede ocurrir otro mecanismo dependiendo del sistema químico (líquido iónico, materiales de electrodo) elegido.

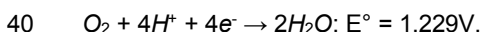
Reacciones de reducción del oxígeno

Las reacciones de reducción del oxígeno pueden ser altamente dependientes del pH en un sistema acuoso. Sin embargo, se observa que, a un pH alto, la naturaleza del catalizador, si está presente, se vuelve menos importante que la de un pH bajo.

Se cree que una reacción de reducción del oxígeno ("ORR") en un sistema acuoso puede tomar diferentes formas, dependiendo de la acidez del sistema. Por ejemplo, en un sistema ácido acuoso, las reacciones se pueden caracterizar como:

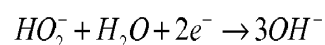
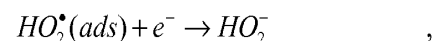
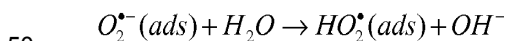


y la reacción neta es:

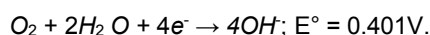


Se han propuesto varios mecanismos en un sistema ácido. Ver, Durand y otros, *Electrochimica Acta* (2003)), Sawyer y otros 1981; Sawyer y otros 1981; *Analytical Chemistry*, vol. 54, págs. 1720 (1982); Honda, 1986. En algunas modalidades, se proporciona un catalizador para obtener velocidades útiles. El catalizador puede ser, por ejemplo, plata y/o platino. En una modalidad, la pKa del superóxido es de aproximadamente 4.7 en un sistema acuoso, pero la base del conjugado puede conducir la reacción de manera tan completa que se comporta como si tuviera una pKa de 24. Por lo tanto, la reacción puede continuar incluso en presencia de un ácido muy débil, tal como agua.

Por otro lado, en un sistema acuoso básico (alcalino), las reacciones se pueden caracterizar como:

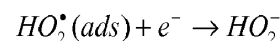
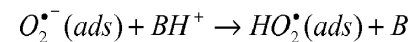
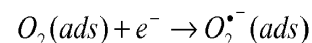
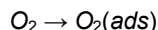


y la reacción neta es

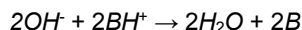
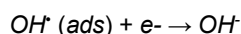
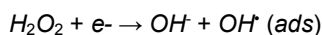


Se han propuesto varios mecanismos en un sistema alcalino. Ver, Ross, P. N., *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, capítulo 31 (2003), Durand y otros, *Electrochimica Acta* (2003).

Se cree que la ORR en un sistema prótico seco puede tener el siguiente mecanismo:

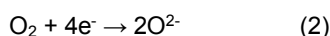


La protonación adicional de peroxidato por IL, como se muestra en la quinta ecuación de reacción anterior, puede producir peróxido, dependiendo de la pKa de BH⁺ (pKa del peróxido = 11.63). En principio, la reacción continúa como puede en un sistema acuoso:



Cabe destacar que la protonación puede depender de la pKa de BH⁺.

Un primer mecanismo posible y no limitante es una ORR de cuatro electrones en donde el producto es un dianión de oxígeno completamente reducido. La reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones se puede representar mediante la siguiente ecuación:

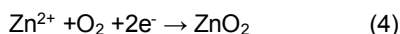


Dependiendo de la química específica del sistema, esta reacción puede formar un producto soluble o un resultado local en la formación de un óxido de metal insoluble. Un ejemplo de una reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones Ecuación (3),



En esta reacción, los aniones liberados pueden servir para mediar en la reacción continua del ánodo. En relación con los otros mecanismos de reducción de oxígeno, la reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones tiene la ventaja de aumentar la densidad de energía y extraer la cantidad máxima de electrones por molécula de oxígeno. Este mecanismo, sin embargo, tiende a tener mayores sobrepotenciales para la disociación de óxido durante la reacción de evolución de oxígeno (OER) durante la recarga, disminuyendo la eficiencia de carga y descarga.

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



Este mecanismo tiene la ventaja de sobrepotenciales relativamente bajos para la reacción de peróxido. También tiende a tener una recargabilidad mejorada en relación con el primer mecanismo. El mecanismo de peróxido de dos electrones, sin embargo, tiene una menor densidad de energía en el electrodo de oxígeno en relación con un proceso de cuatro electrones.

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



La diferencia en este mecanismo es que el producto implica especies O₂²⁻ completamente reducidas generadas por el poder reductor del metal aliovalente. En este ejemplo, Mn²⁺ termina en el estado Mn⁴⁺ a la derecha. Este mecanismo tiene la ventaja de tener sobrepotenciales menores, medidos para ser tan grandes como 350 mV o inferiores, debido al poder reductor de los cationes aliovalentes. Además, se pueden usar metales aliovalentes para fabricar celdas más eficientes. El mecanismo mixto de dos electrones/cuatro electrones, sin embargo, tiene una menor densidad de energía en el electrodo de oxígeno en relación con un proceso de cuatro electrones.

La Figura 1 es un voltamograma cíclico de una semicelda de electrodos de aire que ilustra una mejora tanto en la cinética como en la termodinámica de un electrolito líquido iónico metálico iónico en la reducción de oxígeno de acuerdo con una modalidad. En esta modalidad, el electrolito comprende cloruro de 1-metil-3-octil-imidazolio saturado con oxígeno con una adición de 6,1 % Mol de Mn^{2+} . El electrolito comparativo es cloruro de 1-metil-3-octil-imidazolio saturado con oxígeno sin ningún ion metálico añadido.

La parte superior de la Figura 1 muestra los voltamogramas cíclicos de referencia para el cloruro de 1-metil-3-octil-imidazolio IL saturado con Ar (desaireado) con y sin iones de Mn (II). La parte inferior de la Figura 1 muestra que la adición de 6.1 % Mol de Mn^{2+} da como resultado un cambio de aproximadamente 260 mV en el potencial de inicio (el potencial en el que comienza la reducción) para la reducción de oxígeno (O_2 - Cloruro de 1-metil-3-octil-imidazolio saturado). Es decir, el potencial de media celda para la reacción de reducción de O_2 se desplaza más positiva con respecto al electrodo de referencia con la adición de 6,1% Mol de Mn^{2+} al electrolito iónico de cloruro de 1-metil-3-octil-imidazolio saturado con oxígeno, aumentando el potencial de la celda total. En una batería basada en Mn(II), esta mejora corresponde a un aumento aproximado del 14 % en la energía práctica.

Note en la Figura 1 que la magnitud del cambio en los voltamogramas se ilustra con un cambio en los potenciales de media onda A, B, donde los potenciales de media onda son más fáciles de ilustrar que los potenciales de inicio. El potencial de media onda ($E_{1/2}$) es un potencial en el cual la corriente de onda polarográfica es igual a una mitad de la corriente de difusión (i_d). Es decir, el potencial, al cual la corriente de una onda polarográfica controlada por difusión alcanza la mitad de la altura total de la ola. Para un sistema redox reversible, el potencial de media onda es independiente de la concentración.

La Figura 1 también ilustra la mejora de la cinética de reducción en el régimen de activación. En el potencial de media onda (aproximadamente 1.5V) del electrolito de líquido iónico que contiene Mn, la densidad de corriente del electrolito que contiene Mn es 2.9 veces la del electrolito comparativo a ese mismo potencial (aproximadamente 1.5V). Además, el inserto de la Figura 1 muestra que el sistema de la reacción de oxidación del óxido de metal del cloruro de 1-metil-3-octil-imidazolio saturado con oxígeno – 6.1 % Mol de Mn^{2+} es reversible

En algunas modalidades, el metal del compuesto que contiene metal añadido es el mismo metal que el del electrodo metálico (combustible). En modalidades alternativas, el metal añadido es diferente del electrodo de metal (combustible). En un aspecto, la solubilidad de los iones metálicos del compuesto metálico añadido puede ser mayor que la solubilidad de los iones metálicos del electrodo de combustible. En este aspecto, los iones metálicos del compuesto metálico añadido podrían promover la reducción de oxígeno mientras que el óxido de metal combustible precipita de manera preferente. En aún otras modalidades, dos o más compuestos que contienen metales diferentes que forman diferentes iones metálicos se añaden a la IL a baja temperatura. En estas modalidades, uno de los metales puede ser, pero no necesariamente, los mismos metales que el metal del electrodo metálico (combustible).

Cuando la celda comienza a funcionar, el electrodo de combustible se disuelve y añade iones metálicos al medio/solución. Las ventajas termodinámicas y/o cinéticas del compuesto que contiene metal añadido se mantienen durante todo el ciclo. La cantidad inicial de un compuesto que contiene metal añadido se puede ver como una "sal de soporte" ya que los cationes metálicos llevan consigo un conjunto de aniones (tales como Cl^-) que promueven la complejación de cationes del ánodo. Además, una vez que se alcanza la saturación de iones metálicos y comienza la precipitación del óxido metálico (peróxido, hidróxido, etc.), los iones de soporte pueden mantener una actividad constante de iones centrados en metal en una solución.

La Figura 2 ilustra voltamogramas cíclicos de modalidades adicionales. Específicamente, la Figura 2 muestra la redox de metal para (a) 0.01 M acetato de Mn(II) + metanosulfonato de trietilamonio, (b) 1 M $ZnCl_2$ + triflato de dietilmetilamonio, (c) 5 M $AlCl_3$ + 1- butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometano)sulfonamida, y (d) $GaCl_3$ + 1-metil-3-octilimidazolio tetraclorogallato (1:1). Como se puede observar en la Figura 2, todos estos sistemas muestran un alto grado de reversibilidad.

En otra modalidad no limitante, el líquido iónico puede ser metanosulfonato de trietilamonio (TEAMS) con triflato de zinc 0.5 molar disuelto en él como aditivo, y se puede usar zinc como combustible metálico. Los estudios potencioestáticos de las reacciones de media celda para el zinc y el oxígeno en ese líquido iónico indican un potencial de la celda de aproximadamente 1,45 V y una densidad de energía de la celda estimada superior a 600 Wh/kg. Los estudios potencioestáticos sobre el mismo líquido iónico de TEAMS con triflato de cinc 0.5 molar suplementado con 50 ppm de agua indican un potencial de la celda de aproximadamente 1.5 V. En otra modalidad no limitante, el líquido iónico puede ser EQUIPO con 1.0 molar de bromuro de zinc ($ZnBr_2$) disuelto como un aditivo, y se puede usar zinc como combustible de metal. Los estudios potencioestáticos de las reacciones de media celda para zinc y oxígeno en ese líquido iónico indican un potencial de célula de aproximadamente 1.3V, una densidad de energía celular estimada en exceso de 500 Wh / kg, y un grado relativamente alto de reversibilidad para el zinc y el oxígeno reacciones, que es beneficioso para las células secundarias (recargables).

En aún otra modalidad no limitante, el líquido iónico puede ser cloruro de metiloctilimidazolio con 0.5 molar de cloruro de manganeso (II) ($MnCl_2$) y 50 ppm de agua como aditivos, y el manganeso se puede usar como combustible de metal. Los

- estudios potencioestáticos de las reacciones de media celda para el manganeso y el oxígeno en ese líquido iónico indican un potencial de célula de aproximadamente 1,5 V y una densidad de energía celular estimada de aproximadamente 800 Wh/kg. En aún otra modalidad no limitante, el líquido iónico puede ser 1-butil-3-metilimidazolio bis (trifluorometano) sulfonamida con AlCl_3 5,0 molar como un aditivo, y el aluminio puede usarse como combustible de metal. Los estudios
- 5 potencioestáticos de la reacción de media celda para aluminio en ese líquido iónico indican un potencial de célula de aproximadamente 2.5 - 2.8 V, una densidad de energía celular estimada de aproximadamente 2500-3000 Wh/kg, y un grado relativamente alto de reversibilidad para la reacción de aluminio.
- En aún otra modalidad no limitante, el líquido iónico puede ser triflato de dietilmetiloamonio (DEMATf) con 0.5 M de ZnCl_2
- 10 disuelto en él como un aditivo, y se puede usar zinc como combustible metálico. Esta modalidad tiene un potencial de celda estimado de aproximadamente 1.3V. Como otra modalidad no limitante adicional, el líquido iónico puede ser DEMATf con 0.5 M $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (tetrafluoroborato de zinc). Esta modalidad tiene un potencial de celda estimado de aproximadamente 1.45V.
- 15 La Figura 3 ilustra una celda electroquímica de IL de baja temperatura ("celda electroquímica"), indicada generalmente en 10, de acuerdo con algunas modalidades descritas en la presente descripción. 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 modalidades, el primer electrodo o el segundo electrodo de la celda electroquímica 10 pueden proporcionarse mediante configuraciones distintas de un solo electrodo. Por lo tanto, el uso de un solo electrodo como se presenta en la
- 20 Figura 1 para cada uno del primer electrodo 12 y segundo electrodo 14 no pretende ser limitante. En la modalidad 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 como un electrodo de aire 12. El segundo electrodo 14 es un ánodo, y se denominará en lo sucesivo como un electrodo de metal 14. En una modalidad, y como se describe a continuación, la celda electroquímica 10 puede generar electricidad en virtud de una semirreacción de oxidación de un combustible en el electrodo de metal 14
- 25 en paralelo, es decir, sustancialmente al mismo tiempo, con una semirreacción de reducción de un oxidante 20 en el electrodo de aire 12. La modalidad ilustrada no pretende ser limitativa de ninguna manera.
- Como se muestra en la Figura 3, y como se analiza en mayor detalle a continuación, el electrodo de aire 12 y el electrodo de metal 14 están separados para formar un espacio 16 entre ellos. Un RTIL, indicado generalmente en 18, puede fluir a
- 30 lo largo del espacio 16, de manera que el IL de baja temperatura 18 puede contactar el electrodo de aire 12 y el electrodo de metal 14 al mismo tiempo. En una modalidad, debe entenderse que la celda electroquímica 10 puede orientarse de cualquier manera, y el IL a baja temperatura puede fluir en direcciones distintas a las ilustradas. Así, se establece cualquier referencia direccional con respecto a la orientación como se muestra en la Figura 1, y no existe la intención de limitar una modalidad de trabajo a ninguna orientación particular. En otras modalidades, el IL de baja temperatura 18 puede ser
- 35 estático sin flujo en absoluto. El IL de baja temperatura 18 puede hacer contacto con el electrodo de aire 12 en una interfaz electrodo de aire/IL de baja temperatura 24. El IL de baja temperatura 18 puede hacer contacto con el electrodo de metal 14 en una interfaz electrodo de metal/IL de baja temperatura 26. En modalidades 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 mencionó anteriormente, una semirreacción de reducción puede tener lugar en el electrodo de aire 12. En una modalidad, un oxidante 20 puede reducirse a través de la semirreacción de reducción en el electrodo de aire 12. Para fines ilustrativos no limitativos, los electrones del electrodo de metal 14 pueden fluir a un circuito externo 22 (es decir, una carga) y regresar 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 de reacción de reducción del oxidante 21. En una modalidad, se usa un catalizador para facilitar la
- 45 semirreacción de reducción del oxidante en los sitios de reacción de reducción del oxidante 21. El electrodo de aire 12 puede incluir material catalizador, tal como óxido de manganeso, níquel, cobalto pirolizado, carbón activado, plata, platino o cualquier otro material catalizador o mezcla de materiales con alta actividad de reducción de oxígeno para catalizar la reducción del oxidante, que se discutirá más adelante. En una modalidad, el electrodo de aire 12 puede ser poroso y el cuerpo poroso con un área de superficie alta puede comprender el material de catalizador.
- 50 En una modalidad, el electrodo de aire 12 puede ser un electrodo de aire 12 pasivo o "respirable" que se expone pasivamente, tal como a través de ventanas o aberturas a una fuente de oxidante (típicamente oxígeno presente en el aire ambiente) y absorbe el oxidante 20 para el consumo en las reacciones de la celda electroquímica 10. Es decir, el oxidante 20 penetrará desde la fuente del oxidante al electrodo de aire 12. Por lo tanto, el oxidante 20 no necesita ser
- 55 bombeado activamente o de otra manera dirigido hacia el electrodo de aire 12, tal como a través de una entrada. Cualquier parte del electrodo de aire 12 por el que el oxidante 20 se absorbe o de cualquier manera permea o contacta el electrodo de aire 12 se puede referir genéricamente como una "entrada". El término entrada puede abarcar ampliamente todas las formas de suministrar oxidante al electrodo de aire 12 para la semirreacción de reducción del oxidante en los sitios de reacción de reducción del oxidante 21 en el electrodo de aire 12.
- 60 Por medio de 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 ambiente de manera que el oxidante 20 comprende oxígeno que permea el electrodo de aire 12. De manera similar, 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
- 65 permeación del oxidante 20 a través de la superficie exterior del electrodo de aire 12 y evitar que el IL de baja temperatura 18 fluya a través de la superficie exterior del electrodo de aire 12. En una modalidad, el electrodo de aire 12 puede ser un

cuerpo poroso cubierto en el lado interno por una capa permeable a los líquidos a través de la cual el IL de baja temperatura 18 puede pasar, de modo que el IL de baja temperatura 18 puede entrar en contacto con el cuerpo poroso.

La relación entre el IL de baja temperatura 18 y el electrodo de aire 12 puede afectar la densidad de energía global de la celda electroquímica 10. Por esa razón, las características de presión de vapor y tensión superficial del IL de baja temperatura 18 en vista del electrodo de aire 12 pueden seleccionarse cuidadosamente. Por ejemplo, en una modalidad, el electrodo de aire 12 puede repeler el IL de baja temperatura de manera que puede evitar que el IL-18 de baja temperatura se evapore; es decir, que fluya de manera capilar a través del electrodo de aire 12. En otra modalidad, el electrodo de aire 12 puede diseñarse con porosidad para absorber el IL de baja temperatura, de manera que expone el IL de baja temperatura a más área de superficie del electrodo de aire 12 para 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 de reacción de reducción del oxidante 21 para mejorar la eficacia de la reacción. En una modalidad, el catalizador puede estar decorado con iones metálicos que pueden potenciar la actividad del catalizador para catalizar la reacción de reducción del oxidante en los sitios de reacción de reducción del oxidante 21 en el electrodo 12 de aire. El electrodo de aire 12 puede tener una alta conductividad iónica para proporcionar reactivos y eliminar productos de la reacción de reducción del oxidante del electrodo de aire 12. En una modalidad, el electrodo de aire 12 puede tener características de conductividad eléctrica elevadas para transportar electrones desde la carga externa 22 a los sitios de reacción de reducción del oxidante 21. El electrodo de aire 12 y las características del IL de baja temperatura 18 pueden definirse adicionalmente.

En una modalidad, los subproductos de óxido metálico 28 pueden formarse en el electrodo de metal 14. Mientras que los iones oxidantes reducidos en un electrolito acuoso coordinan, es decir, donan electrones a las moléculas de agua para formar agua, peróxidos y/u hidróxidos, y de ese modo aumentan los problemas con la presión de vapor y la corrosión. En esta modalidad no limitante, el IL de baja temperatura 18 puede promover la reacción de reducción del oxidante en el electrodo de aire 12 y la conducción de los iones oxidantes reducidos al electrodo de metal 14. En apoyo de este resultado, el IL de baja temperatura 18 puede contener especies solubles que interaccionan con los iones oxidantes reducidos, donde el IL de baja temperatura 18 es típicamente prótico. El IL de baja temperatura 18 también puede soportar los iones oxidantes reducidos a medida que migran al electrodo de metal 14. Por medio de una ilustración no limitante, la migración de los iones oxidantes reducidos puede referirse al transporte de los iones oxidantes reducidos a través del transporte por convección, o transporte por conducción o transporte por difusión. El IL de baja temperatura 18 también puede soportar los iones de metal-combustible oxidados que permanecen en el electrodo de metal 14. Al hacerlo, el IL de baja temperatura 18 promueve la reacción entre los iones oxidantes reducidos y los iones de metal-combustible oxidados para producir los subproductos de óxido metálico 28. En una modalidad, los subproductos 28 de óxido metálico pueden almacenarse en el electrodo de metal 14. En una modalidad en la que el subproducto de óxido metálico 28 se almacena en el electrodo de metal 14, esta modalidad se usa mejor como una batería primaria (es decir, no recargable), ya que el oxígeno se almacena en el electrodo de metal 14 y no está localmente disponible para un electrodo de desprendimiento de oxígeno para la oxidación de las especies de oxígeno reducido.

En otra modalidad, los subproductos de óxido metálico 28 pueden formarse en el electrodo de aire 12. En esta modalidad no limitativa, el electrodo de aire 12 cataliza la reacción de reducción del oxidante en los sitios de reacción de reducción del oxidante 21 en el electrodo de aire 12. En una modalidad, el IL de baja temperatura 18 (típicamente aprótico) puede ser químicamente compatible con metal puro o aleación de metal, y pueden existir altas concentraciones de los iones de metal-combustible oxidados en el IL de baja temperatura 18. En otra modalidad, los iones metálicos se añaden al electrolito, el cual forma subproductos de óxido metálico 28 en el electrodo de aire 12. Como se discutió anteriormente, los iones metálicos añadidos pueden ser o no del mismo metal que el electrodo de metal. En otra modalidad, los subproductos de óxido metálico 28 se almacenan localmente en el electrodo de aire 22. Debido a que los subproductos de óxido metálico 28 se forman y almacenan localmente en el electrodo de aire 12 durante la descarga, un suministro de oxígeno listo (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 de líquido iónico, los óxidos se distribuyen típicamente por todo el electrolito, y la cantidad de óxido disponible para el electrodo de aire se limita a la interfaz electrolito/aire y la velocidad a la que el óxido puede difundirse dentro el electrolito para esa interfaz.

El almacenamiento del óxido metálico localmente en el electrodo de aire se facilita por el electrodo de aire 12 que tiene un tamaño de poro en al menos las regiones que entran 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 tales poros puede aumentar la capacidad de almacenamiento del electrodo de aire 12.

En otra modalidad, el IL de baja temperatura 18 puede soportar la solvatación de estos iones metálicos y combustible oxidados en el electrodo de metal 14. Es decir, los iones de IL de baja temperatura pueden rodear a los iones de metal-combustible, y al hacerlo, el IL de baja temperatura 18 puede ayudar a mantener la forma iónica de metal-combustible a medida que los iones de metal-combustible solvatados migran al electrodo de aire 12. Típicamente, el IL de baja temperatura será aprótico. Por medio de una ilustración no limitativa, la migración de los iones metálicos combustibles solvatados puede referirse al transporte de los iones de metal-combustible solvatados mediante transporte por convección o transporte por conducción o transporte por difusión. Una vez en el electrodo de aire 12, los iones de metal-combustible solvatados pueden reaccionar con los iones oxidantes reducidos, y esta reacción puede dar como resultado subproductos

de óxido metálico 28. En una modalidad, los subproductos de óxido metálico 28 pueden almacenarse en el electrodo de aire 12.

En una modalidad, el subproducto de óxido metálico 28 puede catalizar la reacción de reducción del oxidante en el electrodo de aire 12. En una modalidad, la celda electroquímica 10 puede incluir una celda electroquímica regenerativa y un sistema de recuperación de oxígeno. Se muestran ejemplos de tales dispositivos, por ejemplo, en la solicitud de patente de los Estados Unidos con núm. de serie 12/549,617, presentada el 28 de agosto de 2009.

En una modalidad, la fuente de oxidante es aire ambiente, y el oxidante 20 es oxígeno. En una modalidad, el oxígeno como el oxidante 20 puede reducirse en el electrodo de aire 12 para formar iones de oxígeno reducidos. En una modalidad, el oxígeno puede suministrarse a partir de un sistema de recuperación de oxígeno desprendido usado en una celda electroquímica regenerativa. Se muestran otros ejemplos de celdas electroquímicas que pueden ser modalidades útiles en la presente invención, por ejemplo, en la solicitud de patente de los Estados Unidos con núm. de serie 12/549,617, presentada el 28 de agosto de 2009.

Los electrolitos y/o el medio iónicamente conductor descritos en la presente descripción pueden usarse en otras configuraciones de celdas. Una configuración de celda alternativa, por ejemplo, comprende una celda en espiral compacta ilustrada en las solicitudes de patente de los Estados Unidos con núms. de serie 61/267,240, presentada el 7 de diciembre de 2009 y 12/776,962, presentado el 10 de mayo de 2010. Todas las capas (es decir, los electrodos y capas o capas de electrolitos) pueden ser flexibles (ya sea por ser un sólido flexible o semisólido o ser un líquido que es inherentemente conformable y, por lo tanto, se puede considerar flexible) para permitir que se configure la celda en una disposición en espiral, doblada u otra disposición no lineal con la superficie exterior del electrodo de aire expuesta para absorber oxígeno. Un separador permeable al aire, aislante, flexible puede colocarse entre la superficie exterior de los electrodos de aire y combustible para mantener el espacio entre los mismos y permitir que el aire penetre en la superficie exterior del electrodo de aire. El separador puede ser de cualquier configuración, incluyendo una estructura de red acanalada, etc.

La Figura 4 ilustra un método de acuerdo con una modalidad. Esta modalidad incluye las etapas de mezclar iones metálicos con un líquido iónico para crear una solución que comprende un complejo de ion negativo-ion metálico 102, exponer la solución al oxígeno 104 y reducir electroquímicamente el oxígeno 106. Opcionalmente, el proceso puede incluir una o más de las siguientes etapas: formar subproductos de óxido metálico en un electrodo de combustible metal 108, almacenar los subproductos de óxido metálico en el electrodo de metal 110, formar un subproducto de óxido metálico en un electrodo de aire 112, o almacenar los subproductos de óxido metálico en el electrodo de aire 114.

Por lo tanto, se puede observar que un aditivo en el líquido iónico de baja temperatura o a temperatura ambiente puede proporcionar cationes (iones positivos) para potenciar la reacción de reducción de oxígeno de diversas maneras. Como se mencionó anteriormente, el catión puede ser un ion metálico que se coordina con uno o más iones negativos en el líquido iónico para formar un complejo ion negativo-ion metálico que mejora la termodinámica y/o la cinética de reducción de oxígeno o promueve la formación y el almacenamiento de óxidos del combustible de metal en el electrodo de aire. En condiciones en las que se produce la ORR, una alta concentración de iones metálicos cerca y dentro del cátodo proporciona la complejación de las especies reducidas de oxígeno y la precipitación posterior de esas especies, promoviendo así la formación y el almacenamiento de óxidos en el electrodo de aire. El aditivo también puede ser agua, que proporciona sus iones positivos (H^+) para los mismos fines. Se puede añadir agua por adelantado, o se puede absorber como vapor de agua a través del electrodo de aire a través de sus características de absorción naturales. Por lo tanto, en modalidades en las que el aditivo mejora la termodinámica y/o la cinética de reducción de oxígeno, el aditivo puede denominarse un aditivo potenciador de la reducción de oxígeno, que podría ser un aditivo que contenga metal, agua u otro aditivo que proporcione un catión positivo para coordinar con el ion negativo del líquido iónico para el mismo propósito. De manera similar, en modalidades en las que el aditivo promueve la formación y almacenamiento de óxidos del combustible metálico en el electrodo de aire durante la descarga, el aditivo puede denominarse un aditivo promotor de la formación de óxido local, que también puede ser un aditivo que contiene metal, agua, u otro aditivo que proporcione un catión positivo para coordinar con los iones negativos del líquido iónico para el mismo propósito. La funcionalidad de un aditivo potenciador de la reducción de oxígeno y un aditivo potenciador de la formación de óxido local no son mutuamente excluyentes, y el mismo aditivo puede proporcionar ambas funcionalidades. Por consiguiente, un aditivo potenciador de la formación de óxido local también puede ser un aditivo potenciador de la reducción de oxígeno.

Si se desea un contenido de agua en el líquido iónico este puede estar dictado por la reactividad del combustible metálico usado, particularmente si el líquido iónico entra en contacto con el electrodo de combustible. Por ejemplo, si el metal es altamente reactivo, en algunas modalidades el agua puede provocar autodescarga (es decir, oxidación del metal y desprendimiento de hidrógeno en el electrodo de combustible), y por lo tanto puede preferirse evitar o minimizar cualquier contenido de agua y contar con un líquido iónico que sea altamente hidrofóbico. Tales metales altamente reactivos pueden ser aquellos metales de los Grupos I-VI, XIII y XIV de la tabla periódica. Para metales menos reactivos, tales como aquellos de los Grupos VII-XII de la tabla periódica, los beneficios del contenido de agua pueden ser mayores que los negativos en algunas modalidades y, por lo tanto, puede usarse el contenido de agua. Una ventaja del contenido de agua es que puede reponerse mediante la absorción de vapor de agua a través del electrodo de aire, mientras que un aditivo metálico puede precipitar durante largos períodos de tiempo y requiere reposición.

En diversas modalidades, el medio iónicamente conductor entre los electrodos de combustible y aire (y los electrodos de carga, si se usa uno separado) puede tener múltiples capas, en lugar de tener el líquido iónico en contacto con cada uno de los electrodos como se ilustra. Por ejemplo, pueden usarse dos líquidos iónicos separados por una interfaz, tal como una membrana, o un líquido iónico y un electrolito semisólido. También se pueden usar otras configuraciones.

5

Aditivos en el IL

10

Como se describió anteriormente, el medio iónicamente conductor puede comprender al menos un compuesto potenciador de la reducción de oxígeno. En una modalidad, dicho compuesto puede verse como un "aditivo", ya que su cantidad es generalmente menor que la cantidad de líquido(s) iónico(s) en el medio iónicamente conductor. Por ejemplo, la relación de la concentración del aditivo a líquido iónico puede ser al menos aproximadamente 1:1000, tal como al menos aproximadamente 1:500, tal como al menos aproximadamente 1:100, tal como al menos aproximadamente 1:10, tal como al menos aproximadamente 1:5, tal como al menos aproximadamente 1:1.

15

En algunas modalidades, dicho compuesto también puede ser un compuesto promotor de la formación de óxido (local), ya que puede aumentar la formación y el almacenamiento de óxidos del combustible metálico en el electrodo de aire durante la descarga con respecto al líquido iónico sin la formación de óxido local que promueve compuesto. En una modalidad, se puede añadir un compuesto/aditivo promotor de la formación de óxido local a un medio iónicamente conductor, y el aditivo se disuelve en el medio para formar una formación de óxido local que promueve iones positivos. De forma similar a un compuesto potenciador de la reducción de oxígeno, los iones positivos del compuesto promotor de la formación de óxido local se coordinan con uno o más iones negativos que forman la formación de óxido local promoviendo los complejos de ion positivo-ion negativo. El compuesto potenciador de la reducción de oxígeno descrito en la presente descripción puede ser cualquiera de tales compuestos anteriormente descritos.

20

25

Una ventaja sorprendente de añadir un compuesto potenciador de la reducción de oxígeno es mejorar la termodinámica, la cinética de reducción de oxígeno o ambas. En una modalidad, el compuesto se disocia en iones positivos que se coordinan con al menos un ion negativo para formar un complejo de iones positivo-negativo. El complejo puede tener un gran efecto en el potencial de inicio, el potencial de media onda y/o la densidad de corriente en el potencial de media onda. Dependiendo del aditivo, la reversibilidad de la reacción también puede verse afectada.

30

Por ejemplo, en una modalidad, el complejo de ion positivo-negativo potenciador de la reducción de oxígeno puede producir un desplazamiento mayor o igual a aproximadamente 200 mV en el potencial de inicio para la reducción de oxígeno frente al líquido iónico sin la adición del compuesto potenciador de la reducción de oxígeno. El desplazamiento puede ser mayor o igual que aproximadamente 100 mV, aproximadamente 150 mV, aproximadamente 240 mV, aproximadamente 300 mV, aproximadamente 350 mV, aproximadamente 400 mV, aproximadamente 500 mV o más.

35

En una modalidad, el complejo de ion positivo-negativo potenciador de la reducción de oxígeno puede producir un aumento en la densidad de corriente en el potencial de media onda frente al líquido iónico sin el compuesto potenciador de la reducción de oxígeno. La densidad de corriente puede mantenerse además sustancialmente en el mismo valor antes de la adición del aditivo.

40

En otra modalidad, el complejo de iones positivo-negativo potenciador de la reducción de oxígeno puede producir un desplazamiento mayor o igual a aproximadamente 1 V en el potencial de media onda para la reducción de oxígeno frente al líquido iónico sin adición del compuesto potenciador de la reducción de oxígeno. El desplazamiento puede ser mayor o igual que aproximadamente 0.1 V, aproximadamente 0.5 V, aproximadamente 1 V, aproximadamente 1.5 V, aproximadamente 2 V, aproximadamente 2.5 V o más.

45

Dependiendo del aditivo, el protón en un aditivo puede mejorar la termodinámica y la cinética de reducción de oxígeno o ambas, en relación con el medio iónicamente conductor sin el líquido iónico prótico. En una modalidad, la presencia de un protón puede aumentar la formación y el almacenamiento de óxidos del combustible metálico en el electrodo de aire durante la descarga con relación al medio iónicamente conductor sin el líquido iónico prótico.

50

El medio iónicamente conductor en la celda electroquímica descrita anteriormente puede comprender más de un IL. En una modalidad, el medio iónicamente conductor puede comprender al menos un IL aprótico y al menos un líquido prótico que comprende al menos un protón disponible por par de iones. Por ejemplo, el medio puede comprender uno, dos, tres, cuatro o más IL apróticos, solos o junto con uno, dos, tres, cuatro o más IL próticos. El IL prótico puede comprender al menos un protón disponible por par de iones. Por ejemplo, en un caso en el que se añade al menos un IL prótico a un IL aprótico, debido a que la cantidad de IL prótico es menor que la del aprótico, el IL prótico puede verse también como un aditivo, como se describió anteriormente.

55

60

Los dos (o más) líquidos iónicos pueden mezclarse entre sí para crear un medio iónicamente conductor, que puede ser uno de los descritos anteriormente en una celda electroquímica. En particular, el medio está expuesto a gases, tal como oxígeno gaseoso, para permitir que comience la reducción electroquímica del oxígeno. Note que un compuesto potenciador de la reducción de oxígeno puede mezclarse de forma similar con al menos un líquido iónico para formar también una solución/medio iónicamente conductor.

65

La cantidad de IL próticos y apróticos en el medio iónicamente conductor puede variar dependiendo de la química del medio. Por ejemplo, la relación de la concentración del líquido iónico prótico al líquido iónico aprótico es al menos aproximadamente 1:1000, tal como al menos aproximadamente 1:500, tal como al menos aproximadamente 1:100, tal como al menos aproximadamente 1:10, tal como al menos aproximadamente 1:5, tal como al menos aproximadamente 1:1. Alternativamente, la cantidad de IL prótico puede ser mayor que la del IL aprótico. Por ejemplo, la relación de los IL próticos a apróticos puede ser de al menos 1:0.5, tal como al menos 1:0.1, tal como al menos 1:0.05, tal como al menos 1:0.01.

Como se describió anteriormente, el IL prótico puede comprender al menos un catión que comprende al menos un protón reversible. La pKa del protón de la fuente prótica (aditivo) puede depender de la fuente prótica. El término "pKa" puede ser apreciado por un experto en la materia para referirse a la medida logarítmica de la constante de disociación ácida. Un ácido fuerte, por ejemplo, puede tener un valor de pKa de menos de aproximadamente -2. En una modalidad, el líquido iónico prótico comprende al menos un catión que comprende al menos un protón reversible con una pKa menor o igual a 16, tal como menor o igual a 14, tal como menor o igual a 12, tal como menor o igual a 10, tal como menor o igual a 8, tal como menor o igual a 6, tal como menor o igual a 4, tal como menor o igual a 2. La pKa también puede ser un número negativo. Por ejemplo, la pKa puede ser menor o igual a -2, por ejemplo, menor o igual a -4, como menor o igual a -6, como menor o igual a -8, como menor o igual a -10, como menor o igual a -12.

Las descripciones proporcionadas en la presente descripción pueden aplicarse fácilmente a un sistema ácido de Lewis, que puede impulsar la química de la celda para metales altamente reactivos. Note que las modalidades proporcionadas en la presente descripción también se pueden aplicar a un sistema base de Lewis.

Ejemplos de trabajo no limitantes

Se añadieron una serie de aditivos próticos en un medio iónicamente conductor para examinar los efectos de tales aditivos sobre la reacción de reducción de oxígeno ("ORR"). Un líquido iónico aprótico BdMelm:Tf se usó como el huésped para el aditivo. En la Figura 5(a) se proporciona una fotografía de una configuración experimental, y la Figura 5(b) muestra un dibujo de un primer plano del tubo/cámara medición. Este IL particular se escogió por su estabilidad electroquímica de sus iones al aire y al agua y porque la protonación de superóxido en BMIm se observó incluso en sistemas muy secos. Por ejemplo, BDMelm Tf tiene un punto de fusión de aproximadamente 35 °C, una densidad de aproximadamente 1.4 g/ml y una solubilidad en oxígeno de aproximadamente 2.5 mM, medido gravimétricamente y a través de Cottrell, una difusividad de aproximadamente 7.5×10^{-6} cm²/s medido para ORR seco en carbono vítreo (GC) y con Cottrell. Ver, por ejemplo, la Figura 5(f). Además, el IL tuvo el beneficio de la superacidez de Tf, que minimiza los efectos de nivelación del solvente. Los beneficios adicionales de este sistema de IL aprótico seco incluyen también electrodo invariante, alta reversibilidad y alta reactividad, como se muestra en los voltamogramas cíclicos (CV) en la Figura 5(c) y el resultado del análisis de Koutecky-Levich ("LK") con respecto a la cantidad de electrones por O₂ contra el potencial en la Figura 5(d). Los datos de análisis ORR de fondo adicionales con respecto a la voltametría de barrido lineal (LSV) a 10 mV/s en N₂ desaireado con 62 ppm de agua para BDMelm:Tf (para ser usado como blanco, datos de control) se muestran en la Figura 5(e).

Después se valoró una gama de aditivos próticos y posteriormente se realizó un análisis electroquímico de la ORR en cada sistema. La Tabla 1 muestra un resumen de los resultados relacionados con estos aditivos. Como se muestra en la Tabla 1, el valor de pKa de la serie varió de aproximadamente 16 a aproximadamente -14. Estos también se muestran en la Figura 6.

Se encontró que las reacciones que involucran ácido triflico (HTf), benzonitrilo: HTf, acetofenona: HTf, ácido metanosulfónico, triflato de hidronio, triflato de piridazinio implicaron una transferencia de cuatro electrones. Las reacciones que incluyen ácido acético, triflato de piridinio, triflato de 1,2-dimetilimidazolio, triflato de n,n-dietil-n-metilamonio implican una transferencia de dos electrones. Finalmente, la reacción que involucró agua involucró un sistema de un electrón.

Tabla 1. Valores de pKa de diferentes fuentes de protones

Fuente de protones	pKa (H ₂ O)
ácido triflico ("HTf")	-14
benzonitrilo: HTf	-10
acetofenona: HTf ("MAcPh")	-6.2
ácido metanosulfónico ("HMeS")	-2.6
triflato de hidronio ("H ₃ O ⁺ ")	-1.7
triflato de piridazinio	2.1

	ácido acético	4.76
5	triflato de piridinio ("PyrH ⁺ ")	5.21
	triflato de 1,2-dimetilimidazolio ("dMImH ⁺ ")	7.4
	triflato de n,n-dietil-n-metilamonio	10.6
10	2,2,2-trifluoroetanol ("TFEtOH")	12.5
	triflato de 2-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio	13.6
	agua	15.7

15

20

Las Figuras 7(a)-(b) muestran los voltamogramas cíclicos de la modalidad con agua como un aditivo en el disco de Pt (7(a)) y en el disco de carbono vítreo ("GC") (7(b)) a 50 °C. Se estudió una serie de contenido de agua, y la concentración más alta es de aproximadamente 850 mM (aproximadamente 1 H₂O por 5 BdMelm Tf). Las Figuras 7(c)-(d) muestran datos adicionales con respecto a LSV a 10 mV/s tanto en el disco de Pt (7(c)) como en el disco de GC (7(d)) a 50 °C. Las Figuras 7(e)-(f) muestran los resultados del análisis de LK con respecto al número de electrones por O₂ contra el potencial para el disco Pt (7(e)) y el disco GC(7(f)). Se encontró que incluso a grandes concentraciones de agua, el superóxido es dominante.

25

Las Figuras 8(a)-(c) muestran el voltamograma cíclico de la modalidad con HTf como el aditivo prótico. Se encontró que hubo un desplazamiento de más de 1 V en el potencial de media onda para la reacción de reducción de oxígeno. También se observó una pérdida de reversibilidad. Las Figuras 8(d)-(e) muestran los resultados del análisis de K-K. Se observó que en el disco de Pt estaba involucrada una reacción de cuatro electrones cuando HTf es de 100 mM, mientras que en el disco de GC, estaba implicada una reacción de dos electrones en la primera reducción.

30

Las Figuras 9(a)-(b) muestran el voltamograma cíclico de la modalidad con HMeS como el aditivo prótico. Las Figuras 9(c)-(d) muestran los resultados del análisis de L-K. Se encontró que los resultados fueron similares a los que se muestran en la Figura 8. Hubo un cambio de más de 1 V en el potencial de media onda para la reacción de reducción de oxígeno. También se observó una pérdida de reversibilidad.

35

Las Figuras 10(a)-(b) muestran el voltamograma cíclico de la modalidad con HMeS como el aditivo prótico. Las Figuras 10(c)-(d) muestran los resultados del análisis de L-K. A partir del análisis de LK se observó que un ácido débil producía una ORR de cuatro electrones en el disco de Pt y en el de GC. Las Figuras 11(a)-(b) muestran los resultados del análisis de L-K en la modalidad con TFEtOH como el aditivo prótico. A partir de la Figura se aprecia que solamente se observó la ORR que implica la transferencia de dos electrones.

40

La Figura 12 muestra los efectos de nivelación del disolvente como se observa en los inicios de la reacción de reducción de oxígeno contra la pKa del aditivo prótico en agua para los discos de Pt y de GC. Como se muestra en la Figura 11, el Pt generalmente tenía un voltaje de inicio de la ORR más alto que GC. Además, los voltajes de inicio de la ORR aumentan al aumentar la pKa, pero parecen nivelarse al menos para GC cuando la pKa alcanza entre 0 y -5.

45

Las Figuras 13(a)-(b) muestran el potencial de inicio de la reacción de reducción de oxígeno como una función de pKa para Pt y GC. Se observó que había un error de 100mV en el desplazamiento RE estimado entre el IL desaireado y saturado con O₂ con potencial redox de hidrógeno. El potencial de hidrógeno se definió como (E_{1/2} + E_{2/2})/2 para barridos catódicos y anódicos. El potencial de inicio de la ORR se tomó del CV de la gráfica de Tafel a 100 m/s y 1600 rpm durante el barrido catódico.

50

Los resultados muestran que la reacción de reducción de oxígeno se puede ajustar a productos que van desde superóxido (puro, agua y contenido aditivo poco prótico), hasta peróxido (TFEtOH), hasta cuatro electrones con más especies ácidas. Se encontró que la fuente de aditivo prótico y la pKa afectaban el mecanismo de reacción de las reacciones de reducción de oxígeno. Se encontró que aumentar la cantidad de agua como un aditivo (hasta ~1M) en este experimento parece tener poco efecto sobre el comportamiento de la reacción de reducción de oxígeno. Se postuló que la unión de hidrógeno a estas concentraciones (aún solo 1/5 por par de iones) le impedía actuar como agua a granel. Se encontró que las sales orgánicas tienen un impacto a concentraciones mucho más bajas. Finalmente, no se observó ningún cambio observable para las pKa por debajo de -2.5, lo que sugiere efectos de nivelación de solvente sustanciales en el IL de BdMelm Tf.

60

La descripción anterior se ha presentado con fines de ilustración y descripción. No pretende ser exhaustiva o limitar la forma precisa descrita, y las modificaciones y variaciones son posibles a la luz de las enseñanzas anteriores o pueden adquirirse a partir de la práctica de la invención. Los dibujos y la descripción se eligieron para explicar los principios de la invención y su aplicación práctica. Se pretende que el alcance de la invención esté definido por las reivindicaciones adjuntas a la presente, y sus equivalentes.

65

5 Los artículos "un" y "una" se usan en la presente descripción para referirse a uno o más de uno (es decir, para al menos uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, "una resina de polímero" significa una resina de polímero o más de una resina de polímero. Cualquier intervalo citado en este documento es inclusivo. Los términos "sustancialmente" y "aproximadamente" usados a lo largo de esta descripción se usan para describir y explicar pequeñas fluctuaciones. Por ejemplo, pueden referirse a menos de o igual a $\pm 5\%$, tal como menor o igual a $\pm 2\%$, tal como menor o igual a $\pm 1\%$, tal como menor o igual a $\pm 0.5\%$, tal como menor o igual a $\pm 0.2\%$, como menor o igual a $\pm 0.1\%$, como menor o igual a $\pm 0.05\%$).

Reivindicaciones

1. Una celda electroquímica que comprende:
 un electrodo de combustible para oxidar un combustible de metal;
 un electrodo de aire configurado para absorber y reducir el oxígeno;
 al menos un líquido iónico de baja temperatura que comprende iones positivos e iones negativos, donde el al menos un líquido iónico de baja temperatura es un líquido iónico prótico, un líquido iónico aprótico o una combinación de los mismos; y
 un complejo de iones positivo-negativo que tiene iones positivos coordinados con uno o más iones negativos, en donde los iones positivos se forman mediante la disociación de un compuesto potenciador de la reducción de oxígeno;
 en donde el compuesto potenciador de la reducción de oxígeno comprende al menos un aditivo seleccionado de un grupo que consiste en ácido trifílico (HTf), benzonitrilo: HTf, acetofenona: HTf, ácido metanosulfónico, triflato de hidronio, triflato de piridinio, ácido acético, triflato de piridinio, triflato de 1,2-dimetilimidazolio, triflato de n,n-dietil-n-metilamonio, 2,2,2-trifluoroetanol, y triflato de 2-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio.
2. La celda electroquímica de la reivindicación 1, que tiene al menos un líquido iónico de baja temperatura que es un líquido iónico aprótico, en donde el líquido iónico aprótico tiene al menos un catión que tiene al menos un protón fuertemente unido.
3. La celda electroquímica de la reivindicación 1, que tiene al menos un líquido iónico de baja temperatura que es un líquido iónico prótico, en donde el líquido iónico prótico se selecciona del grupo que consiste en metanosulfonato de trietilamonio, tetraclorogalato de 1-metil-3-octilimidazolio, triflato de dietilmetilamonio, y 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometano)sulfonamida.
4. La celda electroquímica de la reivindicación 1, que tiene al menos un líquido iónico de baja temperatura que es un líquido iónico prótico, en donde el líquido iónico prótico tiene al menos un catión que tiene al menos un protón reversible.
5. La celda electroquímica de la reivindicación 1, que tiene al menos un líquido iónico de baja temperatura que es un líquido iónico aprótico, en donde el líquido iónico aprótico comprende:
 un anión seleccionado del grupo que consiste en cloruro (Cl^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), yoduro, tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida ($\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$), trifluorometanosulfonato ($\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}^-$); y
 un catión seleccionado del grupo que consiste en imidazolio, sulfonio, pirrolidinio, amonio cuaternizado o fosfonio, y sus derivados.
6. La celda electroquímica de la reivindicación 1, que tiene al menos un líquido iónico de baja temperatura que es un líquido iónico prótico, en donde el líquido iónico prótico comprende:
 un anión seleccionado del grupo que consiste en tetracloroaluminato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, metilsulfonato, nitrato, acetato, y derivados y combinaciones de los mismos; y
 un catión seleccionado del grupo que consiste en trietilamonio, dietilmetilamonio, dimetiletilamonio, etilamonio, α -picolinio, piridinio, 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, 2,6-di-ter-butilpiridina, derivados de guanadinas, y derivados y combinaciones de los mismos.
7. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en donde el al menos un líquido iónico de baja temperatura es una combinación de un líquido iónico prótico y un líquido iónico aprótico.
8. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en donde el al menos un líquido iónico de baja temperatura comprende un líquido iónico a temperatura ambiente (RTIL), o tiene una presión de vapor igual o por debajo de 133,32 Pa (1 mm Hg) a 20 °C por encima de su punto de ebullición.
9. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en donde el al menos un líquido iónico de baja temperatura es hidrofóbico.
10. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en donde el compuesto potenciador de la reducción de oxígeno comprende además al menos uno de un aditivo que contiene metal, un metal, agua, una molécula orgánica que contiene aditivo o una molécula orgánica prótica que contiene aditivo.
11. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en donde el electrodo de aire comprende:
 politetrafluoroetileno (PTFE); o
 un catalizador seleccionado del grupo que consiste en óxido de manganeso, níquel, cobalto pirolizado, catalizadores basados en porfirina, carbón activado, perovskitas, espinelas, plata, platino, y/o mezclas de los mismos.

12. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en donde el electrodo de aire es permeable al gas; o comprende una membrana de barrera sobre una superficie exterior del electrodo de aire, en donde la membrana de barrera es permeable al gas e impermeable al líquido; o repele el al menos un líquido iónico de baja temperatura.
- 5 13. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en donde el electrodo de combustible es poroso, o comprende además un refuerzo que es impermeable al aire o al líquido o a ambos.
- 10 14. Un método que comprende:
formar una solución que comprende un complejo de iones positivos-negativos mediante la adición de un compuesto potenciador de la reducción de oxígeno a al menos un líquido iónico de baja temperatura;
exponer la solución o el medio iónicamente conductor al oxígeno; y
reducir electroquímicamente el oxígeno;
15 en donde el al menos un líquido iónico de baja temperatura es un líquido iónico prótico, un líquido iónico aprótico, o una combinación de los mismos;
en donde el complejo de iones positivos-negativos comprende iones positivos coordinados con uno o más iones negativos, en donde los iones positivos se forman por la disociación del compuesto potenciador de la reducción de oxígeno;
20 en donde el compuesto potenciador de la reducción de oxígeno comprende al menos un aditivo seleccionado de un grupo que consiste en ácido triflico (HTf), benzonitrilo: HTf, acetofenona: HTf, ácido metanosulfónico, triflato de hidronio, triflato de piridazinio, ácido acético, triflato de piridinio, triflato de 1,2-dimetilimidazolio, triflato de n,n-dietil-n-metilamonio, 2,2,2-trifluoroetanol, y triflato de 2-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio.
- 25 15. El método de la reivindicación 14 en donde reducir electroquímicamente el oxígeno comprende una transferencia de al menos dos electrones por molécula de oxígeno.

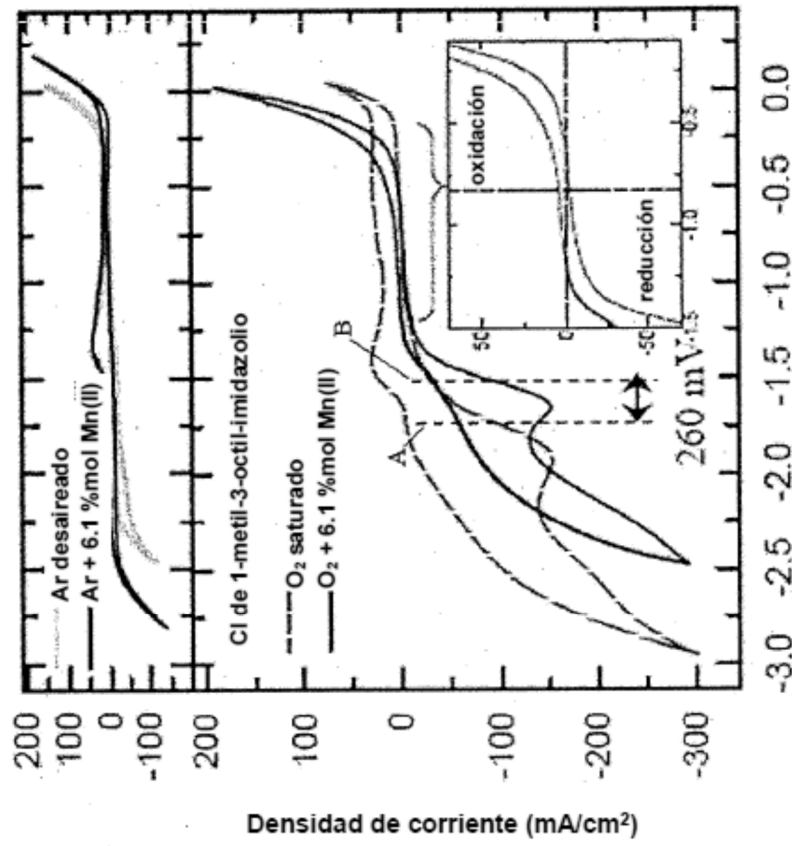


Figura 1

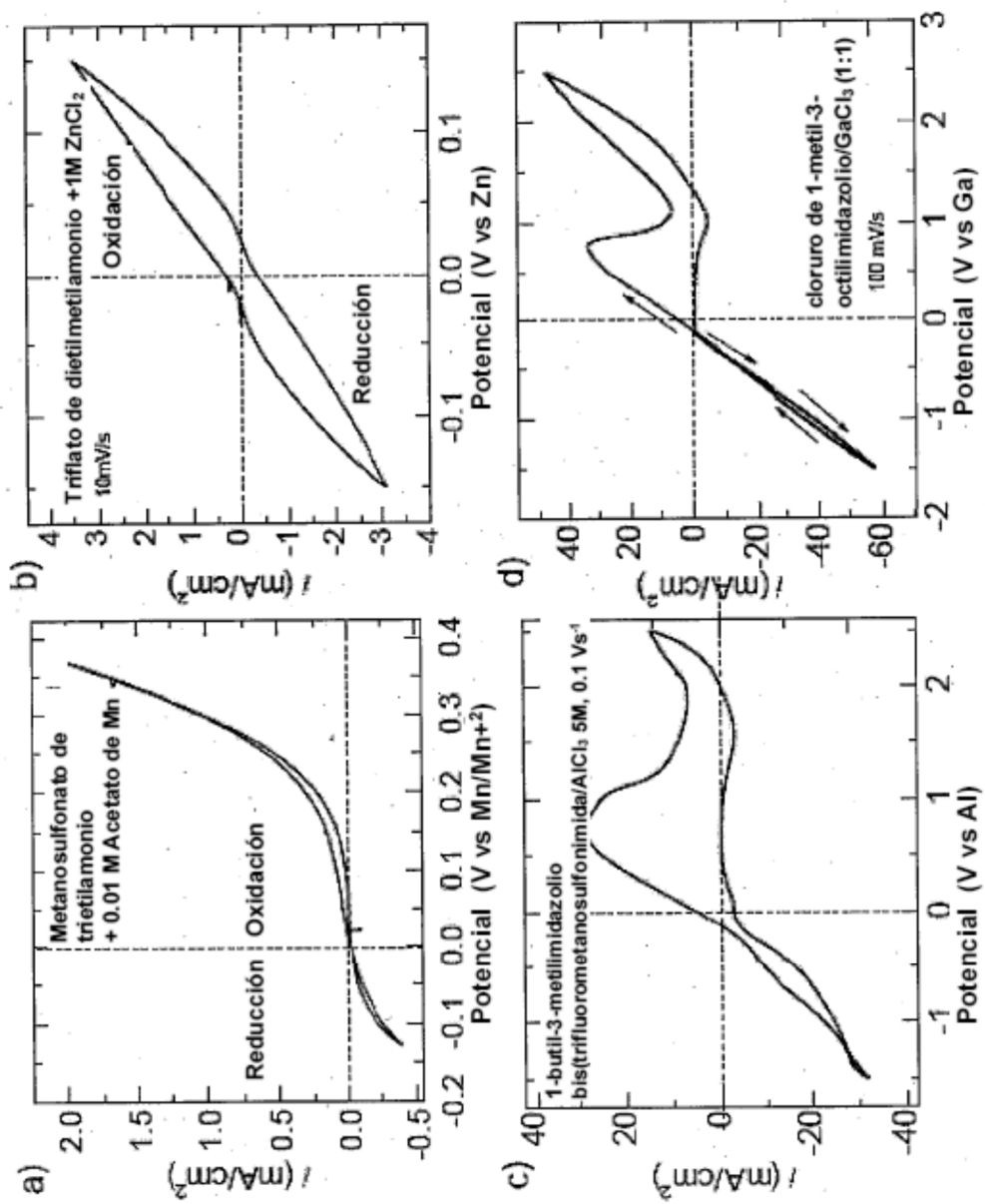


Figura 2

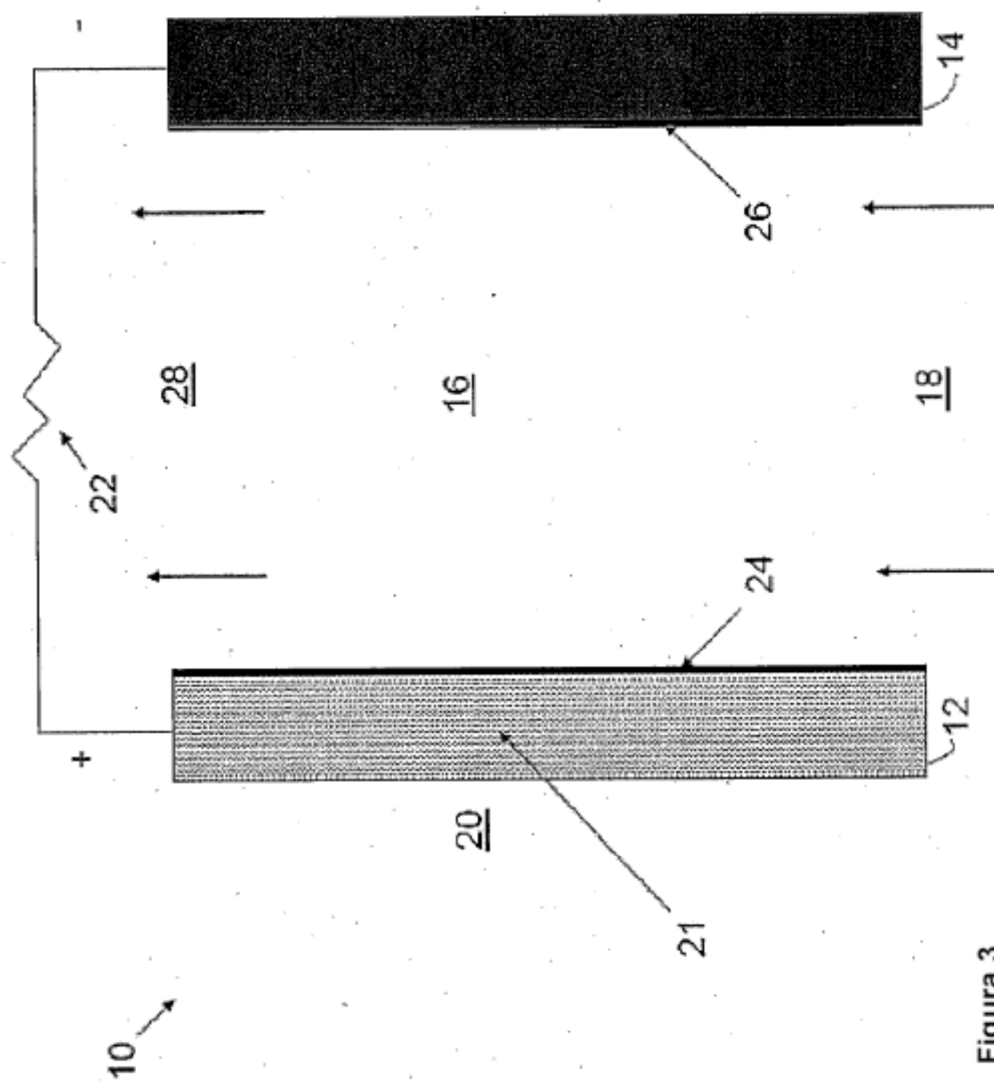


Figura 3

100

102	mezclar iones metálicos con un líquido iónico para crear una solución que comprende un complejo ion metálico-ion negativo
104	exponer la solución al oxígeno
106	reducir electroquímicamente el oxígeno
108	formar un subproducto de óxido metálico en un electrodo de combustible metálico
110	almacenar los subproductos de óxido metálico en el electrodo metálico
112	formar un subproducto de óxido metálico en el electrodo de aire
112	almacenar los subproductos de óxido metálico en el electrodo de aire

Figura 4

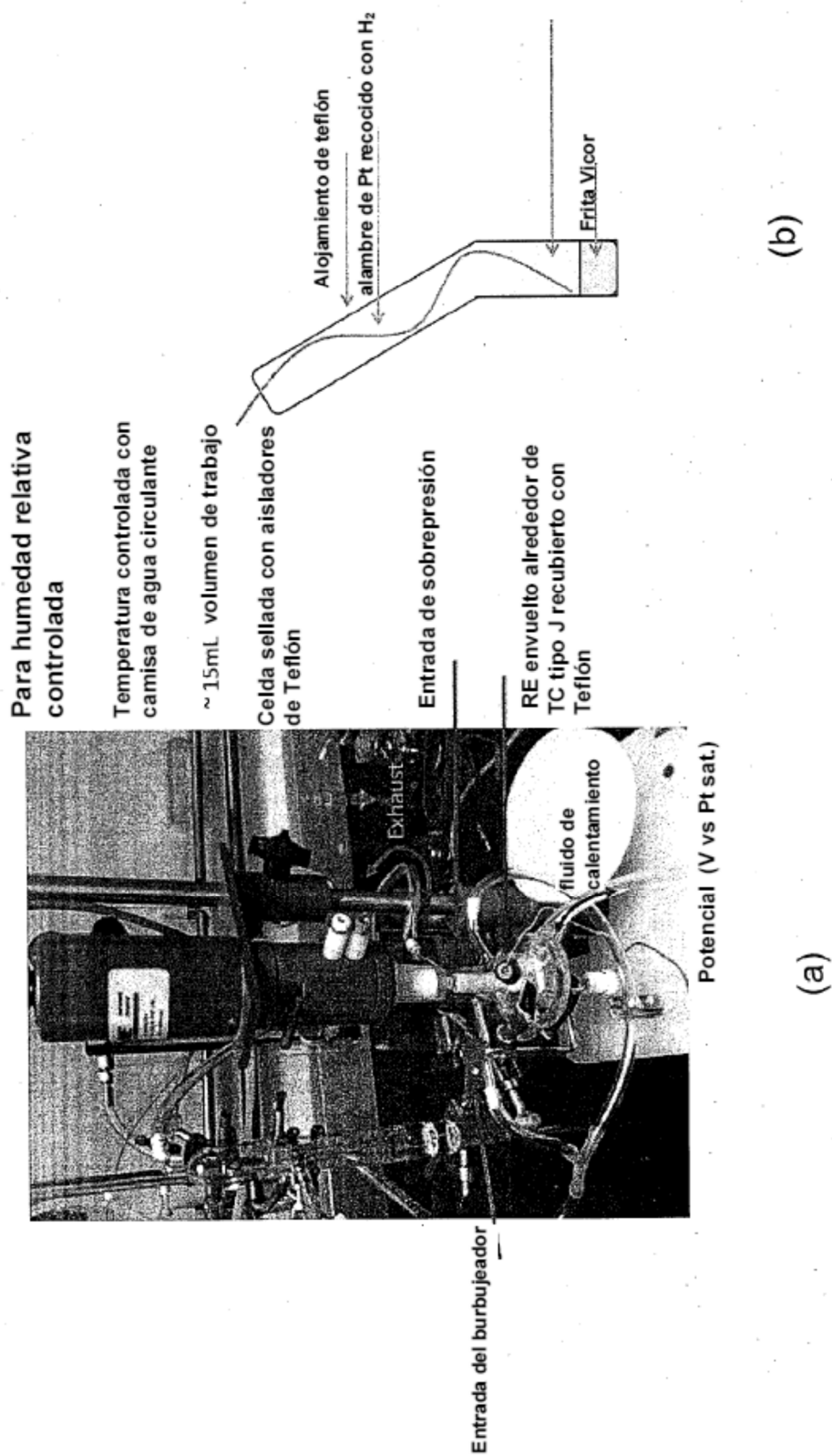
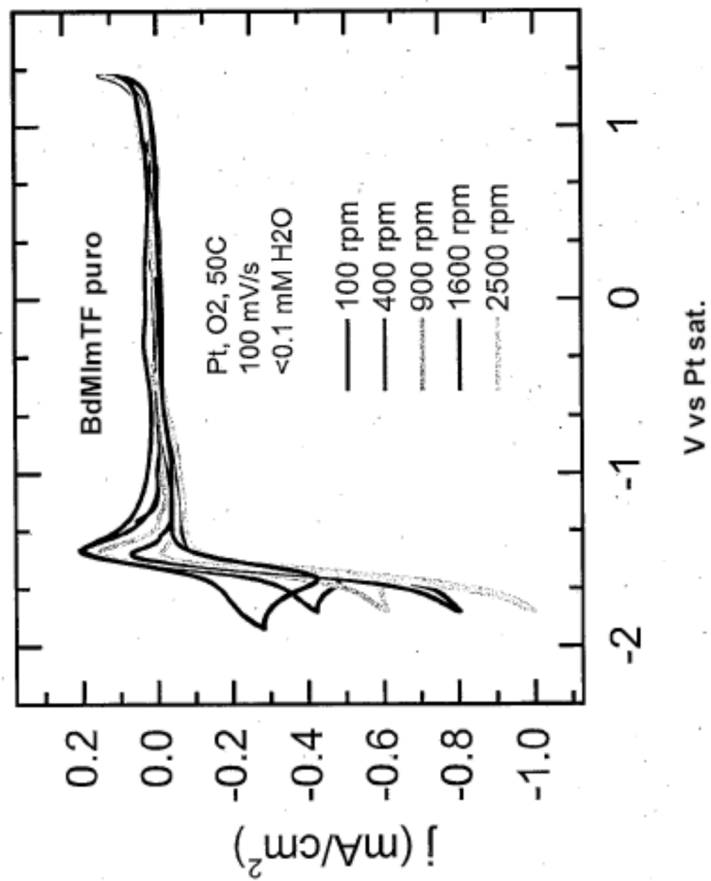
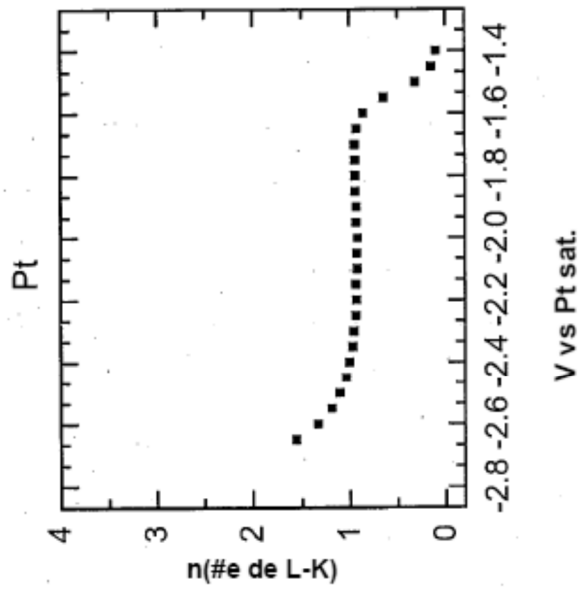


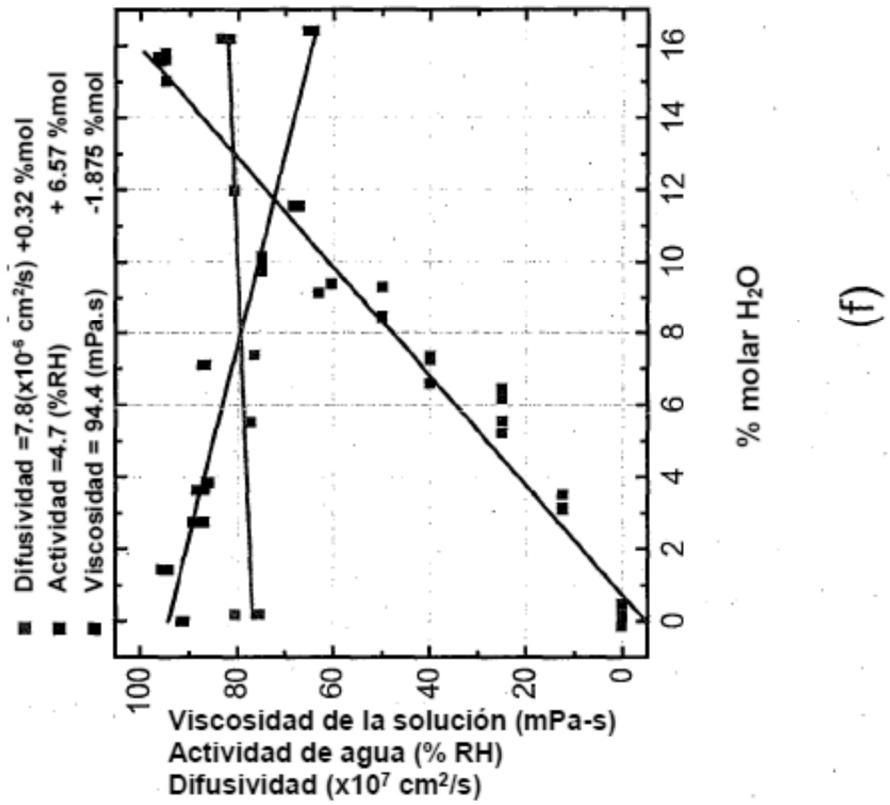
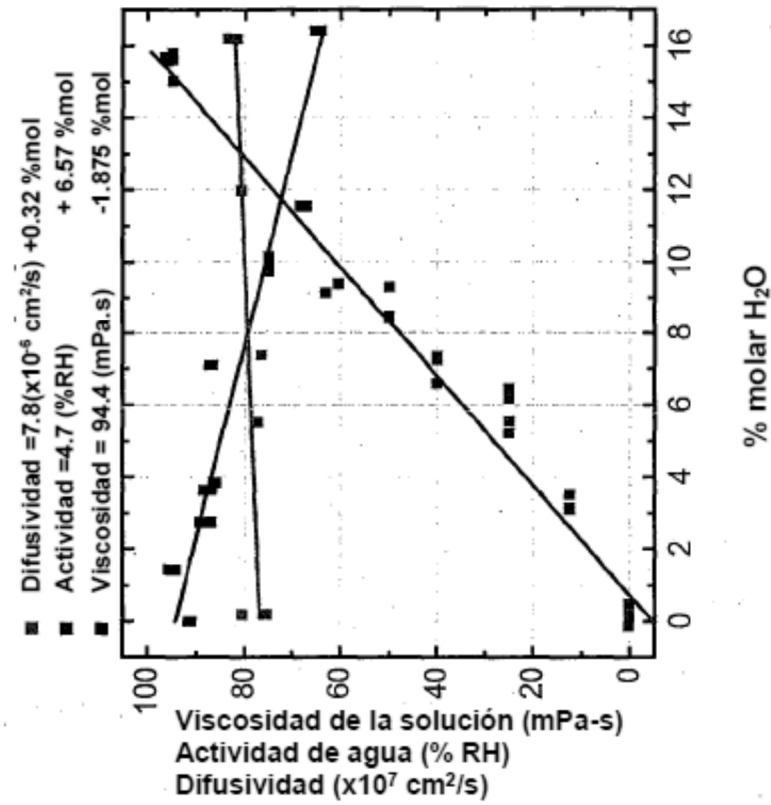
Figura 5



(c)



(d)



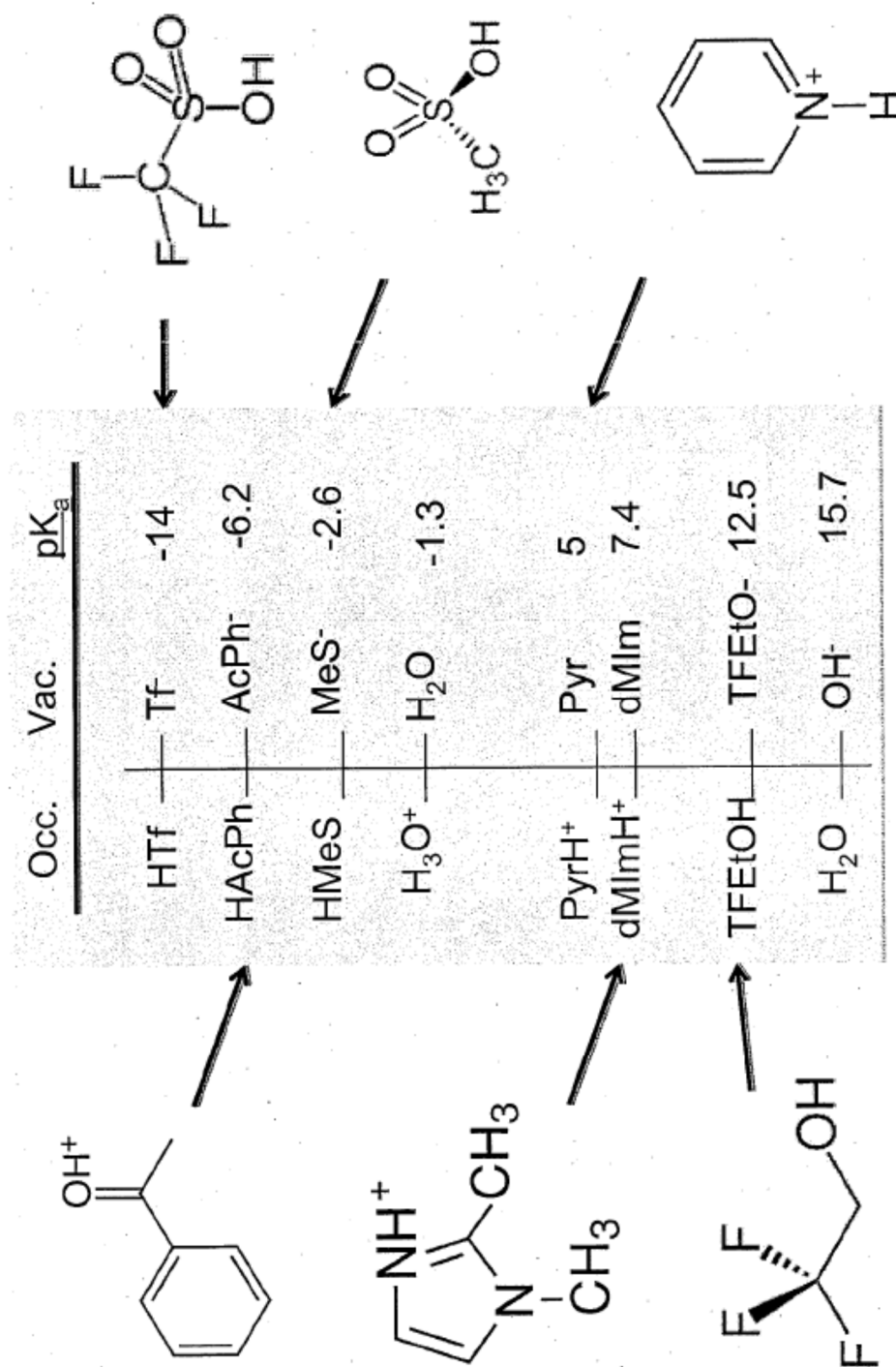


Figura 6

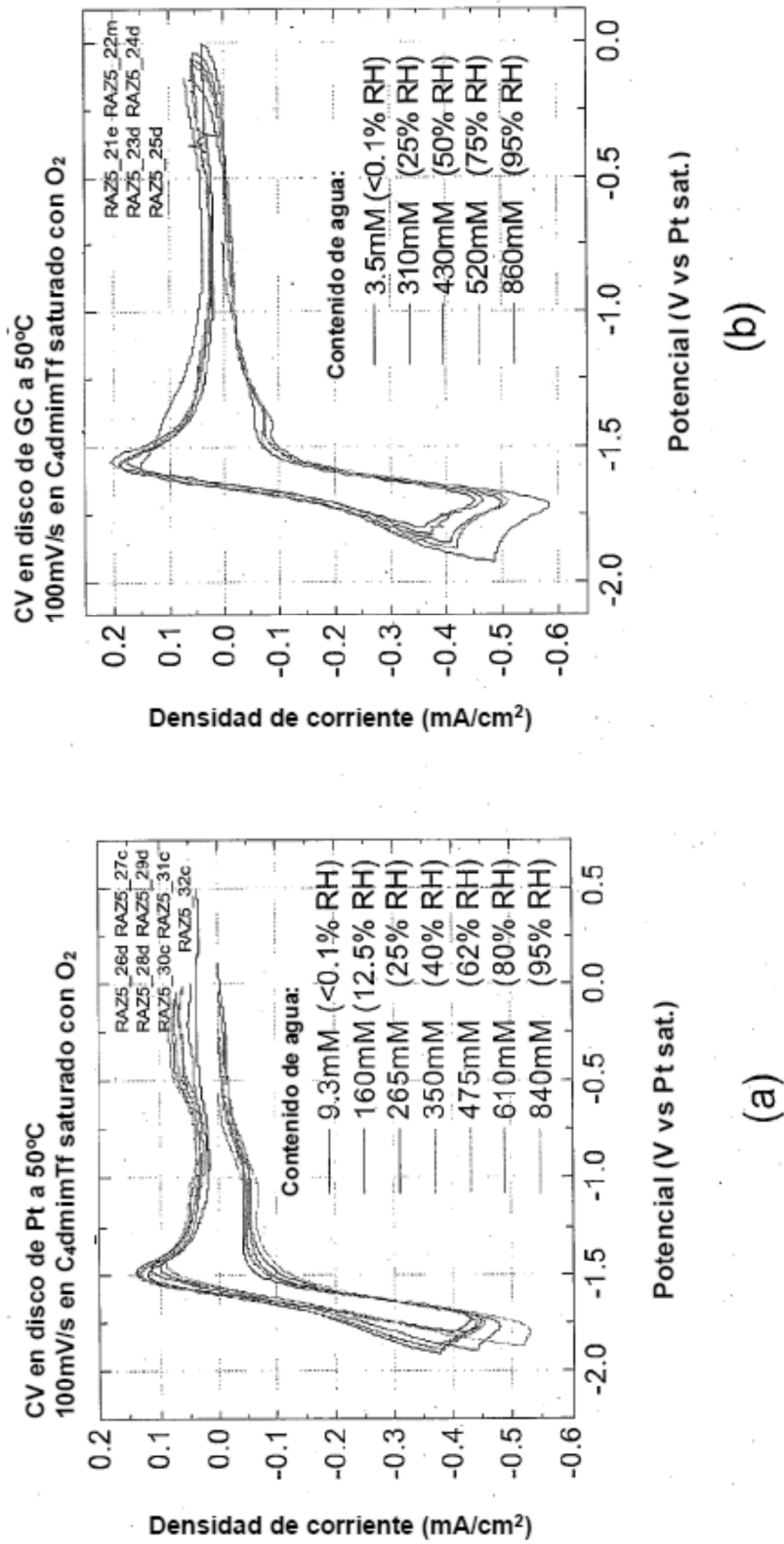
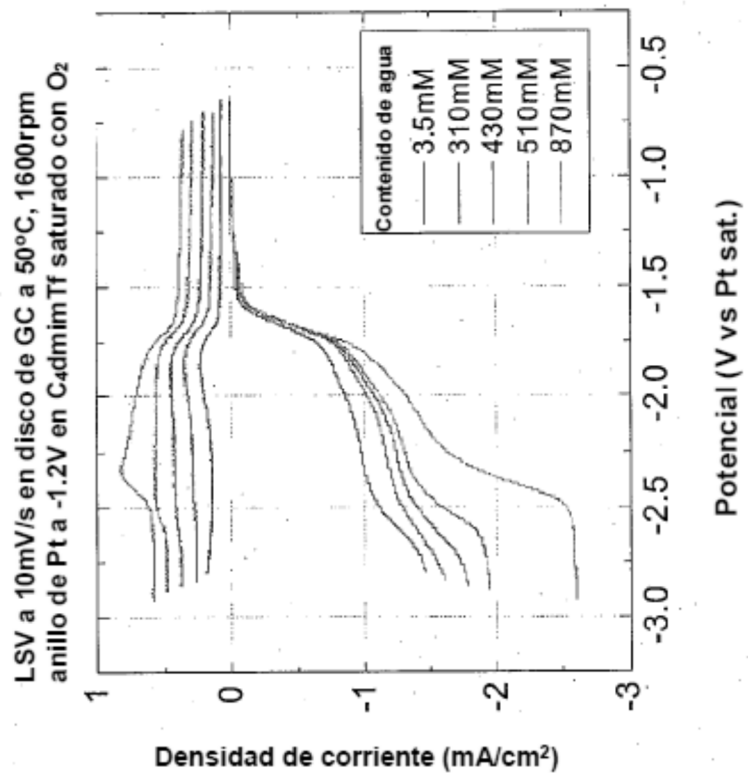
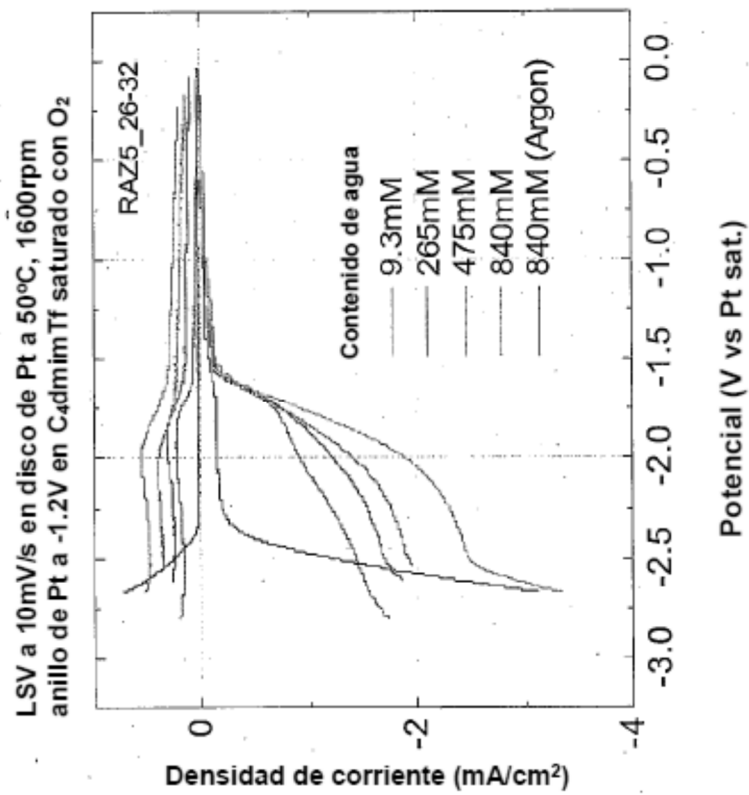


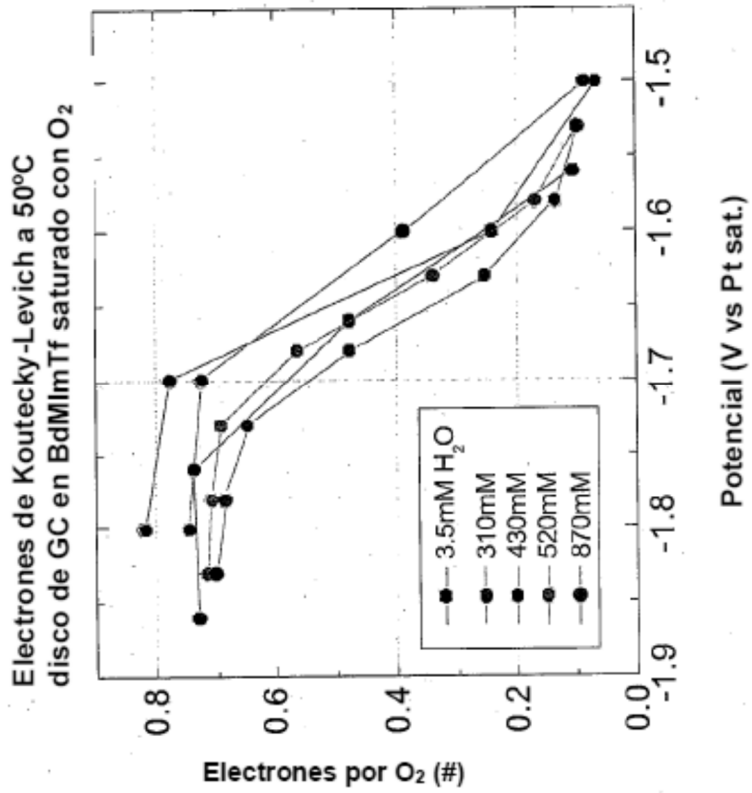
Figura 7



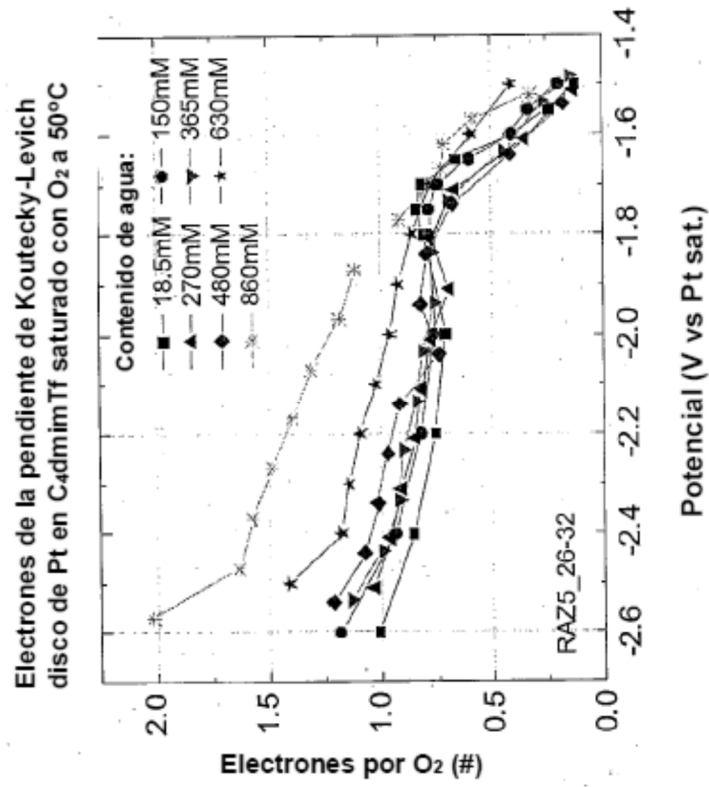
(d)



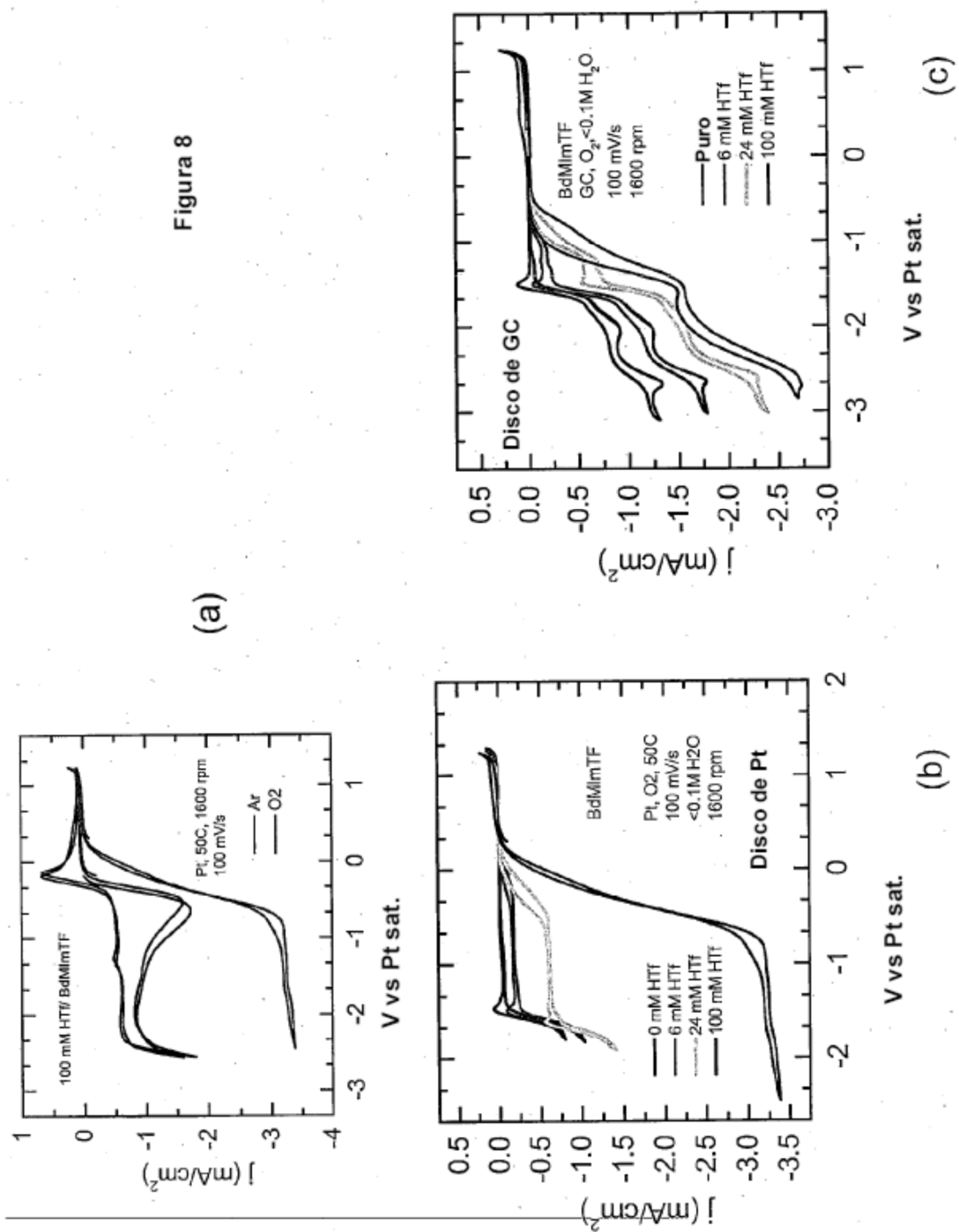
(c)

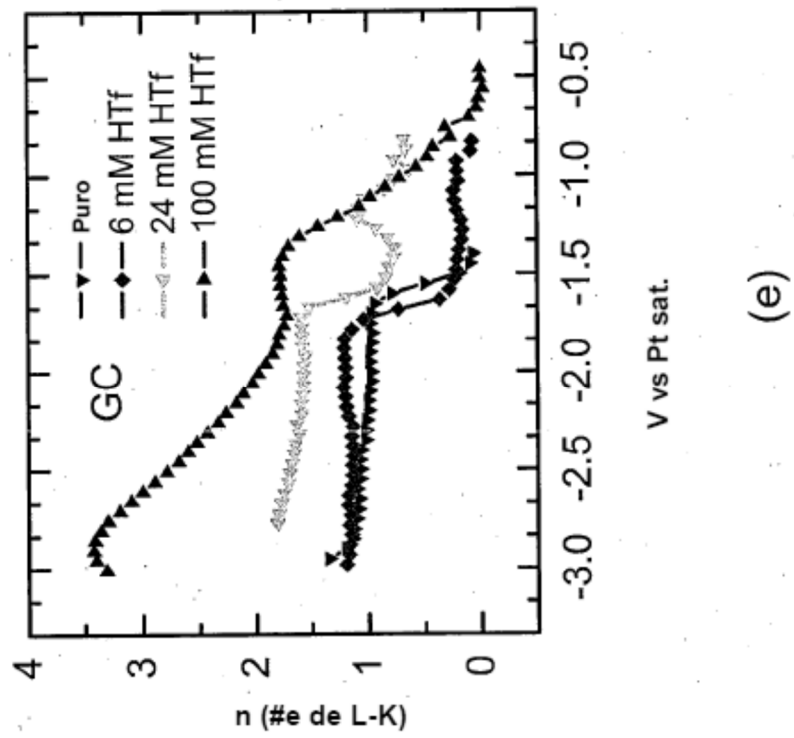
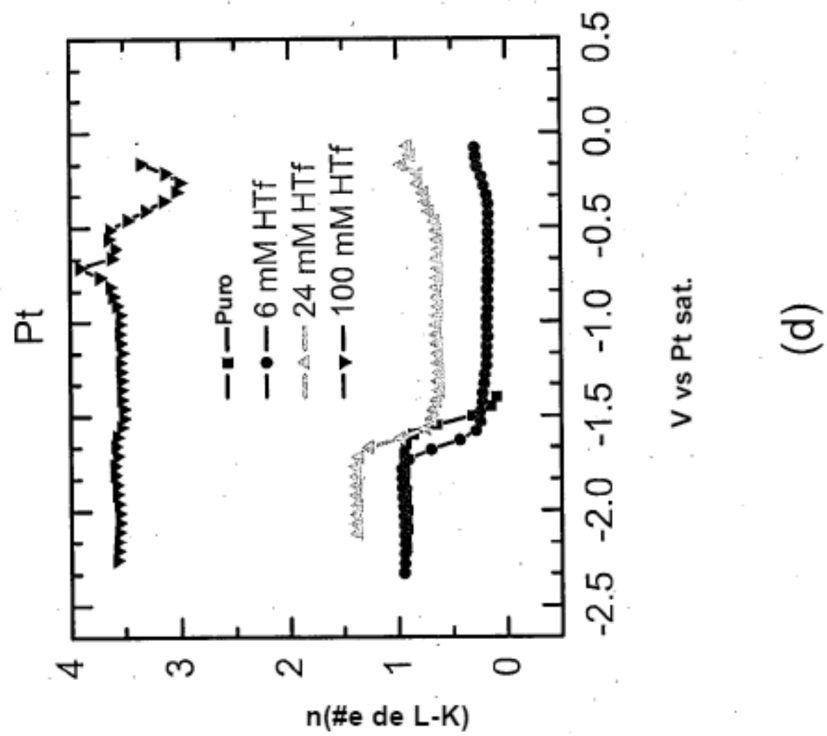


(f)



(e)





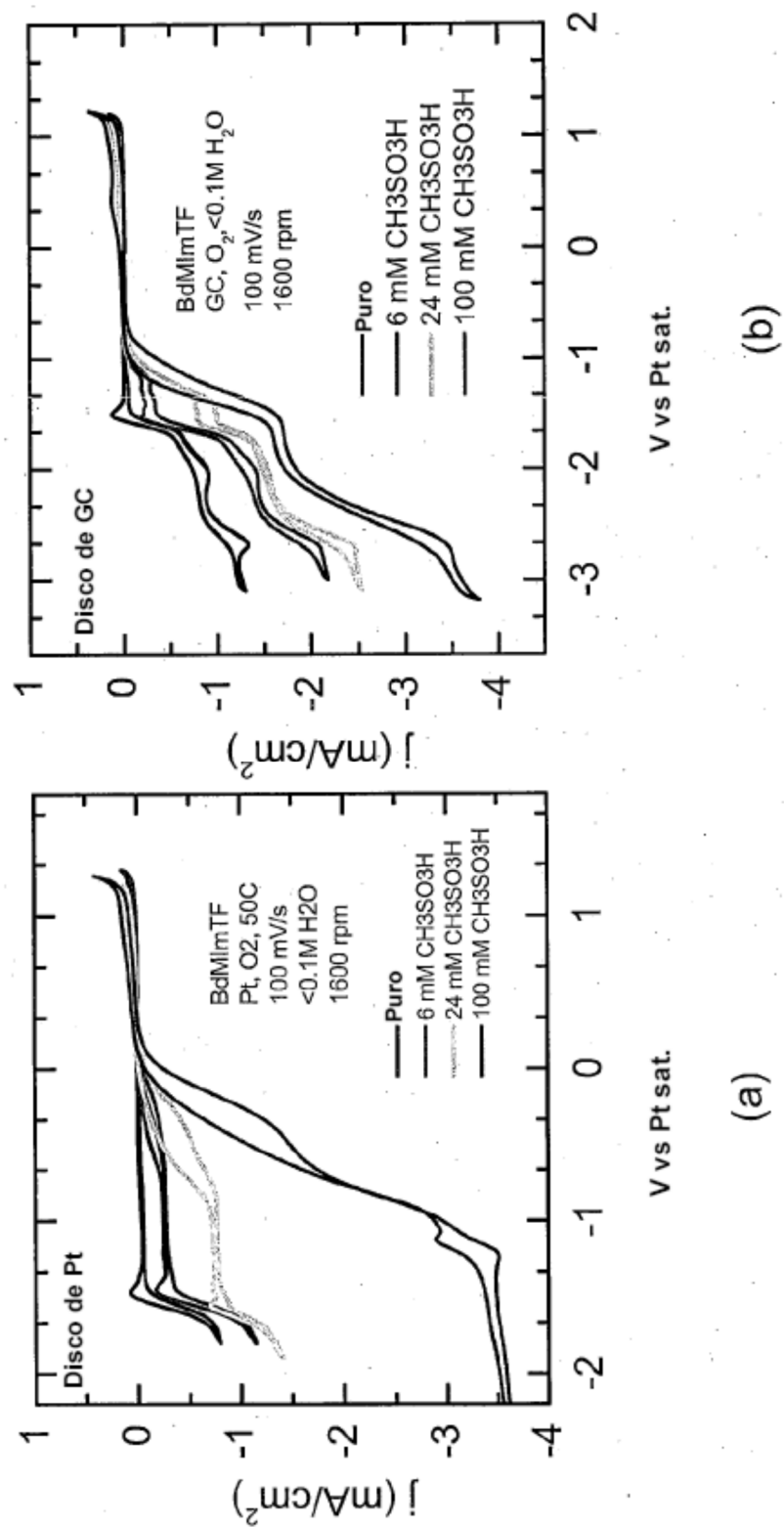
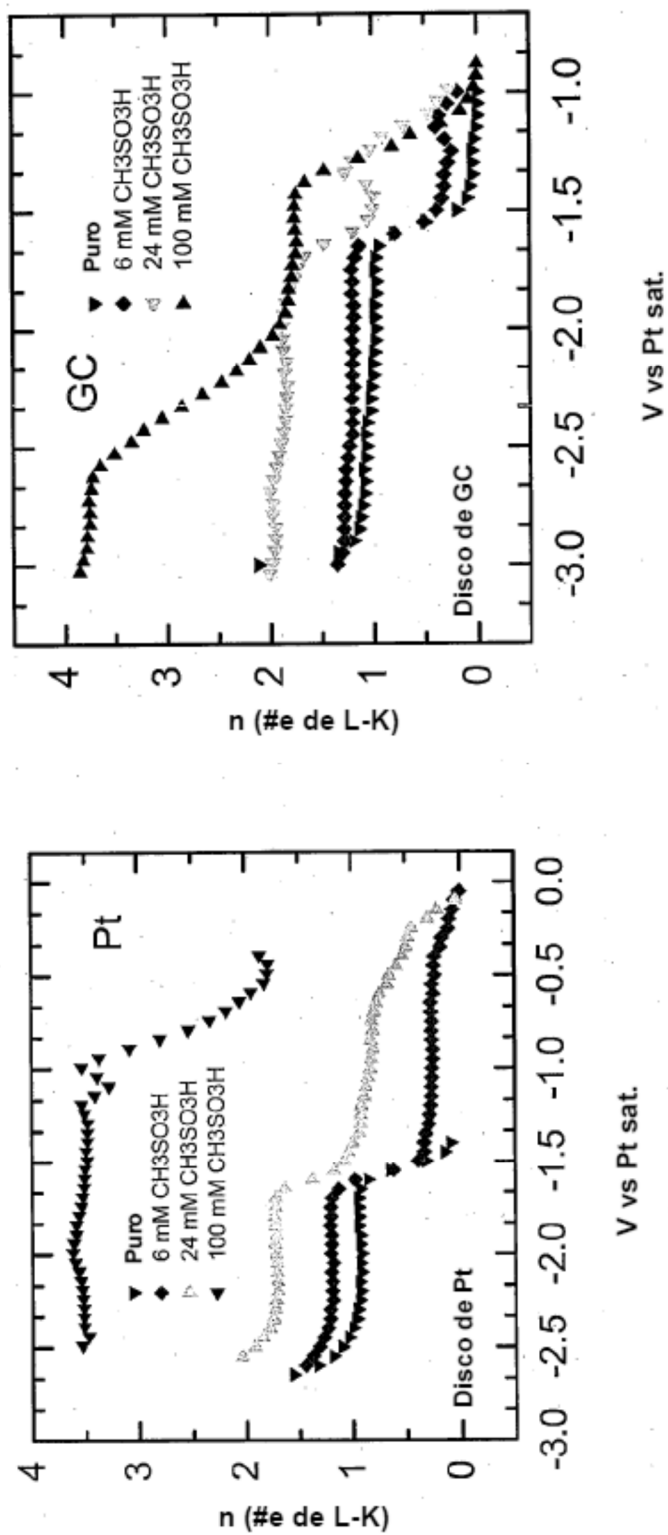
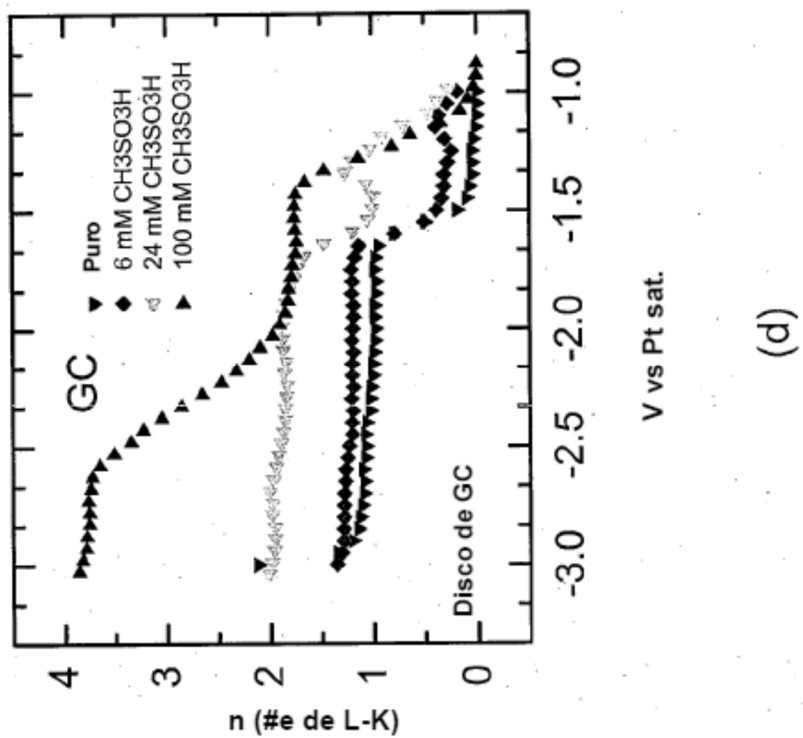


Figura 9



(c)



(d)

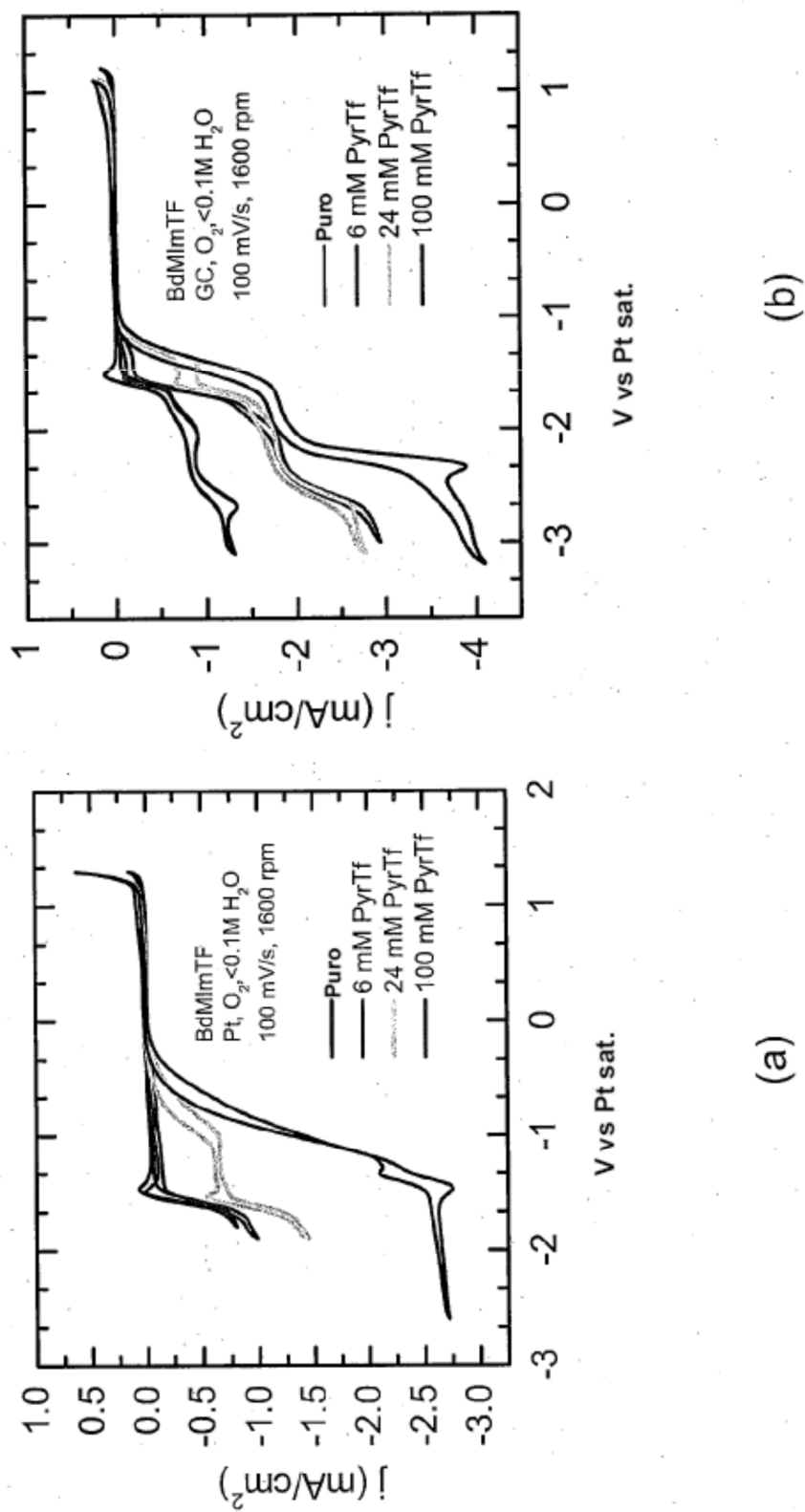
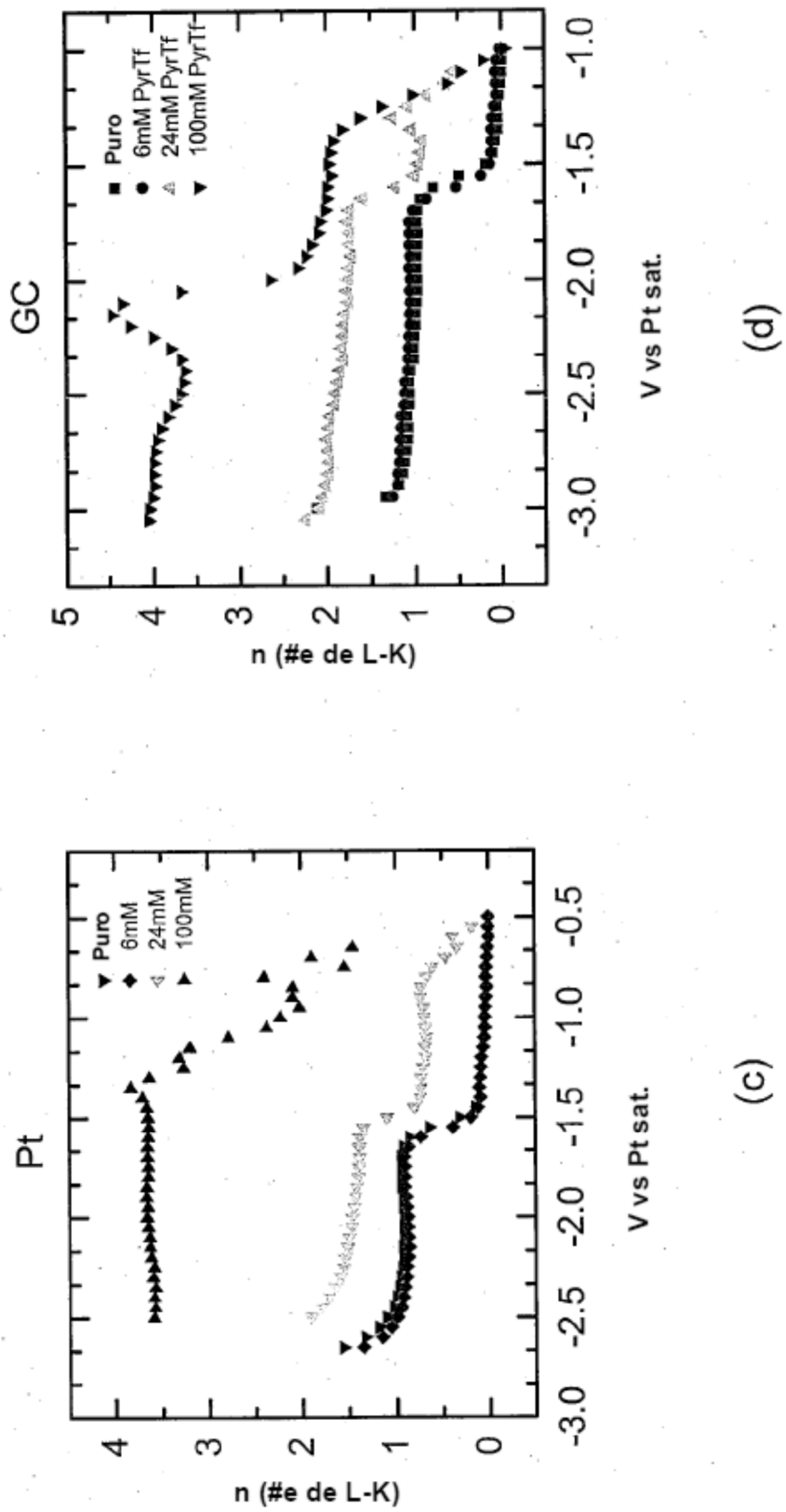


Figura 10



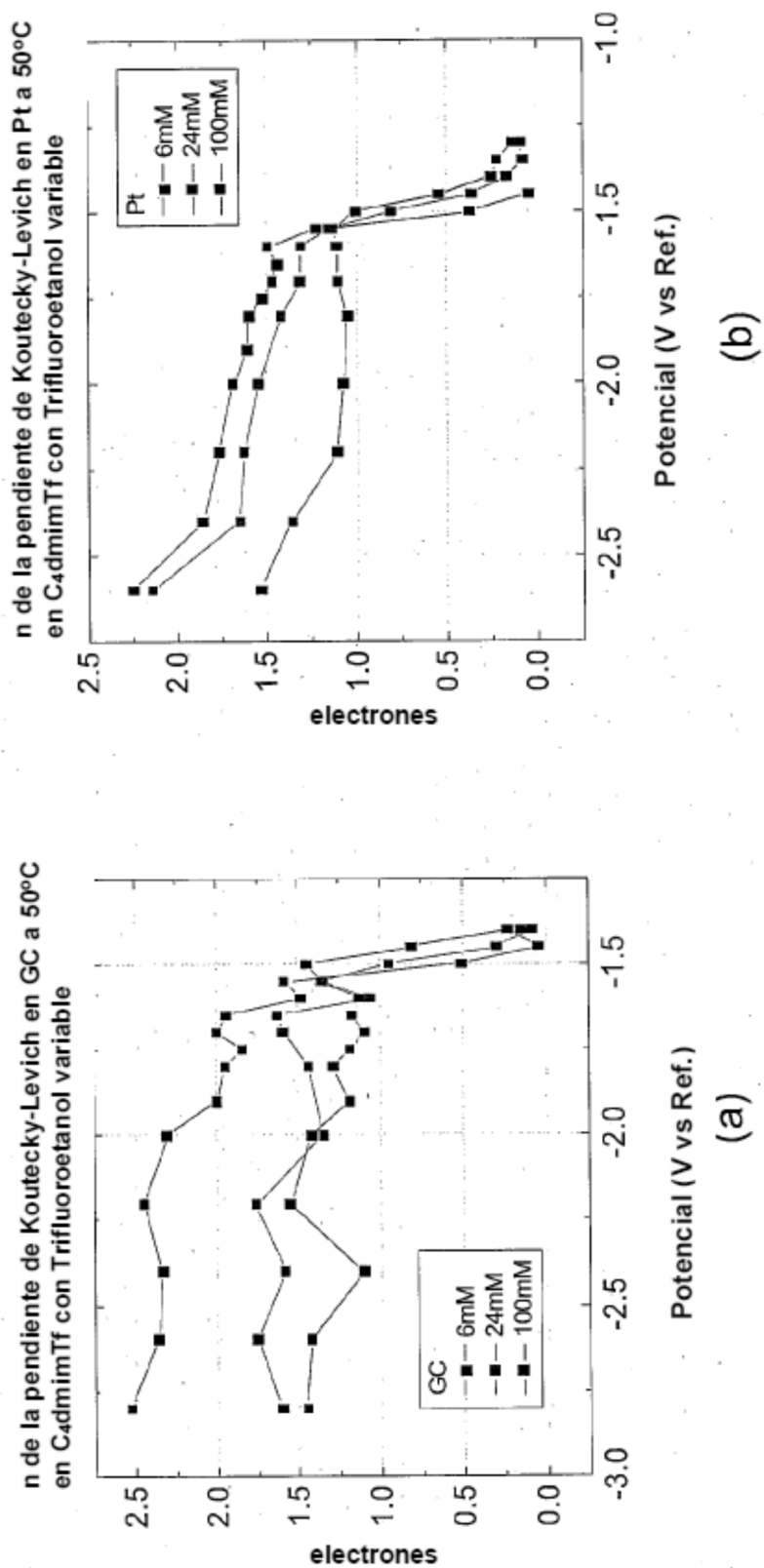


Figura 11

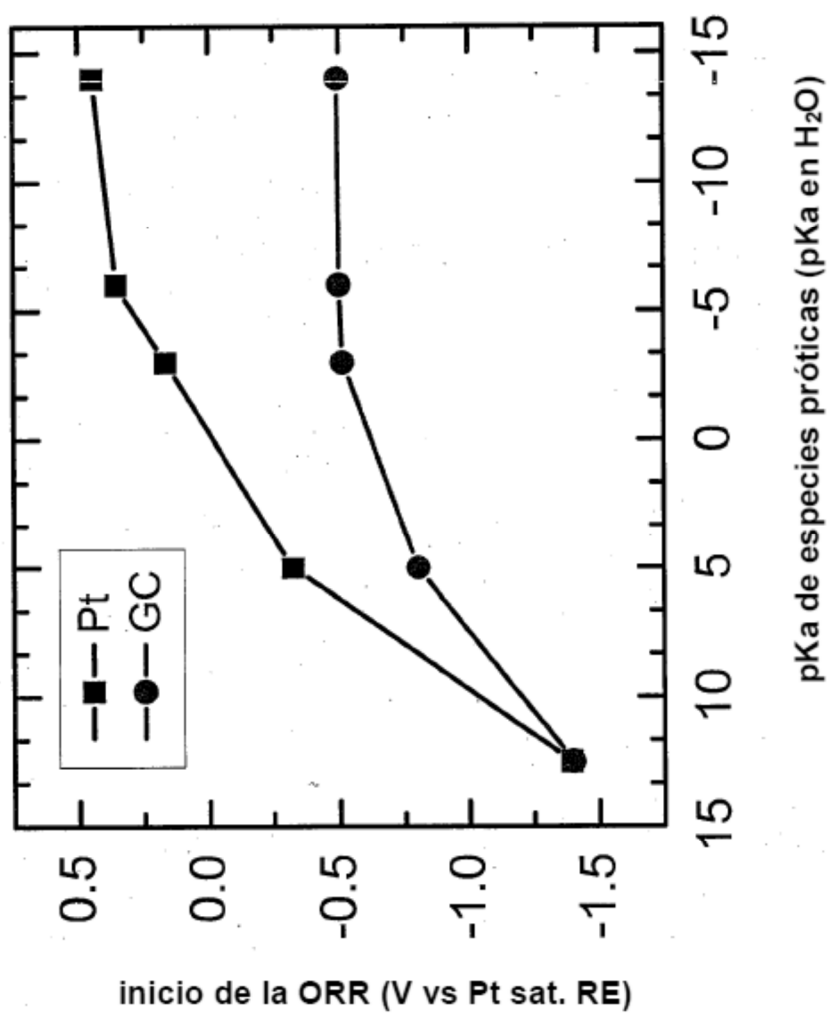


Figura 12

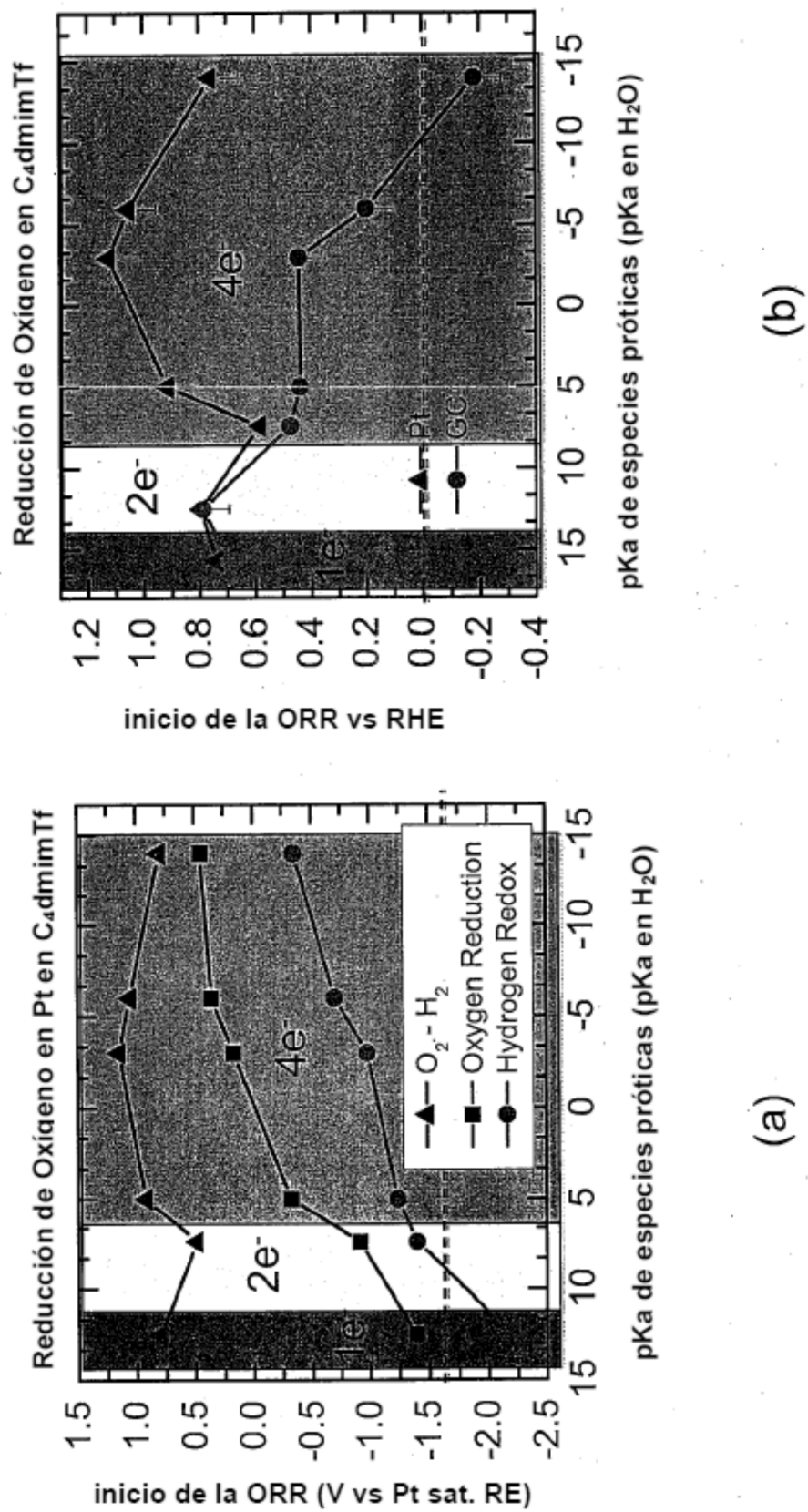


Figura 13