

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 424**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 8/18</b>	(2006.01)
<b>C07D 213/20</b>	(2006.01)
<b>H01M 10/36</b>	(2010.01)
<b>H01M 10/42</b>	(2006.01)
<b>H01M 12/08</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/38</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2016 PCT/IL2016/050490**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2016 WO16181389**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2016 E 16727560 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3295504**

54 Título: **Aditivo para una batería de flujo**

30 Prioridad:

**11.05.2015 US 201562159395 P**  
**10.11.2015 US 201562253148 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.06.2019**

73 Titular/es:

**BROMINE COMPOUNDS LTD. (100.0%)**  
**P.O. Box 180**  
**84101 Be'er-Sheva, IL**

72 Inventor/es:

**MAGNES, BEN-ZION;**  
**ELAZARI, RAN;**  
**BEN-DAVID, IRIS y**  
**LANCRY, ELI**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 716 424 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).

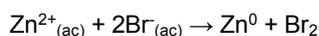
## DESCRIPCIÓN

Aditivo para una batería de flujo

5 La invención se refiere a un aditivo para baterías de flujo de zinc-bromo. El aditivo sirve como un agente complejante, que forma un complejo con bromo elemental generado y utilizado en baterías de zinc-bromo.

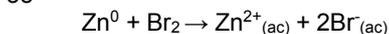
10 En su configuración más sencilla, una célula de zinc-bromo contiene dos electrodos químicamente no reactivos y un separador localizado entre los electrodos (por ejemplo, una membrana de intercambio iónico o lámina plástica microporosa). El electrolito usado en la célula es una solución acuosa de bromuro de zinc, que en general se alimenta a los dos compartimentos de la célula desde dos depósitos externos separados, utilizando un sistema de circulación adecuado. El término “ánodo” se usa en el presente documento para indicar el electrodo donde se forma zinc metálico (durante la carga) y se oxida (durante la descarga). El término “cátodo” se usa en el presente documento para indicar el electrodo donde se genera bromo elemental (durante la carga) y se reduce (durante la descarga). Los estados de carga y descarga de la batería de zinc-bromo se describirán ahora en más detalle.

20 Durante la carga, se suministra una corriente eléctrica a la célula desde una fuente externa, lo que produce el depósito de metal zinc en el ánodo y la generación concurrente de bromo elemental en el cátodo, como se muestra mediante la siguiente reacción:



25 La solución de electrolito acuosa que circula a través del lado catódico durante la carga de la célula contiene un agente complejante, que es capaz de formar una fase líquida inmiscible con agua tras formar complejos con el bromo elemental. Por tanto, el bromo elemental generado en el lado catódico durante la carga de la célula reacciona casi instantáneamente con el agente complejante soluble en agua, para formar una fase oleaginosa inmiscible en agua. La fase oleaginosa densa que contiene bromo tiende a asentarse en el fondo del depósito usado para contener el catolito. De esta manera, el bromo se produce y almacena en un depósito fuera del electrodo.

30 Durante la descarga, tiene lugar la reacción química inversa y se saca una corriente eléctrica de la célula. El líquido que contiene bromo, que forma parte del catolito, se lleva al lado catódico de la célula, mientras que el anolito se hace circular simultáneamente a través del lado anódico. Esto produce la disolución del ánodo de zinc para dar iones zinc y la reducción del bromo elemental para formar iones bromuro (y la generación de corriente eléctrica). La reacción química está representada por la siguiente ecuación:



40 La figura 1 proporciona una ilustración esquemática de un ejemplo de una célula de zinc-bromo que contiene separador, típica, en donde los números **1a** y **1c** indican el ánodo y cátodo, respectivamente, y el número **2** representa el separador colocado entre los electrodos. Un depósito para acomodar una solución acuosa de bromuro de zinc, usado como el anolito, está indicado por el número **3a**. De forma similar, un depósito **3c** contiene el catolito, que consiste en dos fases líquidas: una solución acuosa de bromuro de zinc superior, y una fase orgánica densa, inferior que comprende el bromo elemental en forma de un complejo. Las rutas de flujo que permitan la circulación del anolito y el catolito se indican respectivamente por flechas (las corrientes están dirigidas por bombas **Pa**, **Pc**). Una válvula adecuada (**v**) permite la inyección de bromo en la ruta de flujo del catolito en la descarga solo. Una fuente de alimentación y una carga están eléctricamente conectadas a los electrodos (números **4** y **5**, respectivamente).

50 La configuración de célula sencilla ilustrada en la figura 1 consiste en dos electrodos monopolares; se proporcionan versiones comerciales de baterías de zinc-bromo en una configuración bipolar, es decir, en forma de un apilamiento que consiste en electrodos bipolares colocados en serie entre un par de electrodos terminales monopolares.

55 Otra configuración de baterías de zinc-bromo se basa en una célula electroquímica sin membrana, que carece de una barrera física (es decir, un separador) en la zona de reacción entre los electrodos. Al eliminar el separador, se pueden ganar varias ventajas. Primero, la resistencia interna para el movimiento de iones de un compartimento al otro, desarrollada debido a la presencia de una barrera física, se elimina. Segundo, en una célula electroquímica sin membrana, se usan un tanque de almacenamiento de electrolito y una bomba para circular dicho electrolito, que es ciertamente rentable en comparación con la operación de la célula de flujo de zinc-bromo común ilustrada en la figura 1, donde son necesarios dos tanques de electrolito y dos bombas.

60 Como se ha explicado anteriormente, el agente complejante de bromo (ACB) se añade al electrolito de una batería de zinc-bromo para minimizar la presión de vapor del bromo elemental. Las propiedades consideradas importantes para cribar potenciales agentes complejantes de bromo incluyen estabilidad frente a cristalización a bajas temperaturas ambiente (tan bajas como 0°C e incluso -5°C), alta conductividad de la solución de electrolito, baja viscosidad de la fase oleaginosa que contiene el complejo y la capacidad de mantener una cantidad mínima, aunque eficaz, de ‘bromo libre’ en la fase acuosa.

Puesto que la célula de zinc-bromo se carga y descarga alternativamente, su estado de carga (SOC) varía continuamente de una manera cíclica desde SOC al 0% (cuando la célula está descargada por completo), teóricamente hasta SOC a 100% (cuando la célula está cargada por completo; en la práctica, las baterías de zinc-bromo se cargan hasta SOC al ~50-70%), y después en la descarga de nuevo de vuelta a SOC al 0%. Para ganar aceptación comercial, un agente complejante de bromo que se pretende para uso en baterías de zinc-bromo necesita funcionar satisfactoriamente al menos a través del intervalo que varía desde SOC al 0% hasta SOC al 50%-70%.

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los requisitos principales colocados sobre un agente complejante es que permita la presencia de una cantidad mínima, pero eficaz de 'bromo libre' sobre la escala SOC de trabajo entera (mediante 'bromo libre' se quiere decir bromo elemental disuelto en la fase acuosa, en oposición al bromo capturado en la fase oleaginoso que contiene complejo). La presencia de 'bromo libre' se requiere en el intervalo más bajo de la escala SOC (SOC del 0%-~20%), en las fases tanto de carga como de descarga de la célula. Antes de cargar la célula, una pequeña cantidad de Br<sub>2</sub> en el electrolito es útil para disminuir la sobretensión. Respecto a la descarga de la batería, se debe tener en mente que, si la disponibilidad de bromo elemental en la fase acuosa hacia el final del proceso de descarga cae demasiado bruscamente, es decir, que se mueve desde SOC al 20 al 0%, entonces puede no alcanzarse un estado de descarga completa.

En una serie de publicaciones internacionales recientemente publicadas (WO 2013/042110, WO 2013/168145 y WO 2014/122641) describimos la síntesis y propiedades de sales de bromuro de 1-alkil-2-alkil piridinio y sales de bromuro de 1-alkil-3-alkil piridinio. Específicamente, la preparación de bromuro de 1-etil-2-metil piridinio (abreviado 2-MEPy) y su uso en células de hidrógeno/bromo y células sin membrana de zinc-bromo se demuestra en los documentos WO 2013/042110 y WO 2013/168145, respectivamente. Se ha mostrado que las sales de bromuro de 1-alkil-3-alkil piridinio, especialmente bromuro de 1-n-butil-3-metil piridinio (abreviado 3-MBPpy), son agentes complejantes de bromo eficaces en baterías de flujo de zinc-bromo (documento WO 2014/122641).

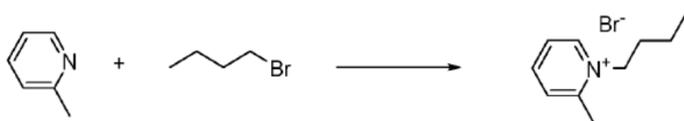
Se ha encontrado ahora que el bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio (abreviado en el presente documento 2-MBPpy), demuestra muy buena actividad complejante de bromo en baterías de flujo de zinc-bromo en la escala SOC entera. En particular, los resultados experimentales descritos posteriormente indican que 2-MBPpy muestra mejores propiedades en comparación con los complejantes estructuralmente similares 3-MBPpy y 2-MEPy, sobre el intervalo bajo de la escala SOC. 2-MBPpy proporciona una concentración aceptable de 'bromo libre' desde el principio de la reacción de carga. La viscosidad de la fase oleaginoso que consiste en un complejo de 2-MBPpy con moléculas de bromo es menor que la viscosidad de los complejos correspondientes formados con 3-MBPpy. Otro efecto observado al oxidar bromo a Br<sub>2</sub> en el bromuro de zinc acuoso en presencia de bien 2-MBPpy, 3-MBPpy o 2-MEPy (cuando las composiciones de las soluciones ensayadas corresponden a algunos puntos discretos en el intervalo bajo de la escala SOC) es que la diferencia de potencial del electrodo permanece esencialmente constante en las soluciones que contienen 2-MBPpy, con una magnitud menor que la magnitud de la diferencia de potencial del electrodo medida al oxidar bromo en presencia de 3-MBPpy o 2-MEPy.

Según esto, un aspecto de la invención se refiere a una solución de electrolito adecuada para su uso en una batería de zinc-bromo, que comprende bromuro de zinc y un complejo líquido compuesto de bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio, combinado con una o más moléculas de bromo.

Otro aspecto de la invención es el uso de bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio, como un aditivo en la solución de electrolito de células de flujo de zinc bromo.

En aun otro aspecto, la invención se dirige a un método de operar una batería de zinc-bromo, que comprende bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio, al electrolito de dicha batería, y cargar o descargar dicha célula.

El bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio se prepara mediante la reacción de 2-picolina con 1-bromobutano (bromuro de n-butilo) como se muestra a continuación:



La reacción de 2-picolina con 1-bromobutano (ambos son líquidos a temperatura ambiente) puede tener lugar o bien en un medio de reacción sin solvente, en presencia de agua o en un solvente orgánico tal como acetonitrilo, acetato de etilo o tolueno. Los reactivos o bien se usan en cantidades equimolares, o uno de los reactivos (1-bromobutano o 2-picolina) se podría aplicar en un exceso de hasta el 30% molar. En vista de la utilidad del bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio como un aditivo para una solución de electrolito utilizada en baterías de flujo de zinc-bromo, es conveniente recoger el producto en forma de una solución acuosa concentrada que se podría añadir directamente, y mezclar fácilmente con, la solución de electrolito anteriormente mencionada. Por tanto, los procesos descritos a continuación se diseñan preferiblemente para producir un concentrado acuoso de bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio

de una manera directa; estos procesos están desprovistos de la formación, aislamiento y purificación del compuesto en un estado sólido.

5 En una forma de realización, la reacción de 2-picolina con 1-bromobutano tiene lugar en un medio sin solvente a presión. El bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio progresivamente formado se mantiene en un estado líquido a lo largo de toda reacción y las fases de tratamiento final y el producto líquido se combina con agua para formar el concentrado acuoso. Para este fin, un reactor de presión se carga con 2-picolina y se calienta a una temperatura de no menos de 70°C. El 1-bromobutano se alimenta después lentamente al recipiente de reacción, por ejemplo, mediante adición gota a gota. La reacción es exotérmica; la temperatura en la mezcla de reacción aumenta por encima de 120°C durante la alimentación gradual del reactivo. La mezcla de reacción después se mantiene adicionalmente a aproximadamente 80 a 110°C durante no menos de 60 minutos, mediante lo cual la reacción se completa. Después de la adición de agua desionizada al reactor de presión y liberación de la presión, la masa de reacción líquida se descarga del reactor y se somete a uno o más ciclos de purificación que consisten en adición de agua y evaporación. Por último, la cantidad de agua se ajusta para dar una composición acuosa concentrada con contenido muy alto de bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio (>75% en peso, preferiblemente >80% en peso).

15 La reacción de 2-picolina con 1-bromobutano también es realizable a presión atmosférica en presencia de agua. En este caso, la adición gradual de 1-bromobutano al recipiente de reacción que se ha cargado previamente con 2-picolina se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 80 a 110°C durante no menos de 1 hora, con adición de agua de vez en cuando (la proporción volumétrica 1-bromobutano:agua puede ser de 3:1 a 18:1). Al terminar la adición de 1-bromobutano, la mezcla de reacción se mantiene con calentamiento durante no menos de 1 hora, a una temperatura de no menos de 70°C. El producto de reacción se combina después con agua desionizada y se somete a destilación repetida como se ha descrito anteriormente. Por último, el producto se recupera en forma de una solución acuosa concentrada.

20 Alternativamente, la reacción de 2-picolina con 1-bromobutano se lleva a cabo en un solvente orgánico tal como acetonitrilo. Un recipiente de reacción se carga con el solvente y 2-picolina, se calienta a reflujo, seguido por la adición lenta de 1-bromobutano. Al terminar la adición de 1-bromobutano, la mezcla de reacción se deja reposar con calentamiento a una temperatura de no menos de 70°C durante al menos 1 hora para alcanzar la terminación. La mezcla de reacción se enfría, el solvente orgánico se elimina por evaporación y se añade agua. Típicamente, la masa de reacción se somete a evaporación adicional antes de que la cantidad de agua se ajuste finalmente para obtener bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio en forma de una solución acuosa concentrada (por ejemplo, que tiene una concentración de más del 80% en peso). Una composición acuosa concentrada con contenido muy alto de bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio (>75% en peso, preferiblemente >80% en peso, por ejemplo, del 75 al 85% en peso de contenido en 2-MBPY) se describe en el presente documento.

25 El bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio se puede añadir a la solución de bromuro de zinc en cualquier forma adecuada, por ejemplo, como un sólido o como una solución acuosa transparente preparada como se explicado anteriormente, solución que se puede inyectar convenientemente en el electrolito que circula en un dispositivo de almacenamiento de energía basado en células de flujo de zinc/bromo. Una solución de electrolito acuosa adecuada que se puede usar en baterías de zinc bromo tiene la siguiente composición:  $ZnBr_2$  a una concentración desde 0,5 M a 5,0 M, (preferiblemente de 1,0 a 3,0 M, por ejemplo, desde 2,0 a 3,0 M); un agente complejante a una concentración de no menos de 0,25 M, por ejemplo, desde 0,25 M – 2,5 M, y opcionalmente, una o más sales solubles en agua tal como sales de haluro, por ejemplo, cloruro de zinc, cloruro de sodio o cloruro de potasio, y también sales de sulfato (estas sales sirven como potenciadores de conductividad). La concentración total de las sales solubles en agua secundarias, que pueden estar presentes opcionalmente en la solución de electrolito, puede ser hasta 3,5 M, por ejemplo, entre 0,5-3,5 M. Se indica que el electrolito puede contener además bromo añadido o bromo químicamente generado *in situ*, como se describe en el documento WO 2013/042103, y también el bromo electroquímicamente generado (que se forma *in situ* en la célula en carga). Al cargar, el bromuro de zinc se consume y se genera bromo. Al descargar, la fase acuosa del electrolito se concentra de nuevo con respecto a  $ZnBr_2$ , y la concentración de bromo elemental disminuye.

30 Se debe advertir que un límite superior para el intervalo de la concentración de bromo libre surge del requisito de minimizar la aparición de las reacciones no faradaicas en el lado negativo de la célula (desafortunadamente, ningún separador puede prevenir totalmente la migración del bromo al lado del ánodo; en la configuración de célula sin membrana, el requisito puesto en la cantidad de 'bromo libre' es incluso más riguroso). La capacidad de formar complejos de los agentes complejantes hacia el bromo elemental en general disminuye con temperatura creciente, lo que significa que la concentración de 'bromo libre' en el electrolito acuoso aumenta al aumentar la temperatura. Sorprendentemente, el aditivo según la invención muestra fuerte capacidad de formar complejos también a temperaturas elevadas, como indican los resultados experimentales descritos posteriormente, que muestran que el aditivo es muy eficaz en mantener la concentración de bromo de la fase acuosa baja a altas temperaturas. En presencia de 2-MBPY, la concentración de bromo libre varía solo ligeramente al aumentar la temperatura, es decir, 2-MBPY es capaz de mantener una concentración de bromo libre baja esencialmente constante a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas de trabajo elevadas, y a través de estados de carga progresivamente variables.

35 Según esto, la invención se dirige a un método de operar una batería de zinc-bromo, que comprende añadir bromuro de 1-butil-2-metil piridinio, especialmente bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio, al electrolito de dicha batería, y cargar

o descargar dicha célula, en donde la batería opera a una temperatura por encima de 30°C, por ejemplo, por encima de 35°C y por encima de 40°C (por ejemplo, de 35°C a 60°C, por ejemplo, de 40 a 55°C). Las estructuras de baterías de zinc/bromo que pueden emplear el electrolito de la invención se conocen en la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.109.065, 4.510.218 y WO 2013/042103.

- 5 En los dibujos:
- La figura 1 es una descripción esquemática de una célula de zinc-bromo
- 10 La figura 2 es un gráfico donde la concentración de bromo elemental en la fase acuosa se representa frente a SOC a 25°C para 2-MBP y 3-MBP.
- La figura 3A es un gráfico donde la concentración de bromo elemental en la fase acuosa se representa frente a SOC a 35°C para 3-MBP y 2-MEP.
- 15 La figura 3B es un gráfico donde la concentración de bromo elemental en la fase acuosa se representa frente a SOC (el intervalo del 0-40% solo) a 35°C para 2-MBP y 3-MBP.
- Las figuras 4 y 5 ilustran un montaje experimental usado.
- 20 Las figuras 6A y 6B son fotos del electrodo de bromo y electrodo de zinc, respectivamente, tomadas inmediatamente tras la terminación de un experimento con 3-MBP.
- Las figuras 7A y 7B son fotos del electrodo de bromo y electrodo de zinc, respectivamente, tomadas inmediatamente tras la terminación de un experimento con 2-MBP.
- 25 Las figuras 8A y 8B son gráficos donde la concentración de bromo acuoso se representa frente a SOC para soluciones de electrolito que contienen 3-MBP y 2-MBP, respectivamente, a tres temperaturas diferentes.
- 30 Las figuras 9A y 9B son gráficos donde la concentración de bromo acuoso se representa frente a la temperatura para soluciones de electrolito que contienen 3-MBP y 2-MBP, respectivamente, a tres SOC diferentes.

## Ejemplos

### 35 **Ejemplo 1 (de la invención) y 2-3 (comparativos)**

#### **Propiedades de soluciones de electrolito de bromuro de zinc con diferentes agentes complejantes**

40 Para probar la utilidad de 2-MBP, 3-MBP y 2-MEP como agentes complejantes de bromo en baterías de zinc-bromo, se prepararon muestras de 100 ml de soluciones de electrolito de bromuro de zinc, con cantidades variables de bromuro de zinc y bromo elemental como se tabula en la tabla 1, para concordar con diferentes estados de carga. Cada muestra contiene, además de la solución acuosa de bromuro de zinc y bromo elemental, también cloruro de zinc a una concentración de 0,4 M-0,5 M. Las muestras se almacenaron a 25°C o 35°C durante 24-48 horas después de la preparación antes de que se realizara cualquier medida. Las muestras que se ensayaron a 25°C contienen también cloruro de potasio a una concentración de 1,0 M.

45

Se midieron las siguientes propiedades de interés:

- 50 (i) Se determinó la concentración de bromo en la fase acuosa por encima de la fase oleaginoso de complejo de polibromuro por una técnica de titulación yodométrica convencional. Cada vial se muestreó dos veces (las medidas se llevaron a cabo a 25°C y 35°C).
- (ii) La viscosidad de la fase oleaginoso que contiene el complejo se midió a 35°C, usando viscosímetro opaco Cannon-Fenske.
- 55 (iii) Se corrieron experimentos de electrolisis a corriente constante y la diferencia de potencial del electrodo se midió al oxidar bromuro a bromo elemental a 35°C. El montaje experimental consiste en un electrodo de disco giratorio de carbono vítreo (que tiene un diámetro de 3 mm y un área de 0,07 cm<sup>2</sup>), que se estableció que rotara a 2400 rpm; un contraelectrodo (un electrodo de titanio que tiene un área activa mucho mayor, de aproximadamente 5 cm<sup>2</sup>) y un electrodo de calomelano estándar como electrodo de referencia.
- 60

Las propiedades anteriores se midieron para cada uno de los aditivos en consideración a diferentes composiciones de la solución de electrolito, que coinciden con diferentes estados de carga (se investigó la escala SOC del 0% al 100% en incrementos del 20%, es decir, es seis puntos distintos). Los resultados se muestran en la tabla 1.

65

Tabla 1

Ej.	% de SOC	ZnBr <sub>2</sub> M	Br <sub>2</sub> , M	Aditivo, M	[Br <sub>2</sub> ac.] M (25°C)	[Br <sub>2</sub> ac.] M (35°C)	Viscosidad cP (35°C)	Voltaje v (35°C)
1A	0	1,6	0,16	2-MBPY 0,8 M	0,0039	0,004	50	1,064
1B	20	1,28	0,33		0,0043	0,004	55	1,069
1C	40	0,96	0,65		0,0044	0,005	48	1,070
1D	60	0,64	0,99		0,0080	0,007	ND	ND
1E	80	0,32	1,35		0,0116	0,015	ND	ND
1F	100	0,08	1,7		0,0123	0,017	65-70	ND
2A	0	1,6	0,16	3-MBPY 0,8 M	0,0001	0,001	65	1,079
2B	20	1,28	0,33		0,0019	0,004	60	1,081
2C	40	0,96	0,65		0,0034	0,006	ND	1,098
2D	60	0,64	0,99		0,0049	0,007	ND	ND
2E	80	0,32	1,35		0,0107	0,013	ND	ND
2F	100	0,08	1,7		0,0123	0,016	ND	ND
3A	0	1,6	0,16	2-MEPY 0,8 M	ND	0,030	ND	ND
3B	20	1,28	0,33		ND	0,020	ND	ND
3C	40	0,96	0,65		ND	0,018	ND	ND
3D	60	0,64	0,99		ND	0,019	ND	ND
3E	80	0,32	1,35		ND	0,020	ND	ND
3F	100	0,08	1,7		ND	0,018	ND	ND

5 En las figuras 2, 3A y 3B, la concentración de bromo elemental en la fase acuosa se representa frente al SOC (medido a 25°C – figura 2; y 35°C – Figuras 3A y 3B). Las curvas mostradas en las figuras ilustran la capacidad de 2-MBPY para mantener una concentración viable de bromo acuoso desde el inicio del proceso de carga, hasta el final hasta el estado completamente cargado.

10 Respecto a 3-MBPY, la ventaja de 2-MBPY sobre 3-MBPY se observa en el estado de carga bajo tanto a 25°C como a 35°C, en el intervalo de SOC del 0% al 20% (la figura 3B proporciona una representación aumentada del intervalo de interés). La concentración aumentada de bromo en la fase acuosa de la solución de electrolito, junto con la viscosidad consistentemente menor y menor voltaje de carga medida a través del intervalo de SOC del 0% a SOC al 40% para las muestras que contienen 2-MBPY frente a las muestras que contienen 3-MBPY, indican que 2-MBPY es adecuado para uso como agente complejante de bromo en baterías de zinc-bromo.

15 Respecto a 2-MEPY, la concentración de bromo elemental en la fase acuosa de la solución de electrolito cuando 2-MEPY es el ACB añadido es demasiado alta para la configuración de célula sin membrana. Esta alta concentración produciría autodescarga y eficacia de corriente disminuida, es decir, la eficacia del recubrimiento de zinc formado sobre la superficie del ánodo, cuando la célula se carga a una densidad de corriente fijada, sería insatisfactoria.

#### 20 Ejemplos 4 a 6 (comparativos) y 7 (de la invención)

#### 25 Ensayo de soluciones de electrolito de bromuro de zinc con diferentes agentes complejantes de bromo (ACB) en un montaje experimental electroquímico

25 Se usó un montaje experimental esquemáticamente ilustrado en la figura 4 para evaluar el efecto de la presencia de varios agentes complejantes de bromo sobre la eficacia de la operación de célula sin membrana de zinc/bromo. Una propiedad característica de la célula que se eligió para el estudio cuantitativo es la eficacia de la capa de zinc formada sobre la superficie del ánodo, cuando la célula se carga a una densidad de corriente de 60 mA/cm<sup>2</sup>.

30 Durante la carga, el metal zinc se forma crecientemente en el ánodo y el bromo elemental se genera crecientemente en el electrolito. En el conjunto de experimentos descritos a continuación, se añadieron varios agentes complejantes de bromo a un electrolito acuoso de bromuro de zinc que se recirculó en una configuración de célula electroquímica sin membrana durante la carga, y los agentes complejantes de bromo se ensayaron para su capacidad para capturar y mantener el bromo elemental en forma de fase inmiscible con agua, minimizando la disolución de bromo elemental en la fase acuosa del electrolito y correspondientemente reduciendo la oxidación química directa del zinc por el bromo elemental presente en la fase acuosa. Por tanto, en células sin membrana, en ausencia de membrana física que separa entre los electrodos de zinc y bromo, la eficacia de recubrimiento del zinc depende críticamente de la eficacia del agente complejante de bromo.

#### 40 El montaje experimental

45 Con respecto a la figura 4, el montaje experimental comprende un par de electrodos de grafito **21** y **22** que sirven como electrodos de zinc y bromo, respectivamente. Las placas de electrodos están hechas de partículas de grafito comprimidas, son de forma rectangular y tienen aproximadamente 5 mm de espesor, con una sección trapezoidal que

se extiende lateralmente de uno de los lados largos de los electrodos rectangulares, como se muestra en la figura 5, que proporciona una vista superior de los electrodos. Los electrodos **21** y **22** están montados horizontalmente, en paralelo uno a otro, y están separados 2 mm, estando el electrodo de zinc **21** colocado encima del electrodo de bromo **22**.

En el espacio entre los dos electrodos, se coloca un marco de junta Viton® de 1 mm de espesor **25** sobre la cara superior del electrodo de bromo **22**, y un marco de flujo Viton® de 1 mm de espesor **26** está dispuesto encima de la junta **25**. Se presenta una vista superior de los elementos **25** y **26** en la figura 5, que muestra las regiones centrales abiertas de los mismos (nótese que las regiones abiertas no son iguales, y no están a escala). Por tanto, las caras inferior y superior de los electrodos **21** y **22**, respectivamente, están cubiertas, excepto por una región central que se deja expuesta en cada una de dichas caras de los electrodos. Las regiones centrales no cubiertas de los electrodos están por tanto disponibles para las reacciones electroquímicas. Las regiones centrales electroquímicamente reactivas en las caras inferior y superior de los electrodos **21** y **22**, respectivamente, coinciden entre sí con respecto a la posición, forma geométrica y tamaño. Cada una de las dos regiones centrales electroquímicamente reactivas opuestas tiene un área de 10 cm<sup>2</sup>. Se indica que no hay membrana interpuesta en el espacio entre los electrodos.

Las placas de los electrodos están perforadas para permitir el acceso y salida de flujo de electrolito.

#### Las composiciones de las soluciones ensayadas

Se prepararon muestras de 100 ml de soluciones de electrolito acuosas, con las siguientes composiciones:

[ZnBr<sub>2</sub>] = 2,0 M, [Br<sub>2</sub>] = 0,25% en peso, [ACB] = 0,8 M y [ZnCl<sub>2</sub>] = 0,4 M

Una composición típica de una solución de electrolito en el inicio del proceso de carga, es decir, una solución de electrolito correspondiente a SOC al 0%, tiene las concentraciones mostradas anteriormente (nótese que normalmente se añade una pequeña cantidad de bromo elemental para evitar sobretensión).

Durante los experimentos, mientras que la electrolisis está en marcha, la composición de las soluciones varía gradualmente, con las concentraciones de bromuro de zinc y bromo elemental disminuyendo y aumentando, respectivamente. En los presentes experimentos, la electrolisis se dejó proceder hasta que la composición de la solución alcanzó un estado de carga del 40%. Por tanto, la actividad de los agentes complejantes de bromo (ACB) se investigó a través del intervalo de SOC del 0 al 40%. Los ACB ensayados en los ejemplos 4 a 7 fueron 3-MBPY, 2-MEPY, MEP (bromuro de N-metil-n-etil-pirrolidinio, un agente complejante de bromo comúnmente usado) y el ACB de la invención, 2-MBPY, respectivamente.

#### Los experimentos

Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura de 35°C, cargándose la célula a 0,6 A, es decir, densidad de corriente de 60 mA/cm<sup>2</sup>. Antes del uso, la solución de electrolito se mantuvo a 35°C durante al menos veinticuatro horas.

Cada experimento se corre como sigue. La solución de electrolito se mantiene en un depósito **23**, donde se agita con la ayuda de un agitador magnético a una velocidad de 150 rpm. El volumen del electrolito es 100 ml (~110-130 g). El depósito **23** se mantiene a una temperatura de 36±0,1°C. Una bomba peristáltica **24**, que opera a una velocidad constante, dirige la solución de electrolito a través de la célula, lo que produce que la solución fluya en el espacio entre los electrodos **21** y **22**. La ruta del flujo del electrolito se indica esquemáticamente por medio de flechas en la figura 4; nótese la única abertura de entrada y el par de aberturas de salida, para prevenir la acumulación del complejo dentro de la célula. La solución de electrolito se saca de la parte superior (acuosa) del volumen del electrolito y se devuelve a la parte inferior del depósito **23**, donde la fase densa (orgánica) se acumula.

Cada experimento duró aproximadamente 4,0-4,5 horas (o menos, debido a cortocircuito causado por el crecimiento dendrítico dentro de la célula). Al final del experimento, la célula se abrió y se tomaron fotos de los dos electrodos inmediatamente. Los componentes de la célula se lavaron después en una solución de jabón y agua destilada, y se dejaron secar. Se determinó el peso del depósito de Zn. La eficacia de recubrimiento se calculó como sigue:

$$\text{Eficacia de recubrimiento} = \frac{M}{\left(\frac{I * t}{F}\right) * \left(\frac{Mw}{z}\right)} * 100$$

M – masa de zinc depositada en el electrodo

I - corriente eléctrica (0,6 A)

t – tiempo durante el cual la corriente pasó a través de la célula (s)

F – constante de Faraday (96485 C/mol)

Mw – peso molecular (g/mol)

z – valencia del metal (2)

Los detalles experimentales y los resultados están tabulados en la tabla 2.

Tabla 2

Ej.	Tiempo (h)	% de SOC	ZnBr <sub>2</sub> (M)	ACB	[ACB] (M)	Eficacia de recubrimiento %
4	4,0	0 → 40	2,0 → 1,2	3-MBPpy	0,8	80
5	4,5	0 → 20	2,0 → 1,6	2-MEPy	0,8	25
6	4,5	0 → 15	2,0 → 1,8	MEP	0,8	<20
7	4,0	0 → 40	2,0 → 1,2	2-MBPpy	0,8	89

Los resultados indican que 2-MBPpy es un excelente agente complejante de bromo, que alcanza la mayor eficacia de recubrimiento durante la electrolisis (carga de la célula).

10 Las figuras 6A y 6B son fotos del electrodo de bromo y el electrodo de zinc, respectivamente, tomadas inmediatamente tras la terminación del experimento con 3-MBPpy. Se puede ver que un crecimiento de dendritas de zinc tuvo lugar en la cara del ánodo de zinc, en la región que corresponde en posición a la región de la cara del cátodo de bromo paralelo opuesto en la que el complejo se acumuló.

15 Las figuras 7A y 7B son fotos del electrodo de bromo y el electrodo de zinc, respectivamente, tomadas inmediatamente tras la terminación del experimento con 2-MBPpy. Se puede ver que la capa de zinc depositada sobre la superficie del ánodo es más uniforme, con formación de significativamente menos dendritas observada.

#### Ejemplos 8 a 13 (8, 10 y 12 de la invención; 9, 11, 13 comparativos)

#### 20 Ensayos de las propiedades fisico-químicas de soluciones de electrolito de bromuro de zinc con diferentes agentes complejantes de bromo (ACB) a intervalo de altas temperaturas

25 Para ensayar la utilidad de 2-MBPpy y 3-MBPpy como agentes complejantes de bromo en baterías de zinc-bromo que operan a altas temperaturas, se prepararon muestras de 100 ml de soluciones de electrolito de bromuro de zinc, con cantidades variables de bromuro de zinc y bromo elemental como se tabula en la tabla 3 a continuación, para concordar con diferentes estados de carga. Cada muestra contiene, además de la solución acuosa de bromuro de zinc y bromo elemental, también cloruro de zinc a una concentración de 0,3 M- 0,5 M. Las muestras se almacenaron a 40°C, 50°C o 55°C durante 24 horas después de la preparación antes de que se realizara cualquier medida. Todas las medidas y

30 muestreo se llevaron a cabo a las temperaturas de almacenamiento.

Se midieron las siguientes propiedades de interés:

35 (i) Se determinó la concentración de bromo en la fase acuosa por encima de la fase oleaginosa de complejo de polibromuro por una técnica de titulación yodométrica convencional. Cada vial se muestreó dos veces (las medidas se llevaron a cabo a 40°C, 50°C y 55°C).

40 (ii) La viscosidad de la fase oleaginosa que contiene el complejo se midió a 40°C, 50°C y 55°C, usando viscosímetro opaco Cannon-Fenske.

(iii) La concentración del ACB en la fase acuosa se midió con técnicas cromatográficas. Las muestras de fase acuosa se tomaron a 40°C, 50°C y 55°C.

45 (iv) La conductividad específica de la fase acuosa se midió usando un conductímetro biplaca a 40°C, 50°C y 55°C.

Las propiedades anteriores se midieron para cada uno de los aditivos en consideración en las diferentes composiciones de la solución de electrolito, que concuerdan con diferentes estados de carga (se investigó la escala SOC del 0% al 100% en los puntos finales y punto medio, es decir, a SOC al 0%, 50% y 100%). Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

Ej.	% de SOC	ZnBr <sub>2</sub> , M	Br <sub>2</sub> , M	Aditivo M	[Br <sub>2</sub> ac.] M (40°C)	Viscosidad cP (40°C)	[ACB ac.] M (40°C)	Cond. específica mS/cm (40°C)
8A	0	1,6	0,5	2-MBPpy 1 M	0,0062	42	0,1209	124
8B	50	0,9	1,12		0,0085	26	0,0509	131
8C	100	0,2	1,7		0,0168	15	0,0081	114
9A	0	1,6	0,5	3-MBPpy 1 M	0,0050	42	0,0810	129
9B	50	0,9	1,12		0,0071	22	0,0424	132

9C	100	0,2	1,7		0,0162	14	0,0063	114
Ej.	% de SOC	ZnBr <sub>2</sub> , M	Br <sub>2</sub> , M	Aditivo M	[Br <sub>2</sub> ac.] M (50°C)	Viscosidad cP (50°C)	[ACB ac.] M (50°C)	Cond. específica mS/cm (50°C)
10A	0	1,6	0,5	2-MBPY 1 M	0,0071	24	0,1278	139
10B	50	0,9	1,12		0,0092	18	0,0535	144
10C	100	0,2	1,7		0,0171	11	0,0083	125
11A	0	1,6	0,5	3-MBPY 1 M	0,0075	27	0,1042	142
11B	50	0,9	1,12		0,0108	15	0,0469	144
11C	100	0,2	1,7		0,0203	10	0,0072	125
Ej.	% de SOC	ZnBr <sub>2</sub> , M	Br <sub>2</sub> , M	Aditivo M	[Br <sub>2</sub> ac.] M (55°C)	Viscosidad cP (55°C)	[ACB ac.] M (55°C)	Cond. específica mS/cm (55°C)
12A	0	1,6	0,5	2-MBPY 1 M	0,0072	20	0,1407	143
12B	50	0,9	1,12		0,0095	15	0,0582	149
12C	100	0,2	1,7		0,0181	11	0,0094	129
13A	0	1,6	0,5	3-MBPY 1 M	0,0081	21	0,1304	150
13B	50	0,9	1,12		0,0114	13	0,0546	151
13C	100	0,2	1,7		0,0225	9	0,0081	129

Los resultados mostrados en la tabla 3 indican que soluciones de electrito que contienen o bien 2-MBPY o 3-MBPY, muestran conductividades y viscosidades comparables. Sin embargo, las capacidades de formación de complejos de 2-MBPY y 3-MBPY muestran diferente dependencia en la temperatura. En el caso de 2-MBPY, la concentración de bromo acuoso aumenta solo ligeramente al aumentar la temperatura. 3-MBPY, por otra parte, muestra dependencia de la temperatura más fuerte, viéndose que la concentración de bromo acuoso aumenta más bruscamente en el intervalo de temperatura en consideración. Por tanto, 2-MBPY es más eficaz en mantener la concentración bromo de la fase acuosa baja a temperaturas altas.

Para apreciar mejor estos hallazgos, los resultados experimentales también se presentan de forma gráfica.

En los gráficos mostrados en las figuras 8A y 8B, la concentración de bromo acuoso se representa frente al estado de carga para soluciones de electrolito que contienen 3-MBPY y 2-MBPY, respectivamente. En cada gráfico, se representan tres curvas separadas, que corresponden a medidas realizadas a 40°C, 50°C y 55°C (las curvas no están marcadas; una flecha que señala hacia arriba en el gráfico indica el aumento de temperatura 40°C→50°C→55°C). Se ve que en el caso de 2-MBPY, las tres curvas individuales están muy ligeramente separadas entre sí.

El mismo resultado experimental también se muestra en los gráficos de las figuras 9A y 9B, donde la concentración de bromo acuoso se representa frente a la temperatura, para las soluciones de electrolito que contienen 3-MBPY y 2-MBPY, respectivamente. En cada gráfico, se muestran tres curvas distintas de concentración frente a temperatura, correspondientes a los tres distintos estados de carga investigados (0%, 50%, y 100%; las curvas individuales no están marcadas; una flecha que señala hacia arriba en el gráfico indica el cambio 0%→50%→100% en el estado de carga). En el caso de 2-MBPY, la débil dependencia de la temperatura de la concentración de bromo acuoso es claramente evidente en cada uno de los estados de carga investigados; se observan pendientes más pronunciadas de las curvas producidas para 3-MBPY.

### Preparación 1

Preparación de bromuro de 1-n-butyl-2-metil piridinio (2-MBPY)

Un reactor de presión de doble superficie se equipó con un agitador mecánico, un pocillo termopar y una bomba de dosificación. El reactor se cargó con 2-picolina (250 g) y se calentó a 100-104°C. Después se alimentó continuamente bromuro de n-butilo (358,8 g) durante 3 horas. Durante la alimentación la temperatura subió a 124-129°C. La presión máxima durante la fase de alimentación fue 1,5 barg. Después de que se completara la alimentación la mezcla de reacción se calentó durante 2 horas (110-105°C). Se añadió agua DI (100 ml), la presión se liberó y la mezcla se retiró del reactor a través de la válvula inferior. La mezcla se evaporó usando un rotavapor. Se añadió agua DI adicional (100 g) y la mezcla se volvió a evaporar. Se añadió agua DI para dilución. Producto final: 685 g, 82% en peso (titulación argentométrica); rendimiento del 93%.

### Preparación 2

Preparación de bromuro de 1-n-butyl-2-metil piridinio (2-MBPY)

Un reactor de doble superficie se equipó con un agitador mecánico, un pocillo termopar y dos embudos de caída. El reactor se cargó con 2-picolina (250 g) y se calentó a 85-90°C. Después se añadió gota a gota bromuro de n-butilo (358,8 g) durante 3 horas. Se añadió agua DI en pequeñas porciones (15 ml en total). Durante la alimentación la temperatura subió a 92-104°C. Después de que la alimentación se completara la mezcla de reacción se calentó durante 3 horas (105°C). Se añadió agua DI (100 ml). La mezcla se sacó del reactor, y se evaporó usando un rotavapor.

Se añadió agua DI adicional (100 g) y la mezcla se volvió a evaporar. Se añadió agua DI para dilución. Producto final: 666 g, 81% en peso (titulación argentométrica); rendimiento del 89%.

**Preparación 3**

5

Preparación de bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio (2-MBPy)

10

Un reactor de doble superficie se equipó con un agitador mecánico, un condensador, un pocillo termopar y un embudo de caída. El reactor se cargó con 2-picolina (341 g) y acetonitrilo (374 g) y se calentó a 78°C. Se añadió gota a gota bromuro de n-butilo (528 g) durante 2,5 horas. La mezcla de reacción se mantuvo a 78-79°C durante 4 horas. La mezcla se enfrió y el solvente se evaporó usando un rotavapor. Se añadió agua DI (150 ml) y se aplicó otra evaporación. Por último, la mezcla se diluyó con agua DI. Producto final: 559 g, 81% en peso; rendimiento del 54%.

**Preparación 3**

15

Preparación de bromuro de 1-n-butil-2-metil piridinio (2-MBPy)

20

Un reactor de doble superficie se equipó con un agitador mecánico, un condensador, un pocillo termopar y un embudo de caída. El reactor se cargó con 2-picolina (341 g) y acetonitrilo (374 g) y se calentó a 78°C. Se añadió gota a gota bromuro de n-butilo (528 g) durante 2,5 horas. La mezcla de reacción se mantuvo a 78-79°C durante 4 horas. La mezcla se enfrió y el solvente se evaporó usando un rotavapor. Se añadió agua DI (150 ml) y se aplicó otra evaporación. Por último, la mezcla se diluyó con agua DI. Producto final: 559 g, 81% en peso; rendimiento del 54%.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de operar una batería de zinc-bromo, que comprende añadir bromuro de 1-n-butil-2-metil-piridinio al electrolito de dicha batería, y cargar o descargar dicha célula.
- 5 2. Un método según la reivindicación 1, en donde la batería opera a una temperatura por encima de 30°C.
3. Un método según la reivindicación 2, en donde la batería opera a una temperatura por encima de 40°C.
- 10 4. Una solución de electrolito adecuada para su uso en una batería de zinc-bromo, que comprende bromuro de zinc y un complejo líquido compuesto de bromuro de 1-n-butil-2-metil-piridinio combinado con una o más moléculas de bromo.
- 15 5. Uso de bromuro de 1-n-butil-2-metil-piridinio como un aditivo en una batería de zinc-bromo que opera a una temperatura por encima de 30°C.

FIGURA 1

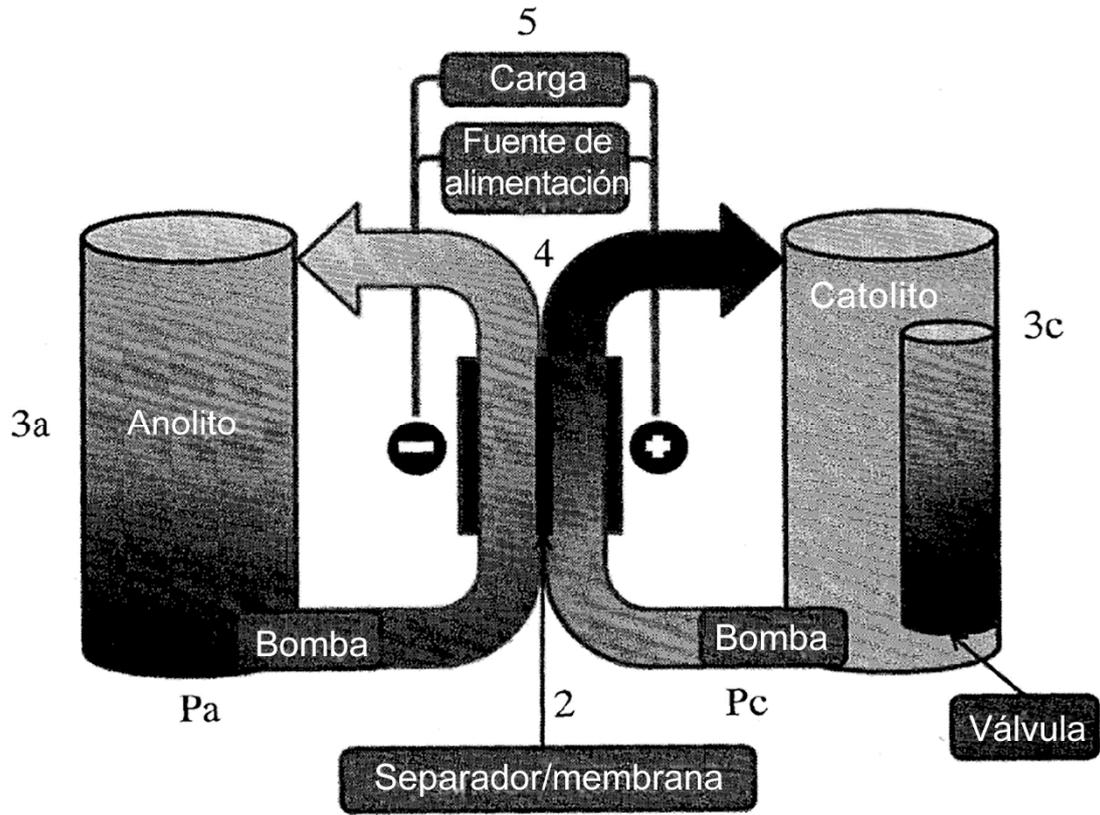


FIGURA 2

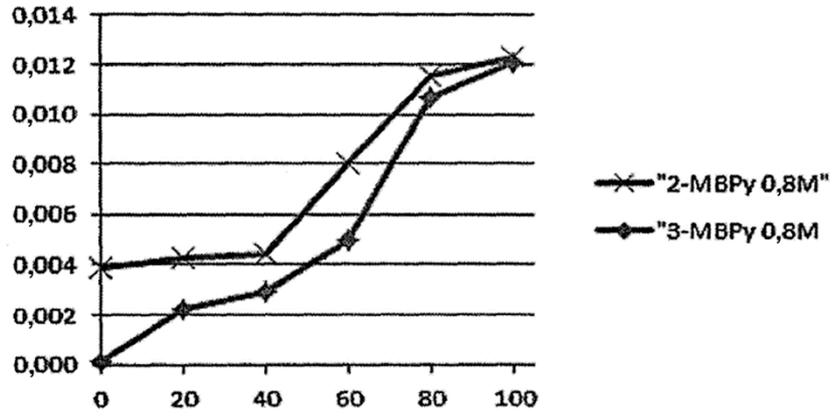


FIGURA 3A

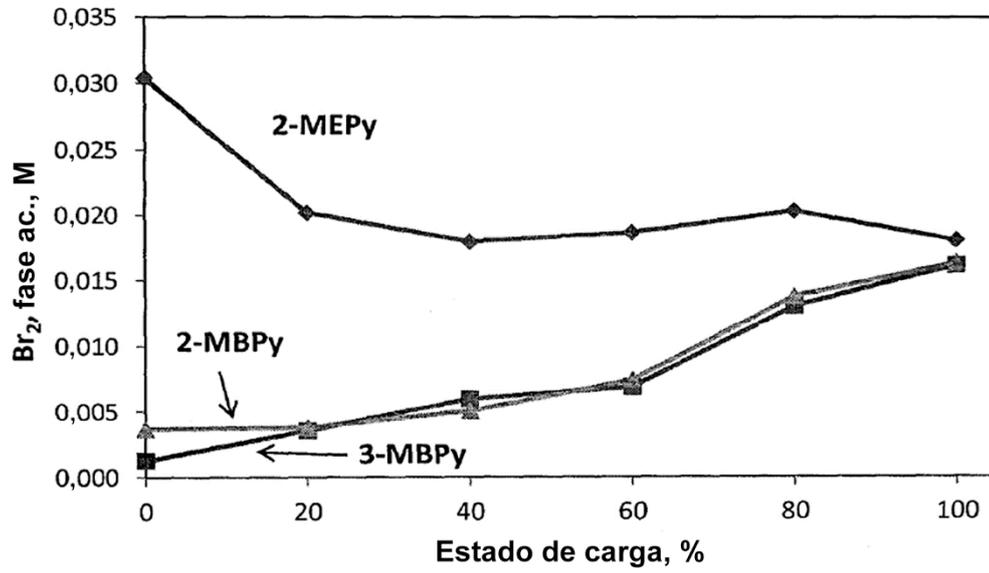


FIGURA 3B

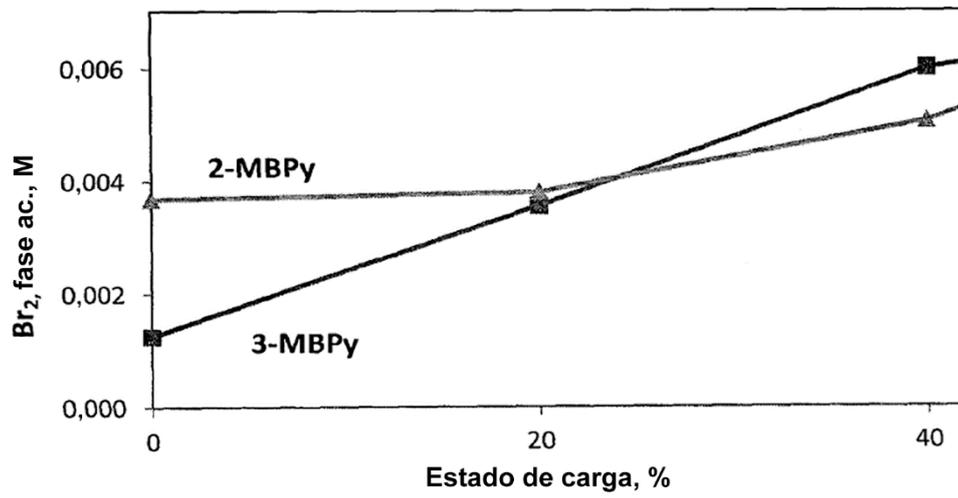


FIGURA 4

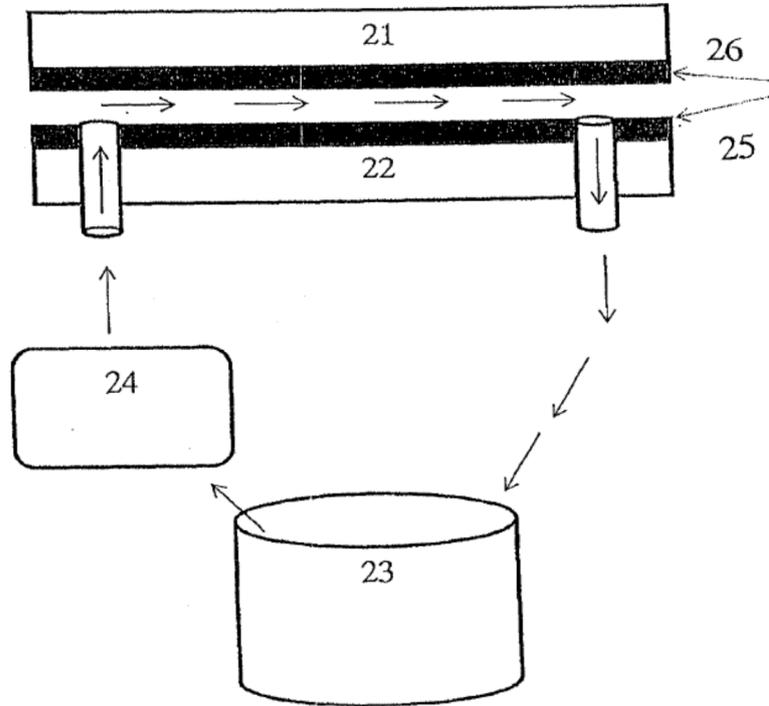


FIGURA 5

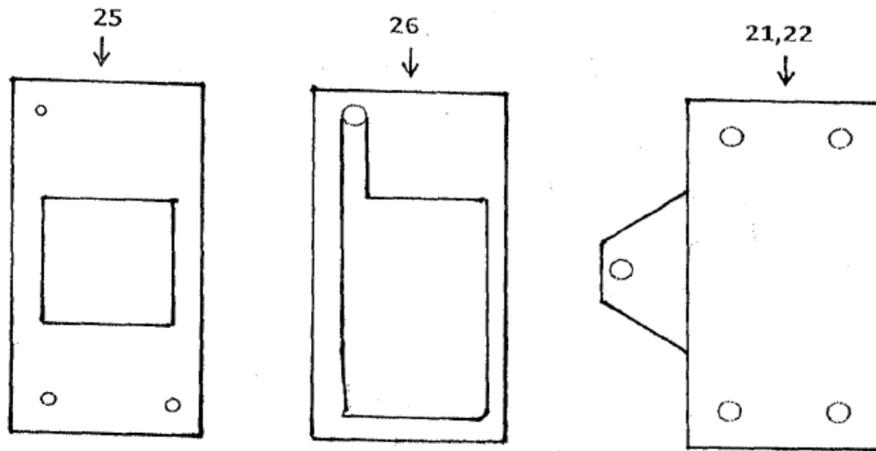


FIGURA 6B

FIGURA 6A

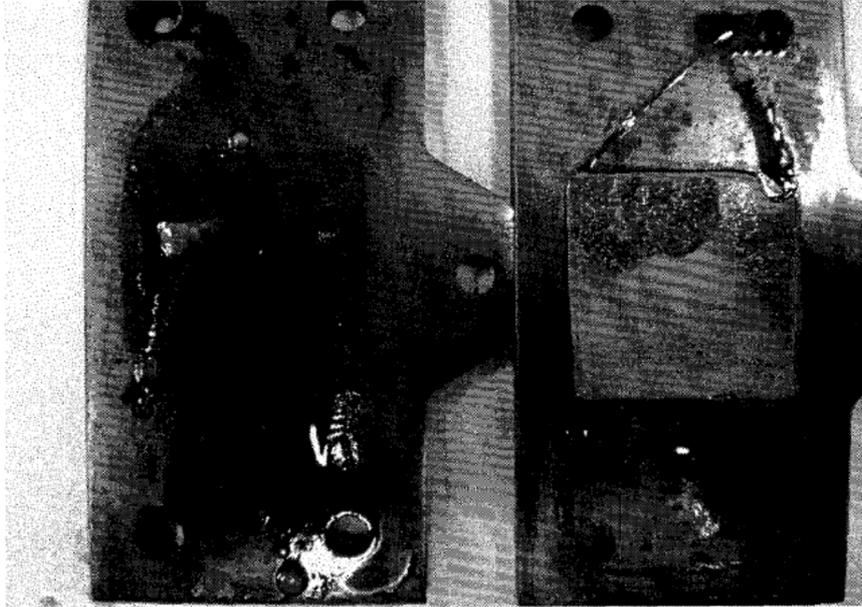


FIGURA 7B

FIGURA 7A

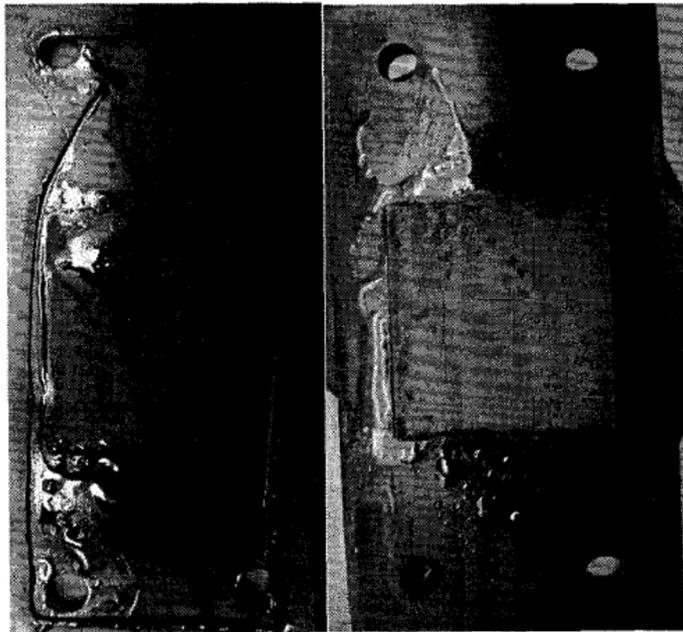


FIGURA 8A

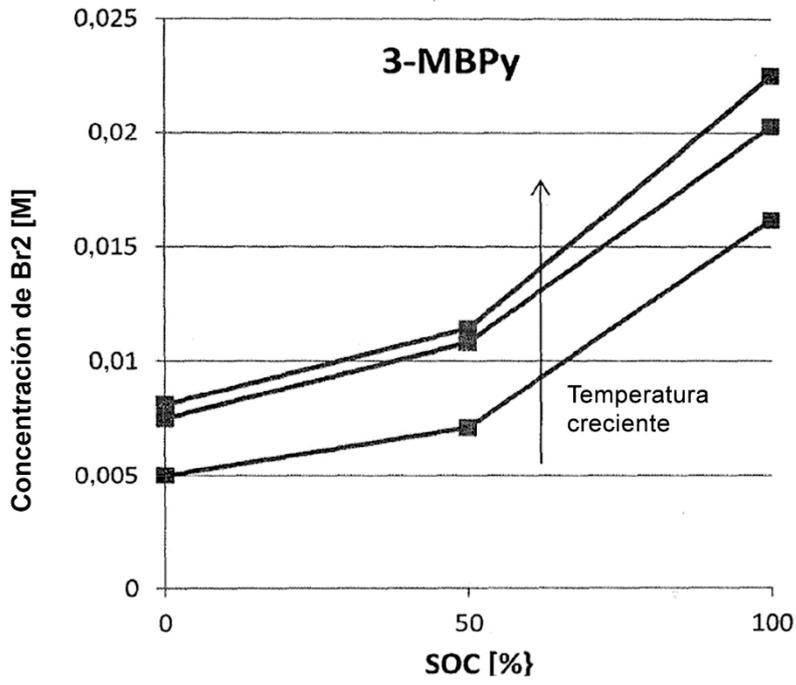


FIGURA 8B

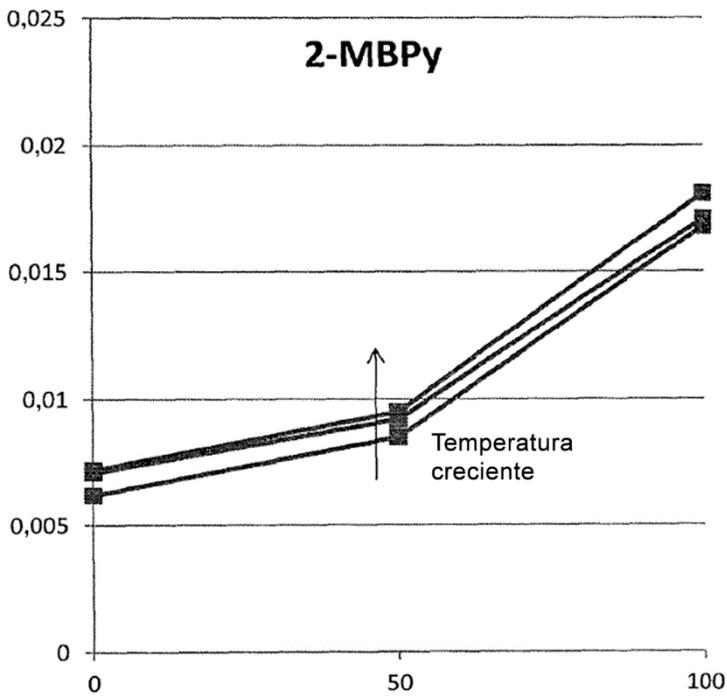


FIGURA 9A

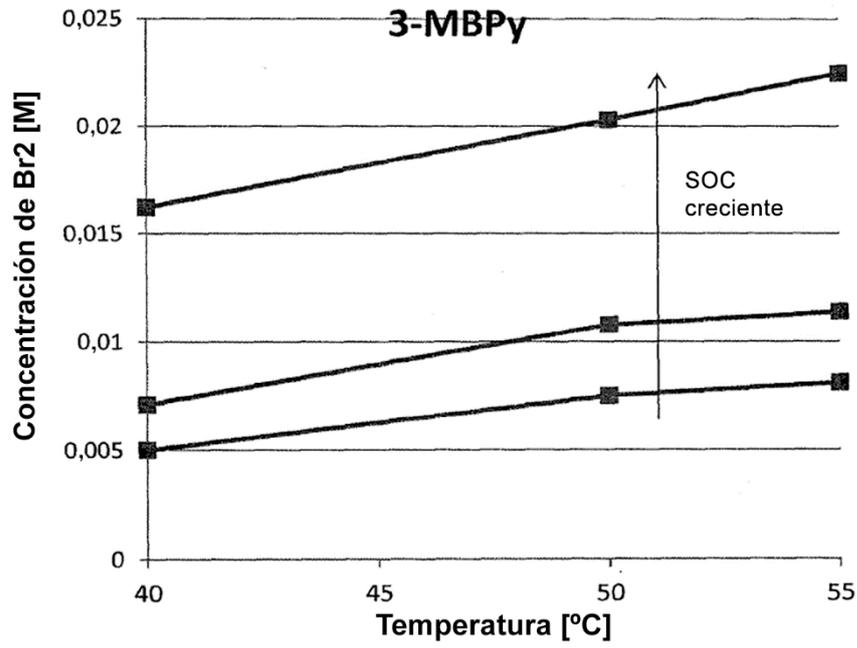


FIGURA 9B

