

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 487**

51 Int. Cl.:

**H01M 12/06** (2006.01)

**C07D 471/04** (2006.01)

**C07D 471/08** (2006.01)

**C07D 487/08** (2006.01)

**C25B 9/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2012 PCT/US2012/033940**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12173694**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2012 E 12723975 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2721686**

54 Título: **Líquido iónico que contiene iones sulfonato**

30 Prioridad:

**17.06.2011 US 201161498308 P**

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

**01.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WOLFE, DEREK;  
FRIESEN, CODY A. y  
JOHNSON, PAUL BRYAN**

74 Agente/Representante:

**CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes**

ES 2 702 487 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

Líquido iónico que contiene iones sulfonato

5 **Campo de la invención**

Las formas de realización de la invención están relacionadas con líquidos iónicos y más específicamente con líquidos iónicos usados en celdas electroquímicas de metal-aire en las que el líquido iónico incluye iones sulfonato.

10 **Antecedentes**

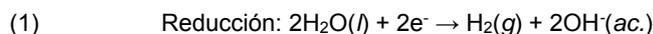
El cátodo de la batería posee un perjuicio importante en cuanto a la densidad de energía de la mayoría de las baterías. Esto es cierto para la química de la batería que usa, por ejemplo, litio o níquel. Típicamente, el oxidante se almacena en el cátodo a una capacidad de carga molar que es de dos a cinco veces más baja que la del ánodo.

- 15 Muchas celdas de combustible, por otro lado, usan oxígeno del aire como fuente de oxidante. La existencia de una fuente de oxidante continua y prácticamente ilimitada permite, en principio, una alta densidad de energía. Sin embargo, el uso de hidrógeno y combustibles orgánicos impide una alta eficiencia energética debido a problemas con la presión de vapor y la complejidad del equilibrio de sistemas, tal como la humidificación y los problemas de membrana. Las celdas electroquímicas de metal y aire pueden combinar la capacidad del ánodo ultraalta de las
- 20 baterías con el cátodo de aire ambiental de las celdas de combustible que para lograr densidades de energía sustanciales que son relevantes para las demandas de energía modernas.

Las baterías de metal-aire incluyen típicamente un electrodo de combustible en el que se oxida el combustible de metal, un electrodo de aire en el que se reduce el oxígeno, y un electrolito para proporcionar conductividad iónica.

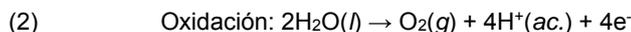
- 25 Un factor limitante con las baterías de metal-aire convencionales es la evaporación de la solución de electrolitos (es decir, el medio iónicamente conductor), particularmente la evaporación del disolvente, tal como el agua en una solución de electrolitos acuosa. Debido a que se requiere que el electrodo de aire sea permeable al aire para absorber oxígeno, también puede permitir que el vapor del disolvente, tal como el vapor de agua, escape de la celda. Con el tiempo, la celda se vuelve incapaz de funcionar eficazmente debido al agotamiento del disolvente. De
- 30 hecho, en muchos diseños de celdas, este problema de evaporación hace que la celda sea inoperativa antes de que se consuma el combustible. Este problema de evaporación se agrava en las celdas secundarias (es decir, recargables), porque el combustible puede recargarse repetidamente durante la vida útil de la celda, mientras que la solución de electrolitos no puede (sin reposición desde una fuente externa).

- 35 Existen otros problemas asociados con las baterías de electrolitos acuosos convencionales, tales como la electrólisis del agua durante la recarga y la autodescarga. Durante la recarga, una corriente se pasa a través de la batería para reducir el combustible oxidado en el electrodo de combustible. Sin embargo, parte de la corriente electróliza el agua dando como resultado un desprendimiento de hidrógeno (reducción) en el electrodo de combustible y el desprendimiento de oxígeno (oxidación) en el electrodo de oxígeno, como se representa en las siguientes
- 40 ecuaciones:



y

45



- De esta manera, el electrolito acuoso adicional se pierde de la batería. Adicionalmente, los electrones que se consumen en la reducción del hidrógeno no están disponibles para reducir el óxido de combustible. Por lo tanto, la
- 50 electrólisis parásita del electrolito acuoso reduce la eficiencia de ida y vuelta de la batería secundaria.

La autodescarga puede ser resultado de impurezas en los electrodos o de la reacción con el electrolito. Típicamente, la autodescarga de impurezas en los electrodos es pequeña (pérdida del 2-3 % por mes). Sin embargo, la reacción de un metal activo con agua y/o  $\text{O}_2$  disuelto en el agua puede ser bastante alta (20-30 % por mes).

55

Para compensar estos problemas, las baterías de metal-aire con soluciones acuosas de electrolitos están diseñadas típicamente para contener un volumen relativamente alto de solución de electrolitos. Algunos diseños de celdas incluso incorporan medios para reponer el electrolito de un depósito adyacente para mantener el nivel de electrolitos. Sin embargo, cualquiera de los dos enfoques aumenta tanto el tamaño general de la celda como el peso de la celda,

sin mejorar el rendimiento de la celda (excepto para asegurar que haya un volumen significativo de solución de electrolitos para compensar la evaporación del agua u otro disolvente en el tiempo). Específicamente, el rendimiento de la celda generalmente se determina 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 la solución de electrolitos en la celda generalmente no tiene un efecto beneficioso significativo en el rendimiento de la celda, y por lo tanto, en general, solo resta el rendimiento de la celda en términos de relaciones volumétricas y basadas en peso (potencia con respecto al volumen o peso, y energía con respecto al volumen o peso). Además, un volumen excesivo de electrolito puede crear una mayor cantidad de espacio entre los electrodos, lo que puede aumentar la resistencia óhmica y disminuir el rendimiento.

Se ha sugerido el uso de sistemas no acuosos para celdas electroquímicas (véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos 5827602). En sistemas no acuosos, el electrolito acuoso puede reemplazarse con un líquido iónico. Sin embargo, se sabe que los líquidos iónicos que contienen un ácido de Lewis fuerte tal como  $AlCl_3$  liberan gases tóxicos cuando se exponen a la humedad.

El uso de un líquido iónico a temperatura ambiente o baja en lugar de un electrolito acuoso en una celda electroquímica de metal-aire, como se describe en las Solicitudes Provisionales de Estados Unidos N.º de Serie 61/383.510, presentada el 16 de septiembre de 2010; 61/355.081, presentada el 15 de junio de 2010; 61/334.047, presentada el 12 de mayo de 2010; 61/329.278, presentada el 29 de abril de 2010; 61/177.072, presentada el 11 de mayo de 2009, y 61/267.240, presentada el 7 de diciembre de 2009, y como se describe en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos N.º: 13/105.794, presentada el 11 de mayo de 2011; 13/096.851, presentada el 28 de abril de 2011; 13/085714, presentada el 13 de abril de 2011; y 12/776.962, presentada el 10 de mayo de 2010. El uso de un líquido iónico a temperatura ambiente o baja en la celda elimina esencialmente los problemas asociados con la evaporación del disolvente de una solución electrolítica.

Blomgren et al. describen el uso de líquidos iónicos como materiales electrolíticos en la batería de iones de litio (A. Webber, G. E. Blomgren, *Advances in Lithium-Ion Batteries* (2002), 185-232; G. E. Blomgren, *J. Power Sources* 2003, 119-121, 326-329). Covalent Associates en el documento WO 01/93363 describen un electrolito no inflamable que consiste en una sal que tiene un catión orgánico o un líquido iónico, un disolvente orgánico, un polímero de acrilato o fluoropolímero, y una sal conductora. Yuasa Corporation en el documento JP 2002373704 describe un electrolito no acuoso que consiste en 1-etil-3-metilimidazolio, una sal de litio y un éster cíclico que tiene un enlace  $\pi$ . Mitsubishi Chemicals Industries Ltd. en el documento JP 11307121 describe un electrolito que consiste en un líquido iónico basado en iones de imidazolio cuaternario o piridinio y del 1 % al 130 % en volumen de un compuesto orgánico cíclico. Jost, et al., Patente de Estados Unidos N.º 7.960.061 describen líquidos iónicos para su uso como material de electrolito.

Los compuestos que contienen ión sulfonato son conocidos en la técnica. Numerosos tampones conocidos como tampones de Good contienen iones sulfonato. Se sabe que algunos líquidos iónicos contienen ciertos iones sulfonato (alquilo o aralquilo) tal como trifluorometilsulfonato. No se cree que los iones sulfonato que tienen cadenas alquilo más largas, sustituidas con aminas o grupos heteroaromáticos se hayan descrito en la bibliografía como aniones útiles en líquidos iónicos que son útiles en aplicaciones de celdas electroquímicas.

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente tienen presiones de vapor extremadamente bajas (algunos tienen presiones de vapor que son esencialmente inconmensurables en condiciones estándar) y, por lo tanto, experimentan poca o ninguna evaporación. Por lo tanto, las celdas que utilizan líquidos iónicos a temperatura ambiente o baja como sus medios conductores iónicos no necesitan incorporar volúmenes excesivos de solución para compensar la evaporación en el tiempo. Cantidades relativamente pequeñas de líquido iónico son suficientes para soportar las reacciones electroquímicas necesarias para el funcionamiento de la celda, reduciendo de este modo el peso y el volumen de la celda y aumentando la relación de potencia con respecto a volumen/peso. Además, se pueden evitar otros problemas asociados con los disolventes, tal como el desprendimiento de hidrógeno en una solución acuosa. Este desarrollo inventivo no se concede como técnica anterior y se describe simplemente con fines contextuales para facilitar la comprensión del desarrollo adicional descrito en el presente documento.

El documento WO2010/136783 describe un líquido iónico que incluye taurinato como un anión básico.

Yao et al, *Journal of Chromatography*, vol. 1216, n.º 10, 2009, pág. 1658-1712 divulgan líquidos iónicos para su uso como fases estacionarias en la cromatografía de gases.

Los documentos JP2005 026023 y US2010/285375 divulgan baterías de aire no acuosas con electrolitos líquidos

iónicos.

Los documentos US3519631, US4034107, US2005/0171355, US2010/0016603 y US2008/0021037 divulgan compuestos de isetionato.

5

### **Resumen**

Una forma de realización de la invención se refiere a un líquido iónico a temperatura ambiente que tiene un punto de fusión igual o inferior a 100 °C a 1,01325 bar (1 atmósfera) que comprende un ión isetionato y un catión seleccionado del grupo que consiste en 1-metil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-metilimidazo[1,2-a]piridinio y tetrametilamonio. Una forma de realización adicional de la invención se refiere a una celda de metal-aire que comprende un electrodo de combustible para oxidar un combustible, un electrodo de aire configurado para absorber y reducir el oxígeno gaseoso, y el líquido iónico a temperatura ambiente. Otra forma de realización de la invención se refiere al medio iónicamente conductor *per se* para su uso en una celda electroquímica.

Otros objetos, aspectos y ventajas de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, los dibujos adjuntos y las reivindicaciones adjuntas.

### 20 **Breve descripción de los dibujos**

La invención se puede entender mejor haciendo referencia a la siguiente descripción y a los dibujos adjuntos que se utilizan para ilustrar formas de realización de la invención.

25 La Figura 1 es un diagrama esquemático de una celda electroquímica de acuerdo con una forma de realización de la invención.

### **Descripción detallada**

30 Para los fines de esta solicitud, un líquido iónico a baja temperatura se define como un líquido iónico que tiene un punto de fusión igual o inferior a 150 °C a 1,01325 bar (1 atm). Estos líquidos iónicos a baja temperatura también pueden incluir las especies conocidas como líquidos iónicos a temperatura ambiente, que se definen como líquidos iónicos que tienen un punto de fusión igual o inferior a 100 °C a 1,01325 bar (1 atm). Los líquidos iónicos también se conocen como sales líquidas. Por definición, un líquido iónico se compone principalmente de aniones y cationes de la sal. Si bien un líquido iónico en sí mismo puede ser un disolvente con respecto a uno o más productos solubles presentes en el líquido iónico, tal como un aditivo o un subproducto reactivo creado por el funcionamiento de la celda, un líquido iónico no requiere el uso de un disolvente para disolver la sal, ya que el líquido en sí mismo se "autodisuelve", es decir, es un líquido de los aniones y cationes de sal de electrolito, por su propia naturaleza, y no es necesario el uso de un disolvente separado para disolver la sal.

40

Sin embargo, aunque los líquidos iónicos a baja temperatura o temperatura ambiente se definen por sus respectivos puntos de fusión a 1,01325 bar (1 atm) en algunas formas de realización, la celda puede funcionar en un entorno con una presión diferente y, por lo tanto, el punto de fusión puede variar con la presión operativa. Por lo tanto, la referencia a un punto de fusión a 1,01325 bar (1 atm) se utiliza como punto de referencia para definir estos líquidos, y no implica ni restringe sus condiciones de uso reales en funcionamiento. La referencia a las condiciones ambientales se refiere a 1,01325 bar (1 atm) de presión y temperatura ambiente.

En algunas formas de realización no limitantes, una sustancia que puede considerarse en algunos contextos como un disolvente puede añadirse en cantidades relativamente pequeñas al líquido iónico, ya sea para mejorar la solubilidad de los solutos en el líquido iónico, tal como un aditivo añadido a o un subproducto creado en el líquido iónico por el funcionamiento de la celda, o para proporcionar una funcionalidad no disolvente, tal como la promoción de ciertas reacciones electroquímicas o el transporte de iones. Por lo tanto, el uso de un líquido iónico no excluye por completo la presencia de una sustancia que puede considerarse como disolvente en otros contextos, o actúa como un disolvente con respecto a los solutos en el líquido iónico, pero debido a que no se necesita un disolvente para disolver un líquido iónico, se puede usar en una cantidad sustancialmente más pequeña en comparación con las sales de electrolitos convencionales que requieren un disolvente a granel para la disolución de la sal *per se*, tal como las soluciones acuosas de electrolitos. De hecho, en algunas formas de realización no limitantes es posible que no se use un disolvente aditivo.

En algunas formas de realización no limitantes, el medio iónicamente conductor entre los electrodos de combustible y aire puede ser un líquido iónico puro a baja temperatura, es decir, consiste en el líquido iónico. En otras formas de realización no limitantes, puede consistir esencialmente en un líquido iónico, lo que significa que para los fines de esta solicitud puede incluir el líquido iónico y una o más sustancias diferentes que no afectan materialmente a su característica de ser un líquido iónico. Por lo tanto, el término "que consiste esencialmente en" un líquido iónico incluye expresamente la adición de uno o más aditivos para mejorar la funcionalidad de transporte iónico del líquido iónico, soportar las reacciones electroquímicas de la celda y/o mejorar la solubilidad de los solutos en el líquido iónico, pero excluye el uso de un disolvente a granel requerido para disolver la sal, tal como es el caso de las soluciones acuosas de electrolitos. Por supuesto, cualquier presencia de subproductos de reacción o iones en el líquido iónico se permitiría en cualquiera de las formas de realización que consisten en el líquido iónico o las formas de realización que consisten esencialmente en el líquido iónico, ya que la naturaleza misma del líquido iónico es promover el transporte y/o la formación de dichos iones y/o subproductos. Los términos "libre de disolvente" o "desprovisto de disolvente" se pueden usar para caracterizar el líquido iónico, y esta terminología debe entenderse como (a) excluyendo solo un disolvente a granel que se proporciona con el fin de disolver el líquido iónico, y sin excluir el propio líquido iónico, que puede actuar como un disolvente con respecto a otra sustancia (por ejemplo, un aditivo o los subproductos de la reacción celular); y (b) sin excluir la presencia de uno o más aditivos para mejorar la funcionalidad de transporte iónico del líquido iónico, soportar las reacciones electroquímicas de la celda y/o mejorar la solubilidad de los solutos en el líquido iónico, incluso si tal aditivo teóricamente podría considerarse como un disolvente en otros contextos o con respecto a los solutos en el líquido iónico, pero no funciona para los fines de la disolución del líquido iónico. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el agua puede estar presente a un nivel entre 10 ppm y el 95 % en peso, o de 50 ppm y el 75 % en peso, o de 75 ppm y el 50 % en peso, o menos del 50 % en peso para soportar las reacciones electroquímicas a pesar de que no funciona como un disolvente con respecto al líquido iónico como lo haría en otros tipos de electrolitos, concretamente, electrolitos acuosos.

Los líquidos iónicos generalmente se refieren a sales que forman líquidos estables que comprenden iones. Es decir, los líquidos iónicos están completamente disociados, consistiendo esencialmente en iones negativos y positivos. Por lo tanto, los líquidos iónicos conducen inherentemente la electricidad. Además, los líquidos iónicos tienen una presión de vapor despreciable, baja viscosidad, líquidos extensos (hasta 400 °C), alta estabilidad térmica y una gran ventana electroquímica (>5 V). Debido a estas propiedades, los líquidos iónicos típicamente no se evaporarán ni se consumirán durante el ciclo de carga/descarga de una celda electroquímica.

Los líquidos iónicos generalmente existen en dos formas: próticos y apróticos. Los líquidos iónicos próticos tienen protones disponibles que pueden oxidarse o reducirse o pueden coordinarse con iones negativos, tal como oxígenos reducidos. Se sintetizan algunos ejemplos de IL próticos a partir de combinaciones de aniones tetracloroaluminato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, sulfonato de metilo, nitrato y acetato, y cationes trietilamonio, dietilmetilamonio, dimetiletilamonio, triflato de dimetiletilamonio, etilamonio,  $\alpha$ -picolinio, piridinio y 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, 2,6-di-terc-butilpiridina y derivados de las guanidinas. Los líquidos iónicos apróticos, sin embargo, generalmente no tienen actividad de protón. Algunos ejemplos de líquidos iónicos a temperatura ambiente apróticos se sintetizan a partir de combinaciones de aniones seleccionados de cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ), yoduro, tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida ( $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ ) (TFSI), trifluorometanosulfonato ( $\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}^-$ ), y cationes seleccionados de imidazolio, sulfonio, pirrolidinio, amonio cuaternizado o fosponio y sus derivados. A pesar de la falta de actividad protónica, un líquido iónico 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 líquidos iónicos, y estas listas de ejemplos no pretenden ser limitantes de ninguna manera.

Las formas de realización de la invención incluyen líquidos iónicos que tienen una presión de vapor igual o por debajo de 1 mm Hg a 20 °C por encima de su punto de fusión, y preferiblemente igualmente o inferior a 0,1 mmHg o cero o esencialmente incalculable 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 menos a una presión de 1,01325 bar (1 atm) (es decir, tienen un punto de fusión a 100 °C o inferior a 1,01325 bar (1 atm)). Para los fines de esta solicitud, un líquido iónico a baja temperatura se define como un líquido iónico que tiene un punto de fusión igual o inferior a 150 °C a 1,01325 bar (1 atm). Los líquidos iónicos a baja temperatura también pueden incluir las especies RTIL.

Sin embargo, aunque los líquidos iónicos a baja temperatura o temperatura ambiente se definen por sus respectivos puntos de fusión a 1 atm en algunas formas de realización, la celda puede funcionar en un entorno con una presión diferente y, por lo tanto, el punto de fusión puede variar con la presión operativa. Por lo tanto, la referencia a un punto de fusión a 1 atm se utiliza como punto de referencia para definir estos líquidos, y no implica ni restringe sus condiciones de uso reales en funcionamiento.

El pH de una celda de metal-aire tiende generalmente hacia arriba mientras se realiza un ciclado, y dependiendo del estado de carga de la celda, los componentes orgánicos de un electrolito pueden exponerse a superóxido, peroxidato, peróxido de hidrógeno u otras especies corrosivas. Pocos o ninguno de los cationes (por ejemplo, 1,3-dialquilimidazolio y *N,N*-dialquilpirrolidinio) y aniones (por ejemplo, triflato y tfsi) prevalentes en la química del IL poseen la estabilidad con respecto a estas condiciones que típicamente están presentes en una celda de metal-aire comercializada.

Mientras tanto, los cationes que un experto en la técnica debería anticipar que tendrían una estabilidad mejor que la media en estas condiciones no se han descrito lo suficiente o son desconocidos hasta ahora en el cuerpo de la bibliografía del IL. Por ejemplo, 1-metil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanio ([C<sub>1</sub>ted]), 1-etil-2,3-dimetilimidazolio ([C<sub>2</sub>dmim]) y tetrametilamonio ([TMA]) están menos explorados como cationes de IL que, por ejemplo, los cationes 1,3-dialquilimidazolio y *N,N*-dialquilpirrolidinio. Otro, el catión imidazo[1,2-*a*]piridinio es útil como catión de IL en las formas de realización. A pesar de las propiedades químicas deseables de estos cationes, generalmente son poco manejables como electrolitos porque, con la excepción de [C<sub>2</sub>dmim], generalmente forman sales de fusión indeseablemente altas cuando se combinan con aniones IL conocidos (por ejemplo, triflato, tfsi, metanosulfonato). Esta propensión es probablemente una de las razones por las cuales los IL a base de estos cationes no se han desarrollado ampliamente. La dicianamida ([dca]) es uno de los pocos aniones excepcionales con los que estos cationes dan lugar a los IL cuando se emparejan.

Las formas de realización descritas en el presente documento mejoran esta situación en primer lugar ampliando el campo de los iones disponibles que se confirma que dan lugar a IL. Las formas de realización son deseables porque proporcionan, de manera sorprendente y ventajosa, formulaciones de IL fidedignas incluso de los cationes generalmente difíciles de manejar enumerados anteriormente. Las formas de realización son útiles adicionalmente porque estos IL pueden servir como disolventes a granel no acuosos para otros IL que, por ejemplo, tienen un punto de fusión alto desventajosamente para la aplicación comercial a una celda electroquímica, o que no son deseables como el único componente del electrolito en una celda electroquímica. Además, las formulaciones de las formas de realización generalmente conservan la amplia ventana electroquímica proporcionada por los iones de IL más ubicuos, y en algunos casos ofrecen ventanas electroquímicas incluso más amplias.

El isetionato, o 2-hidroxietanosulfonato, (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S) es un ión conocido, cuya sal de sodio se usa comúnmente en los jabones de pastilla de detergente y champús. El isetionato de pentamidina es un agente antimicrobiano conocido. Hasta ahora no se ha sabido que el isetionato podría formar un líquido iónico, y mucho menos ser útil en una batería de metal-aire como un líquido conductor iónico. De hecho, debido a que la naturaleza del isetionato es muy densa, dura, y tiene la capacidad adicional de enlace de hidrógeno en comparación con los *n*-alquilsulfonatos, no se habría esperado que el isetionato fuera capaz de formar un líquido iónico estable y mucho menos útil. El descubrimiento del isetionato como un líquido iónico estable y útil, por lo tanto, es un descubrimiento inesperado.

En una batería de cinc-aire que utiliza electrolitos líquidos iónicos, el contenido de agua se controla típicamente para minimizar el desprendimiento de hidrógeno, controlar la morfología del revestimiento, y mantener una actividad constante del agua dentro de la celda. En la descarga, el metal Zn se oxida en el electrodo de combustible y se solvata o forma complejo en solución, liberando electrones en el circuito. Simultáneamente, el oxígeno molecular se reduce en el electrodo de aire que consume los electrones liberados en el ánodo. Tras alcanzar la solubilidad de los iones de cinc, ZnO se precipita dentro de la celda. En carga, los iones Zn<sup>2+</sup> se reducen en el electrodo negativo (combustible). Simultáneamente en el electrodo de aire, tiene lugar una reacción de oxidación que da como resultado el desprendimiento de oxígeno molecular.

En las baterías acuosas de metal-aire, la reacción de oxidación en el electrodo de aire durante la carga es simplemente la oxidación del agua. Esta reacción, además de liberar gas O<sub>2</sub>, da como resultado que los iones H<sup>+</sup> migren a través de la celda. Sin embargo, debido a que el cinc tiene un gran sobrepotencial para la reacción de reducción de hidrógeno en electrolitos acuosos, se observan eficiencias faradaicas en el orden del 95 %. La eficiencia faradaica o de corriente es la eficiencia con la cual la carga (electrones) se transfiere a un sistema electroquímico. Las pérdidas de electrones generalmente son causadas por electrones que participan en reacciones improductivas y cortocircuitos. La reducción de hidrógeno es un ejemplo de tal reacción improductiva. Por lo tanto, el gran sobrepotencial para la reducción del hidrógeno (es decir, la barrera que debe ser superada para la reducción del hidrógeno) en el cinc significa que la reducción del hidrógeno es desfavorable, lo que da como resultado una alta eficiencia faradaica.

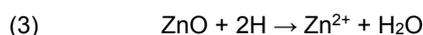
Ciertos líquidos iónicos útiles en las formas de realización preferidas permiten cualquiera del 0,1-50 % (o incluso más) de agua para una batería de líquido iónico cinc-aire, las reacciones de oxidación en el electrodo de aire

durante la carga se soportan, es decir, el agua está disponible en el electrodo de oxígeno para la oxidación. Además, pequeñas cantidades de agua dentro de líquidos iónicos desestabilizan las especies de superóxido bien conocidas ( $\text{HO}^2$ ) que se generan en medios apróticos, ácidos conjugados con alto pKa y medios básicos a través de reacciones de desproporción.

5

Un beneficio adicional de añadir agua al líquido iónico es que los iones  $\text{H}^+$  liberados de la reacción de oxidación del agua acidifican levemente el electrolito, promoviendo de este modo la solvatación del precipitado de ZnO. Más específicamente, el ión  $\text{H}^+$  puede aumentar la acidez local del precipitado de ZnO, pero no puede acidificar la solución a granel. La solvatación de ZnO se puede describir en la siguiente reacción:

10



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

15

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

20

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

25



El combustible metálico puede ser de cualquier tipo, y puede electrodepositarse, absorberse, depositarse físicamente, o proporcionarse de otro modo o constituyendo el electrodo de combustible. El combustible puede ser de cualquier metal, incluyendo aleaciones o hidruros del mismo, por ejemplo. Por ejemplo, el combustible puede comprender metales de transición, metales alcalinos, metales alcalinotérreos y otros metales "pobres". Los metales de transición incluyen, pero sin limitación, cinc, hierro, manganeso y vanadio. El metal alcalino más común es el litio, pero se pueden usar otros metales alcalinos. Los otros metales incluyen, pero sin limitación, magnesio, aluminio y galio. Como se usa en el presente documento, el término combustible metálico se refiere ampliamente a cualquier combustible que comprenda un metal, incluyendo metal elemental, metal unido en una molécula o complejo, incluyendo óxidos, aleaciones metálicas, hidruros metálicos, etc. El electrodo de combustible puede estar formado por el combustible metálico como el propio cuerpo del electrodo en algunas formas de realización.

30

35

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 forma de realización, el electrodo de combustible está laminado, unido o fijado 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 que el líquido iónico se salga hacia fuera a través del electrodo de combustible a través de su superficie externa. Más preferiblemente, el refuerzo también es impermeable al aire, y particularmente al oxígeno u otro oxidante, para prevenir cualquier reacción parasitaria no deseada, tal como la reducción de oxidante en presencia de la oxidación del combustible que tiene lugar en el electrodo durante la descarga.

40

45

50

Se pueden encontrar detalles adicionales con respecto a los combustibles metálicos y los electrodos de combustible en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos N.º 12/385.217, 12/385.489, 12/885.268, 12/901.410, 12/631.484, 12/549.617, 13/019.923, 13/028.496, 61/193.540, 61/301.377, 61/323.384, 61/329.278, 61/365.645, 61/394.954, 61/358.339, 61/383.510 y 61/243.970.

55

Durante la descarga, el oxígeno en el electrodo de aire se reduce, consumiendo electrones. Hay varios mecanismos posibles para la reducción de oxígeno. La reacción de reducción de oxígeno puede tener lugar, por ejemplo, a través de uno de los tres mecanismos que se analizan a continuación. Sin embargo, pueden producirse otros mecanismos dependiendo del sistema químico elegido (líquido iónico, materiales de electrodo).

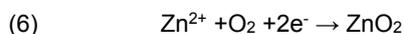
Un primer mecanismo posible y no limitativo es una reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones (ORR) en la que el producto es un dianión de oxígeno completamente reducido. La reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones se puede representar mediante la siguiente ecuación:



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

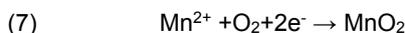
10 En esta reacción, los aniones liberados pueden servir para mediar la reacción continua del ánodo. En relación con los otros mecanismos de reducción de oxígeno, la reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones tiene las ventajas de una mayor densidad de energía y la extracción del número máximo de electrones por molécula de oxígeno.

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



20 Este mecanismo tiene la ventaja de un sobrepotencial relativamente bajo para la reacción del peróxido. También tiende a tener una capacidad de recarga mejorada en relación con el primer mecanismo. Sin embargo, el mecanismo de peróxido de dos electrones da como resultado una menor densidad de energía en la batería de electrodos de oxígeno en relación con un proceso de cuatro electrones.

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



30 El matiz en este mecanismo es que el producto involucra especies de  $O^{2-}$  totalmente reducidas generadas por el poder reductor del metal aliovalente. En este ejemplo,  $Mn^{2+}$  termina en el estado  $Mn^{4+}$  a la derecha. Este mecanismo tiene la ventaja de un menor sobrepotencial debido al poder reductor del catión aliovalente. Además, se pueden usar metales aliovalentes para hacer celdas más eficientes. Sin embargo, el mecanismo mixto de dos electrones/cuatro  
35 electrones, produce una batería de menor densidad de energía en relación con un proceso de cuatro electrones.

Los electrodos de aire son típicamente estructuras porosas hechas de materiales de politetrafluoroetileno (PTFE) tal como Teflon®. Preferiblemente, el material del electrodo de aire tiene un alto grado de solvofobicidad con el electrolito. La solvofobicidad dentro del electrodo de aire cumple la doble función de "protección contra la humedad"  
40 (es decir, evita que el electrolito líquido salga de la celda) y mejora el acceso del oxígeno en el aire al catalizador de reacción de reducción de oxígeno dentro de la estructura porosa. El acceso al catalizador se ve reforzado por la solvofobicidad debido a un aumento en la longitud de la línea de unión triple de aire-catalizador-electrolito. El aumento en la longitud de la línea de unión triple reduce las limitaciones de transporte. Mientras que un fuerte carácter solvóforo es ventajoso, sin embargo, incluir constituyentes solvófilos en el electrodo mejora la tortuosidad  
45 de la triple unión, mejorando la densidad del sitio de reacción superficial.

La Figura 1 ilustra una celda electroquímica de líquido iónico (IL) a baja temperatura ("celda electroquímica"), generalmente indicada con 10, de acuerdo con las formas de realización de la presente invención. Como se ilustra y se describe a continuación, la celda electroquímica 10 incluye una pluralidad de electrodos que incluyen un primer  
50 electrodo 12 y un segundo electrodo 14. En otras formas de realización, el primer electrodo o el segundo electrodo de la celda electroquímica 10 pueden proporcionarse mediante configuraciones distintas de un solo electrodo. En la forma de realización no limitante ilustrada en la Figura 1, el primer electrodo 12 es un cátodo, y más específicamente un cátodo de aire, y será denominado en lo sucesivo en el presente documento como un electrodo de aire 12. El segundo electrodo 14 es un ánodo, y se denominará en lo sucesivo en el presente documento como un electrodo de metal  
55 14. En una forma de realización, 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 en paralelo, es decir, sustancialmente al mismo tiempo, con una semirreacción de reducción de un oxidante 20 en el electrodo de aire 12. La forma de realización ilustrada no pretende ser limitante de ninguna manera.

El electrodo de aire 12 y el electrodo de metal 14 están espaciados preferiblemente para formar un hueco 16 entre los mismos. Un líquido iónico a temperatura ambiente (RTIL), generalmente indicado en 18, puede fluir a lo largo del hueco 16, de modo que el RTIL 18 puede entrar en contacto tanto con el electrodo de aire 12 como con el electrodo de metal 14 al mismo tiempo. En una forma de realización, debe entenderse que la celda electroquímica 10 puede estar orientada de cualquier manera, y el RTIL puede fluir en direcciones diferentes a las ilustradas. Por lo tanto, cualquier referencia direccional se hace con respecto a la orientación como se muestra en la Figura 1, y no pretende limitar una forma de realización de trabajo a ninguna orientación particular. En otras formas de realización, el RTIL 18 puede ser estático sin flujo alguno. El RTIL 18 puede hacer contacto con el electrodo de aire 12 en una interfaz de electrodo de aire/RTIL 24. El RTIL 18 puede hacer contacto con el electrodo de metal 14 en una interfaz de electrodo de metal/RTIL 26. En formas de realización alternativas, el RTIL no fluye. Es decir, no se incluye ningún mecanismo para el flujo forzado en la celda.

En ciertas formas de realización, se prefiere que el RTIL contenga agua para facilitar las reacciones electroquímicas (descarga y carga durante varios ciclos) que tienen lugar dentro de la celda electroquímica 10. Preferiblemente, el líquido iónico incluye agua en cantidades de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 50 %, más preferiblemente de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 40 %, y mucho más preferiblemente de aproximadamente el 25 % a aproximadamente el 30 %. En las celdas electroquímicas 10 que no comprenden un cátodo y/o ánodo que requiera agua para facilitar las reacciones electroquímicas, se prefiere que los líquidos iónicos comprendan menos de aproximadamente el 25 % de agua, más preferiblemente menos de aproximadamente el 20 %, incluso más preferiblemente menos de aproximadamente el 15 % de agua. Los expertos en la materia serán capaces de determinar la cantidad apropiada de agua para incluir en el RTIL preparado de acuerdo con las formas de realización, utilizando las directrices proporcionadas en el presente documento.

Como se mencionó anteriormente, puede producirse una semirreacción de reducción en el electrodo de aire 12. En una forma de realización, un oxidante 20 puede reducirse a través de la semirreacción de reducción en el electrodo de aire 12. Con fines ilustrativos no limitantes, 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 forma de realización, se usa un catalizador para facilitar la 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, carbono 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 analizará más adelante. En una forma de realización, el electrodo de aire 12 puede ser poroso y el cuerpo poroso con un área superficial elevada puede comprender el material catalizador.

En una forma de realización, el electrodo de aire 12 puede ser un electrodo de aire pasivo o de aire "ambiental" 12 que está expuesto 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 bombeado activamente o dirigido de otra manera al electrodo de aire 12, tal como, por ejemplo, a través de una entrada. Cualquier parte del electrodo de aire 12 por la cual el oxidante 20 se absorbe o, de lo contrario, se impregna o entra en contacto con el electrodo de aire 12, se puede denominar genéricamente como una "entrada". El término entrada puede incluir ampliamente todas las formas de administrar el 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.

Por medio de una ilustración no limitativa, el electrodo de aire 12 puede ser un electrodo permeable a los gases que tiene una superficie exterior expuesta al aire ambiente de tal manera que el oxidante 20 comprende oxígeno que impregna el electrodo de aire 12. De forma 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 penetración del oxidante 20 a través de la superficie exterior del electrodo de aire 12 y evitar que el RTIL 18 fluya a través de la superficie exterior del electrodo de aire 12. En una forma de realización, 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 puede pasar el RTIL 18 de manera que el IL de baja temperatura 18 pueda entrar en contacto con el cuerpo poroso.

La relación entre el RTIL 18 y el electrodo de aire 12 puede afectar a la densidad de energía general de la celda electroquímica 10. Por esa razón, las características de presión de vapor y tensión superficial del RTIL 18 en vista del electrodo de aire 12 deben seleccionarse cuidadosamente. Por ejemplo, en una forma de realización, el

electrodo de aire 12 puede repeler el RTIL, de manera que puede evitar que la RTIL 18 se desplace, es decir, que fluya de manera capilar a través del electrodo de aire 12. En otra forma de realización, el electrodo de aire 12 puede diseñarse con porosidad para absorber el RTIL de manera que exponga el RTIL a una mayor 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 eficiencia de la reacción. En una forma de realización, el catalizador puede estar decorado con iones metálicos que pueden aumentar la actividad del catalizador para catalizar la reacción de reducción del oxidante en los sitios de reacción de reducción del oxidante 21 en el electrodo de aire 12. El electrodo de aire 12 puede tener una alta conductividad iónica para proporcionar reactivos y eliminar los productos de la reacción de reducción del oxidante del electrodo de aire 12. En una forma de realización, el electrodo de aire 12 puede tener un alto carácter de conductividad eléctrica para transportar electrones desde la carga externa 22 a los sitios de reacción de reducción del oxidante 21. El electrodo de aire 12 y las características de RTIL 18 pueden definirse adicionalmente.

En una forma de realización, los subproductos de óxido metálico 28 pueden formarse en el electrodo metálico 14. Mientras que los iones de oxidante reducidos en un electrolito acuoso coordinan, es decir, donan electrones a moléculas de agua para formar agua, peróxidos y/o hidróxidos, y por lo tanto, aumentan los problemas con la presión de vapor y la corrosión, en esta forma de realización no limitante, el RTIL 18 puede promover tanto la reacción de reducción del oxidante en el electrodo de aire 12 como la conducción de los iones de oxidantes reducidos al electrodo de metal 14. En apoyo de este resultado, el RTIL 18 puede contener especies solubles que interactúan con los iones de oxidantes reducidos, siendo el RTIL 18 típicamente prótico. El RTIL 18 también puede soportar los iones de oxidantes reducidos a medida que migran al electrodo metálico 14. Por medio de una ilustración no limitativa, la migración de los iones de oxidantes reducidos puede referirse al transporte de los iones de oxidantes reducidos a través del transporte por convención, transporte por conducción o transporte por difusión. El RTIL 18 también puede soportar los iones de combustible metálico oxidados que permanecen en el electrodo de metal 14. Al hacerlo, el RTIL 18 promueve la reacción entre los iones de oxidantes reducidos y los iones de combustible metálico oxidados para producir los subproductos de óxido de metal 28. En una forma de realización, los subproductos de óxido metálico 28 pueden almacenarse en el electrodo de metal 14. En una forma de realización en la que el subproducto de óxido metálico 28 se almacena en el electrodo de metal 14, esta forma de realización 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 disponible localmente para un electrodo que desprende oxígeno para la oxidación de las especies de oxígeno reducido.

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 una forma de realización, la fuente del oxidante es aire ambiente, y el oxidante 20 es oxígeno. En una forma de realización, el oxígeno como oxidante 20 puede reducirse en el electrodo de aire 12 para formar iones de oxígeno reducidos. En una forma de realización, el oxígeno puede suministrarse desde un sistema de recuperación de oxígeno desprendido utilizado en una celda electroquímica regenerativa. Otros ejemplos de celdas electroquímicas que pueden ser formas de realización útiles de la invención en el presente documento se muestran, por ejemplo, en la Solicitud de Patente de Estados Unidos 12/549.617.

Los electrolitos de las formas de realización se pueden usar en otras configuraciones de celdas. Una configuración de celda alternativa, por ejemplo, comprende una celda enrollada compacta ilustrada en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos N.º 61/267.240 y 12/776.962.

Debido a la evaporación, la electrólisis del agua durante la recarga y la autodescarga, los electrolitos acuosos pueden ser problemáticos para las baterías metálicas de aire. Estos problemas no solo provocan una pérdida de electrolitos sino también una reducción en la eficiencia de ida y vuelta de una batería recargable. El uso de un electrolito líquido iónico reduce o puede eliminar algunos de estos problemas. Sin embargo, incluso con un electrolito líquido iónico, la presencia de agua puede provocar la liberación de gases tóxicos y/o la autodescarga. Por otro lado, un electrolito líquido iónico de acuerdo con las formas de realización de la invención puede incluir pequeñas cantidades de agua. Por ejemplo, se ha encontrado que el contenido de agua de 10-100 ppm mejora la reducción de oxígeno de los sistemas apróticos sin causar una autodescarga o liberación inaceptable de gases tóxicos. Por consiguiente, algunas formas de realización incluyen líquidos iónicos preparados como se describe en el presente documento, en las que los líquidos iónicos contienen cualquiera de aproximadamente 5 a aproximadamente 100.000 ppm de agua, más preferiblemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 1.000 ppm de agua, y mucho más

preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm de agua. En algunas formas de realización, el agua puede estar presente a un nivel entre 10 ppm y el 95 % en peso, o de 50 ppm y el 75 % en peso, o de 75 ppm y el 50 % en peso, o menos del 50 % en peso para soportar las reacciones electroquímicas a pesar de que no funciona como un disolvente con respecto al líquido iónico como lo haría en otros tipos de electrolitos.

5

Los artículos "un" y "una" se usan en el presente documento para referirse a uno o más de uno (es decir, al menos a uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, "una resina polimérica" significa una resina polimérica o más de una resina polimérica. Cualquier rango citado en el presente documento es inclusivo. Los términos "sustancialmente" y "aproximadamente" utilizados en esta Memoria descriptiva se utilizan para describir y explicar las pequeñas fluctuaciones. Por ejemplo, pueden referirse a inferior o igual a  $\pm 5$  %, tal como inferior o igual a  $\pm 2$  %, tal como inferior o igual a  $\pm 1$  %, tal como inferior o igual a  $\pm 0,5$  %, tal como inferior o igual a  $\pm 0,2$  %, tal como inferior o igual a  $\pm 0,1$  %, tal inferior o igual a  $\pm 0,05$  %.

10

Los siguientes ejemplos se proporcionan únicamente con fines ilustrativos. Se prepararon líquidos iónicos usando diversos cationes y diversos aniones que contenían sulfonato. Estos líquidos iónicos se ensayaron para determinar su estabilidad y utilidad en una celda electroquímica. Los resultados revelaron que los líquidos iónicos serían útiles como electrolitos en celdas electroquímicas.

15

### **Ejemplos**

20

Los ejemplos que se proporcionan a continuación se proporcionan únicamente para ilustrar los principios de reacción de las formas de realización y no deben considerarse limitativos. En los ejemplos que comprenden tampones de Good y compuestos relacionados, se usan las mismas abreviaturas para cada miembro de un par de ácido-base conjugado. Los expertos en la técnica reconocerán en el contexto si el tampón de Good o un compuesto similar existe como el conjugado de ácido o básico.

25

#### **Ejemplo 1 - Preparación de [C<sub>1</sub>ted][MOPS] (comparativo)**

[C<sub>1</sub>ted][MOPS] es un líquido iónico compuesto por el catión, 1-metil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanio ([C<sub>1</sub>ted]), y como el anión, 3-morfolinopropanosulfonato ([MOPS]).

30

Se cargó secuencialmente un matraz de 21,859 g con MOPS (1,247 g, 5,96 mmol) y [C<sub>1</sub>ted][OH] acuoso (0,92 M, 6,480 ml, 5,96 mmol). El agua se eliminó mediante evaporación rotatoria para producir [C<sub>1</sub>ted] [MOPS] (1,996 g, 100 %, nominalmente -0,15 % en peso de agua) en forma de un líquido iónico incoloro viscoso. El líquido iónico del Ejemplo 1 era líquido en condiciones ambientales y tenía una ventana electroquímica de 7 V con un electrodo de trabajo de platino.

35

#### **Ejemplo 2 - Preparación de [C<sub>1</sub>ted][TAPS] (comparativo)**

[C<sub>1</sub>ted] [TAPS] es un líquido iónico compuesto por C<sub>1</sub>ted como catión, y ácido N-tris(hidroximetil)metil-4-aminobutano sulfónico (TAPS) como el anión. Un vial de 5,4342 g se cargó secuencialmente con TAPS (2,2398 g, 9,2 mmol) y [C<sub>1</sub>ted][OH] acuoso (0,92 M, 10,0 ml, 10,1906 g, 9,2 mmol). El pH de la solución se registró de 9 - 10 en papel de pH indicador universal. Se extrajo una alícuota (1,5984 g, 12,9 %) y se concentró por evaporación rotatoria para producir [C<sub>1</sub>ted][TAPS] (0,4786 g, >100 %, nominalmente 8 % de agua) como un líquido iónico. El líquido iónico del Ejemplo 2 era líquido en condiciones ambientales.

45

#### **Ejemplo 3 - Preparación de [C<sub>1</sub>ted][ise]**

[C<sub>1</sub>ted] [ise] es un líquido iónico compuesto por C<sub>1</sub>ted como el catión, e isetonato (ise) como el anión. Un matraz de fondo de 1 cuello de 138,662 g que contenía una solución acuosa de [C<sub>1</sub>ted][OH] (0,832 M, 47 ml, 39 mmol) se equipó con una sonda de pH de tal forma que la sonda se extendiera por debajo del nivel del lote. El pH se ajustó de 13,71 a 4,96 mediante la adición de aproximadamente 10 ml de ácido sulfúrico 1,8 M alrededor de la sonda con agitación. La mezcla se concentró en la medida de lo posible mediante evaporación rotatoria para dejar un residuo de 8,632 g, nominalmente considerado como [C<sub>1</sub>ted]<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>] (6,853 g, 100 %) y agua (1,779 g). Se añadió alcohol reactivo (4 ml) a esta mezcla, lo que la convirtió en una solución de [C<sub>1</sub>ted]<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>] nominal en 2:1 de alcohol-agua, después de lo cual se añadió isetonato de sodio (5,869 g, 40 mmol) disuelto en una cantidad mínima de 2:1 de alcohol-agua (aproximadamente 30 ml). La suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 2 h, después de lo cual se filtró por succión, y el filtrado se concentró en la medida de lo posible mediante evaporación rotatoria. El residuo se recogió en metanol (25 ml) y se cargó en una columna de aproximadamente 20 g de gel de sílice de

50

55

5 malla 230-400 previamente envasado en metanol.

La solución metanólica de [C<sub>1</sub>ted][ise] en bruto se empujó hasta el nivel de la parte superior del lecho de gel de sílice con presión de aire, mientras que la columna se recogió en un matraz de fondo redondo de 250 ml; el matraz que  
5 previamente contenía el producto en bruto se aclaró con metanol (25 ml) y el metanol de aclarado se cargó y se presionó de manera similar mientras se recogía la columna por la parte superior de la primera fracción. El proceso de aclarado se repitió una vez antes de que la columna de gel de sílice se lavara con metanol fresco (100 ml), mientras se recogía la columna en la parte superior de la solución de metanol acumulada. Las fracciones metanólicas combinadas se concentraron por evaporación rotatoria para producir [C<sub>1</sub>ted][ise] purificado (8,56 g, 34  
10 mmol, 87 %) en forma de un líquido iónico. El líquido iónico del Ejemplo 3 era líquido en condiciones ambientales y tenía una ventana electroquímica de 3 V con un electrodo de trabajo de platino.

#### **Ejemplo 4 - Preparación de [C<sub>2</sub>dmim][ise]**

15 [C<sub>2</sub>dmim][ise] es un IL compuesto por 1-etil-2,3-dimetilimidazolio como el catión, e isetionato (ise) como el anión. Un matraz de fondo redondo de 250 ml se cargó con [C<sub>2</sub>dmim]<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>] (7,331 g, 21 mmol) y 2:1 de alcohol-agua (24 ml). Esta mezcla se agitó hasta formar una solución transparente e incolora, después de lo cual se añadió en una porción a la mezcla una solución preparada de isetionato de sodio (6,267 g, 42 mmol) con agitación. Un fino precipitado se formó poco después. La suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 2 h, después de lo cual se filtró  
20 por succión, y el filtrado se concentró en la medida de lo posible mediante evaporación rotatoria. El residuo se recogió en metanol (25 ml) y se cargó en una columna de aproximadamente 20 g de gel de sílice de malla 230-400 previamente envasado en metanol.

Como en el Ejemplo 3, la solución metanólica de [C<sub>2</sub>dmim][ise] en bruto se empujó hasta el nivel de la parte superior  
25 del lecho de gel de sílice con presión de aire, mientras que la columna se recogió en un matraz de fondo redondo de 250 ml; el matraz que previamente contenía el producto en bruto se aclaró con metanol (25 ml) y el metanol de aclarado se cargó y se presionó de manera similar mientras se recogía la columna por la parte superior de la primera fracción. El proceso de aclarado se repitió una vez antes de que la columna de gel de sílice se lavara con metanol fresco (100 ml), mientras se recogía la columna en la parte superior de la solución de metanol acumulada. Las  
30 fracciones metanólicas combinadas se concentraron por evaporación rotatoria para producir [C<sub>2</sub>dmim][ise] purificado (10,713 g, 43 mmol, 101 %) como un líquido iónico. El líquido iónico del Ejemplo 4 era líquido en condiciones ambientales.

#### **Ejemplo 5 - [TMA][ise]**

35 [TMA][ise] es un líquido iónico compuesto por tetrametilamonio (TMA) como el catión, e isetionato (ise) como el anión. De una manera similar al Ejemplo 3, un matraz de fondo redondo de 1 boca que contenía una solución acuosa de [TMA][OH]·5H<sub>2</sub>O (9,094 g, 50 mmol) se equipó con una sonda de pH de tal forma que la sonda se extenderá por debajo del nivel del lote. El pH se ajustó de 14,68 a 5,49 mediante la adición de ácido sulfúrico 1,44 M  
40 (17,8 ml, 26 mmol) alrededor de la sonda con agitación, después de lo cual se añadió isetionato de sodio (7,438 g, 50 mmol) disuelto en una cantidad mínima de 2:1 de alcohol-agua (aproximadamente 40 ml). La suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 2 h, después de lo cual se filtró por succión, y el filtrado se concentró en la medida de lo posible mediante evaporación rotatoria. El residuo se recogió en metanol (25 ml) y se cargó en una columna de aproximadamente 20 g de gel de sílice de malla 230-400 previamente envasado en metanol.

45 Como en el Ejemplo 3, la solución metanólica de [TMA][ise] en bruto se empujó hasta el nivel de la parte superior del lecho de gel de sílice con presión de aire, mientras que la columna se recogió en un matraz de fondo redondo de 250 ml; el matraz que previamente contenía el producto en bruto se aclaró con metanol (25 ml) y el metanol de aclarado se cargó y se presionó de manera similar mientras se recogía la columna por la parte superior de la primera  
50 fracción. El proceso de aclarado se repitió una vez antes de que la columna de gel de sílice se lavara con metanol fresco (100 ml), mientras se recogía la columna en la parte superior de la solución de metanol acumulada. Las fracciones metanólicas combinadas se concentraron por evaporación rotatoria para producir [TMA][ise] purificado (10,098 g, 51 mmol, 102 %) como un líquido iónico. El líquido iónico del Ejemplo 5 era sólido en condiciones ambientales, líquido cuando estaba contenido en un vial de muestra sumergido en un baño de agua a 80 °C y líquido  
55 en una cámara de humedad relativa (RH) mantenida por encima de la humedad ambiente, pero por debajo del 40 % de HR.

#### **Ejemplo 6 - [C<sub>1</sub>ted][EPPS] (comparativa)**

[C<sub>1</sub>ted][EPPS] es un IL compuesto por C<sub>1</sub>ted como el catión, y 4-(2-hidroxietil)-1-piperazinapropanosulfonato (EPPS) como el anión. De una manera similar al método del Ejemplo 2, un vial de 5,0 g se cargó secuencialmente con EPPS (2,3218 g, 9,2 mmol) y [C<sub>1</sub>ted][OH] acuoso (0,92 M, 10,0 ml, 10,0643 g, 9,2 mmol). El pH de la solución se registró de 9-10 en papel de pH indicador universal. Se extrajo una alícuota (1,5822 g, 12,8 %) y se concentró por evaporación rotatoria para producir [C<sub>1</sub>ted][EPPS] (0,4764 g, >100 %, nominalmente 6 % de agua) como un líquido iónico. El líquido iónico del Ejemplo 2 era líquido en condiciones ambientales. El líquido iónico del Ejemplo 6 era líquido en condiciones ambientales y tenía una ventana electroquímica de 3 V con un electrodo de trabajo de platino.

#### **Ejemplo 7 - [C<sub>1</sub>ted][tau] (comparativo)**

10

[C<sub>1</sub>ted][tau] es un IL compuesto por C<sub>1</sub>ted como el catión y taurinato (tau) como el anión. De manera análoga al método en el Ejemplo 1, un matraz de 21,908 g se cargó secuencialmente con taurina (0,996 g, 7,96 mmol) y [C<sub>1</sub>ted][OH] acuoso (0,92 M, 8,649 ml, 7,94 mmol). El agua se eliminó mediante evaporación rotatoria para producir [C<sub>1</sub>ted][tau] (1,884 g, 94 %, nominalmente ~6 % en peso de agua) en forma de un líquido iónico incoloro viscoso. El líquido iónico del Ejemplo 7 era líquido en condiciones ambientales y tenía una ventana electroquímica de 5 V con un electrodo de trabajo de platino.

15

#### **Ejemplo 8 - [C<sub>1</sub>ted][TAPSO] (comparativo)**

[C<sub>1</sub>ted][TAPSO] es un IL compuesto por [C<sub>1</sub>ted] como el catión, y ácido 3-[N-Tris(hidroximetil)metilamino]-2-hidroxipropanosulfónico ([TAPSO]) como el anión. De manera análoga al método en el Ejemplo 1, un matraz de 135,148 g se cargó secuencialmente con TAPSO (6,7432 g, 26 mmol) y [C<sub>1</sub>ted][OH] acuoso (0,8 M, 32,5 ml, 26 mmol). El agua se eliminó mediante evaporación rotatoria para producir [C<sub>1</sub>ted][TAPSO] (10,370 g, 95 %, nominalmente ~5 % en peso de agua) en forma de un líquido iónico incoloro viscoso. El líquido iónico del Ejemplo 8 era líquido en condiciones ambientales.

20

#### **Ejemplo 9 - [TMA][TAPSO] (comparativo)**

[TMA][TAPSO] es un IL compuesto por [TMA] como el catión, y ácido 3-[N-Tris(hidroximetil)metilamino]-2-hidroxipropanosulfónico ([TAPSO]) como el anión. De manera análoga al método en el Ejemplo 1, un matraz de 64,125 g se cargó secuencialmente con TAPSO (3,1121 g, 12 mmol) y [TMA][OH] acuoso (4 M, 3 ml, 12 mmol). El agua se eliminó mediante evaporación rotatoria para producir [TMA][TAPSO] (4,127 g, 97 %, nominalmente ~3 % en peso de agua) en forma de un líquido iónico incoloro viscoso. El líquido iónico del Ejemplo 9 era líquido en condiciones ambientales.

30

#### **Ejemplo 10 - IL de mezcla cuaternaria (comparativa)**

Un IL de mezcla cuaternaria compuesto por [C<sub>1</sub>ted] [MOPS] (Ejemplo 1), [C<sub>1</sub>ted] [ise] (Ejemplo 3), y [C<sub>1</sub>ted] [tau] (Ejemplo 7) que se sabe que producen IL como se describe en el presente documento, junto con el anión electroquímicamente activo [OH]. Los IL se mezclaron para proporcionar mezclas con propiedades tales como una menor temperatura de congelación y una disminución de la humedad relativa de la delicuescencia. [C<sub>1</sub>ted] [ise] se preparó como se ilustra en el Ejemplo 3 y se usó como una solución acuosa (1,092 M). [C<sub>1</sub>ted] [MOPS] se preparó mediante la adición secuencial de MOPS (1,9252 g, 9,2 mmol) a [C<sub>1</sub>ted] [OH] (0,92 M, 10 ml, 9,2, mmol) a un tubo de centrifuga de plástico de 5,6492 g y se usó como una solución acuosa. [C<sub>1</sub>ted] [tau] se preparó mediante la adición secuencial de taurina (1,1516 g, 9,2 mmol) a [C<sub>1</sub>ted] [OH] (0,92 M, 10 ml, 9,2, mmol) a un tubo de centrifuga de plástico de 5,5837 g y se usó como una solución acuosa.

35

Se preparó una mezcla ternaria equimolar de los tres IL mediante la adición de [C<sub>1</sub>ted] [MOPS] (0,92 M, 3,265 ml, 3 mmol), [C<sub>1</sub>ted] [tau] (0,92 M, 3,265 ml, 3 mmol) y [C<sub>1</sub>ted] [ise] (1,092 M, 2,75 ml, 3 mmol) a un tubo de centrifuga de plástico de 5,4292 g. La mezcla ternaria de soluciones acuosas se mezcló agitando el vial cerrado. Las soluciones con [C<sub>1</sub>ted] [OH] se prepararon mezclando soluciones acuosas de la mezcla ternaria y [C<sub>1</sub>ted] [OH] (3,5 M, saturadas con óxido de cinc) de una manera tal que [OH] comprendía entre el 20 y el 80 % en moles de los aniones presentes en la mezcla, formando de este modo la mezcla cuaternaria. El agua se eliminó de las muestras de mezclas cuaternarias mediante evaporación rotatoria. Las soluciones retuvieron agua entre el 0 y el 9 % en peso y fueron líquidas en condiciones ambientales.

50

Las muestras se expusieron a una atmósfera controlada que contenía un 5 % de humedad relativa durante tres días y no mostraron signos de solidificación, mientras que la muestra de control [C<sub>1</sub>ted] [OH] pura se solidificó. Las pruebas posteriores demostraron que las mezclas permanecieron líquidas cuando se expusieron a una humedad

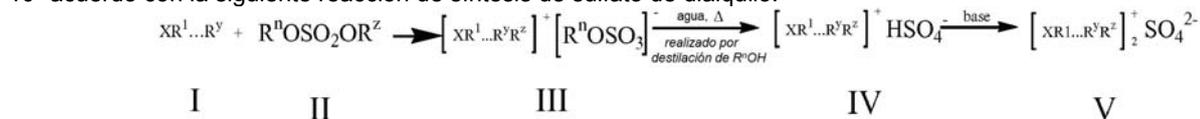
55

relativa del 5 % durante un período de tiempo superior a 31 días en presencia de sitios de nucleación (en forma de alambre de cinc y óxido de cinc en polvo) añadidos a las muestras para promover solidificación. Las pruebas electroquímicas mostraron que la mezcla cuaternaria era química y electroquímicamente estable en un rango potencial de 3 V en electrodos de trabajo tanto de cinc como de platino.

5

### Ejemplo 11 - [C<sub>1</sub>impd][ise]

[C<sub>1</sub>impd][ise] es un IL compuesto por 1-metilimidazo[1,2-a]piridinio (C<sub>1</sub>impd) como el catión e isetonato (ise) como el anión. [C<sub>1</sub>impd]<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>] (3,166 g, 8,74 mmol) se preparó a partir de imidazo[1,2-a]piridina y sulfato de dimetilo de acuerdo con la siguiente reacción de síntesis de sulfato de dialquilo:



donde XR<sup>1</sup>... R<sup>y</sup> es imidazo[1,2-a]piridina (impd), y R<sup>n</sup>OSO<sub>2</sub>OR<sup>z</sup> es sulfato de dimetilo. El Producto de reacción III es:



15 El Producto de reacción IV es:



El Producto de reacción V es:



20 El Producto de reacción V, [C<sub>1</sub>impd]<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>] (3,166 g, 8,74 mmol) se disolvió en 2:1 de alcohol-agua (30 ml), después de lo cual se preparó una solución de isetonato de sodio (2,592 g, 17,50 mmol) en 2:1 de alcohol-agua (18 ml) con agitación. La suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 2 h, después de lo cual se filtró por succión, y el filtrado se concentró en la medida de lo posible mediante evaporación rotatoria. El residuo se recogió en metanol (25 ml) y se cargó en una columna de aproximadamente 12 g de gel de sílice de malla 230-400 previamente envasado en metanol.

30 Como en el Ejemplo 3, la solución metanólica de [C<sub>1</sub>impd][ise] en bruto se empujó hasta el nivel de la parte superior del lecho de gel de sílice con presión de aire, mientras que la columna se recogió en un matraz de fondo redondo de 250 ml; el matraz que previamente contenía el producto en bruto se aclaró con metanol (25 ml) y el metanol de aclarado se cargó y se presionó de manera similar mientras se recogía la columna por la parte superior de la primera fracción. El proceso de aclarado se repitió una vez antes de que la columna de gel de sílice se lavara con metanol fresco (125 ml), mientras se recogía la columna en la parte superior de la solución de metanol acumulada. Las

fracciones metanólicas combinadas se concentraron por evaporación rotatoria para producir [C<sub>1</sub>impd][ise] purificado (4,122 g, 15,96 mmol, 91 %) como un líquido iónico. El líquido iónico del Ejemplo 11 se solidificó lentamente en condiciones ambientales. Específicamente, era líquido libremente cuando estaba contenido en un matraz sumergido en un baño de agua a 80 °C; permaneció líquido durante varias horas después de lo cual se retiró del baño de agua.

- 5 A partir de entonces, varias regiones del líquido comenzaron a solidificarse lentamente independientemente entre sí, y después de aproximadamente 1 día, el IL se había vuelto completamente sólido en condiciones ambientales.

Las formas de realización y ejemplos se han proporcionado únicamente para ilustrar formas de realización de la invención y no deben considerarse limitantes.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Un líquido iónico a temperatura ambiente que tiene un punto de fusión igual o inferior a 100 °C a 1,01325 bar (1 atmósfera) que comprende un ión isetonato y un catión seleccionado del grupo que consiste en 1-5 metil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-metilimidazo[1,2-a]piridinio y tetrametilamonio.
2. El líquido iónico a temperatura ambiente de la reivindicación 1, en el que el catión es 1-metil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanio.
- 10 3. El líquido iónico a temperatura ambiente de la reivindicación 1, en el que el catión es tetrametilamonio.
4. El líquido iónico a temperatura ambiente de la reivindicación 1, en el que el catión es 1-etil-2,3-dimetilimidazolio.
- 15 5. Una celda de metal-aire que comprende un electrodo de combustible para oxidar un combustible, un electrodo de aire configurado para absorber y reducir el oxígeno gaseoso, y el líquido iónico a temperatura ambiente de la reivindicación 1.
6. La celda de metal-aire de la reivindicación 5, en la que el catión es 1-metil-1,4-20 diazabicyclo[2.2.2]octanio.
7. La celda de metal-aire de la reivindicación 5, en la que el catión es tetrametilamonio.
8. La celda de metal-aire de la reivindicación 5, en la que el catión es 1-etil-2,3-dimetilimidazolio.
- 25 9. Un medio iónicamente conductor para su uso en una celda electroquímica que comprende un líquido iónico a temperatura ambiente según la reivindicación 1 o la reivindicación 2.

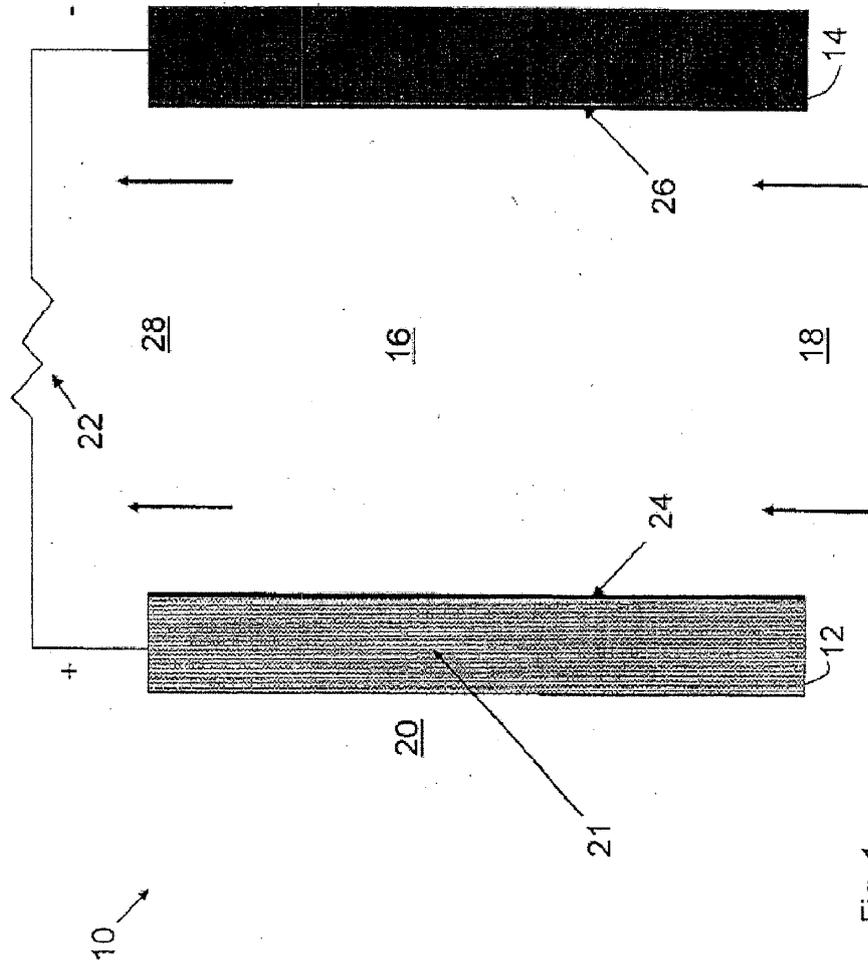


Fig. 1