

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 910**

51 Int. Cl.:

**C07D 471/04** (2006.01)

**H01M 12/06** (2006.01)

**C07D 471/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2012 E 18197487 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3444252**

54 Título: **Celda electroquímica que comprende un aditivo heteroiónico**

30 Prioridad:

**17.06.2011 US 201161498308 P**  
**09.12.2011 US 201161569159 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.03.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio**

**ES 2 749 910 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Celda electroquímica que comprende un aditivo heteroiónico

5 **Campo de la invención**

Las realizaciones se refieren a una celda electroquímica alcalina.

10 **Antecedentes de la invención**

10

El cátodo de la batería plantea una desventaja 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. Muchas celdas de combustible, por otro lado, usan oxígeno del aire como fuente de oxidante. 15 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 ultra-alta de las baterías con el cátodo de aire ambiental de las celdas de combustible que 20 para lograr densidades de energía sustanciales que son relevantes para las demandas de energía modernas.

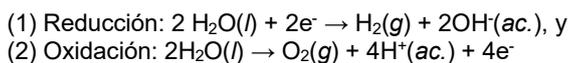
25

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 una solución de electrolitos para proporcionar conductividad iónica. Un factor limitante con las baterías de metal-aire es la evaporación de la solución de 25 electrolitos, particularmente la evaporación del disolvente a granel, 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 operar eficazmente debido a este problema. De hecho, en muchos diseños de celdas, este problema de evaporación hace que la celda sea inoperativa antes de que se consuma el 30 combustible. Y este problema 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 (sin reposición desde una fuente externa). Además, en las celdas recargables, el disolvente de agua se oxida típicamente para que el oxígeno se desprenda durante la recarga, lo que también puede agotar la solución.

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 40 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 ecuaciones:

40



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 electrólisis parásita del electrolito acuoso reduce la eficiencia de ida y vuelta de la batería secundaria.

50

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 significativamente 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 suficiente 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 60 (potencia con respecto al volumen o peso, y energía con respecto al volumen o peso). Además, un volumen 65

excesivo de electrolito puede crear una mayor cantidad de espacio entre los electrodos, lo que puede aumentar la resistencia iónica y disminuir el rendimiento.

Otro problema que surge con las celdas de electrolitos alcalinos es la formación de filamentos o dendritas durante el ciclo de carga/descarga. Por ejemplo, durante la carga de una celda electroquímica recargable, los cationes metálicos en el electrolito se reducen en el electrodo y se electrodepositan sobre el electrodo como el metal. Idealmente, el metal electrodepositado se coloca como una capa lisa sobre toda la superficie del electrodo, conservando de este modo la morfología de la superficie del electrodo de un ciclo de descarga-carga al siguiente. Sin embargo, en la práctica, el metal tiende a depositarse preferiblemente en ciertos sitios del electrodo. Como consecuencia, la morfología del depósito metálico es tal que la superficie del electrodo experimenta modificaciones que varían de una rugosidad moderada hasta la formación de un recubrimiento de filamentos o dendritas en toda la superficie. Después de varios ciclos, el electrodo puede cubrirse con una densa matriz de dendritas entrelazadas. Este tipo de deposición metálica no es deseable y también es peligroso en las celdas electroquímicas debido a que las dendritas metálicas a menudo son lo suficientemente pequeñas como para penetrar en los materiales microporosos que se usan convencionalmente para separar el ánodo del colector de corriente del cátodo. Como consecuencia, las dendritas pueden crecer a través del material separador y provocar un cortocircuito entre los electrodos, lo que da como resultado un fallo de la celda y una posible explosión. El crecimiento de dendritas alrededor de los bordes del material separador también puede tener lugar con resultados similares.

Se ha sugerido el uso de sistemas no acuosos para celdas electroquímicas (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos número 5.827.602). 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  $\text{AlCl}_3$  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 número 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 número: 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.

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 no se concede como técnica anterior y se describe simplemente con fines contextuales para facilitar la comprensión del desarrollo adicional descrito en la presente memoria.

Se conoce la cuaternización de aminas terciarias, especialmente compuestos de imidazol y aminas lineales, por reacción con carbonato de dimetilo. Algunos describen el uso de los carboxilatos o carbonatos producidos por esta reacción como intermedios líquidos iónicos útiles. Véase, por ejemplo, Holbrey, et al., "1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylate: the unexpected synthesis of an ionic liquid precursor and carbene- $\text{CO}_2$  adduct", Chem. Commun. (2003), 28-29; Smiglak, et al., "Ionic Liquids via reaction of the zwitterionic 1,3-dimethylimidazolium-2-carboxylate with protic acids, ..." Green Chem., Vol. 9, págs. 90-98 (2006); Bridges, et al., "An Intermediate for the Clean Synthesis of Ionic Liquids...", Chem. Eur. J., 5207- 5212 (2007); Holbrey, et al., "Optimized microwave-assisted synthesis of methylcarbonate salts;...", Green Chem., Vol. 12, págs. 407-413 (2010); Yang, et al., "Dimethyl Carbonate Synthesis catalyzed by DABCO-derived basic ionic liquids via transesterification of ethylene carbonate with methanol", Tetrahedron Letters, 51, págs. 2931-2934 (2010); y las patentes de Estados Unidos número 4.892.944 y 5.865.513.

El documento US2011/0027664 describe una batería de metal-aire con un electrolito líquido iónico en forma pura o mezclada con agua (por ejemplo, 10 por ciento en peso de agua) y/o un electrolito alcalino, por ejemplo, KOH.

## Sumario

La invención se refiere a una celda electroquímica que comprende una carcasa de celda, un ánodo, un cátodo y

un medio iónicamente conductor que comprende un electrolito alcalino acuoso, comprendiendo además el electrolito un aditivo complejo heteroiónico que comprende un catión de compuesto heteroatómico y un anión, en la que (a) el catión de compuesto heteroatómico es metil-3-quinuclidinolio, y el anión es hidróxido o carbonato de metilo o (b) el catión de compuesto heteroatómico es 1-metil-4-aza-azoniabicyclo[2,2,2]octano, y el anión es hidróxido o carbonato de alquilo.

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 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 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 por 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. Sin embargo, el líquido iónico puede proporcionarse en algunas realizaciones en un disolvente, por ejemplo, como un aditivo.

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 realizaciones, 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.

Preferiblemente, la celda es una batería de metal-aire y el ánodo comprende un combustible metálico electrodepositado para oxidación durante la descarga y reducción durante la carga. En una realización preferente, el combustible metálico comprende cinc.

Preferiblemente, la solución electrolítica alcalina comprende hidróxido de potasio. Preferiblemente, el aditivo complejo heteroiónico está presente en una cantidad inferior a 200 mM. Preferiblemente, la carcasa de la celda es cilíndrica y la celda incluye un separador opcional.

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

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en despiece ordenado de una celda; y

la Figura 2 es una vista esquemática de una celda alcalina ejemplar de acuerdo con una realización.

#### Descripción detallada

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.

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 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 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 por 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.

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 realizaciones, 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

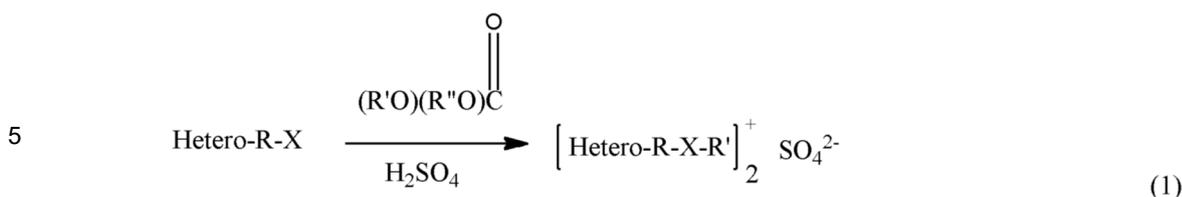
implica ni restringe sus condiciones de uso reales en funcionamiento. La referencia a las condiciones ambientales se refiere a 1 atm de presión y temperatura ambiente.

En algunas realizaciones 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 realizaciones no limitantes es posible que no se use un disolvente aditivo.

En algunas realizaciones 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 realizaciones 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 realizaciones que consisten en el líquido iónico o las realizaciones 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 realizaciones, 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 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(trifluorometilsulfonil)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(trifluorometilsulfonil)imida ( $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ ) (TFSI), trifluorometanosulfonato ( $\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}^-$ ), y cationes seleccionados de imidazolio, sulfonio, pirrolidinio, amonio cuaternizado o fosfonio 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.

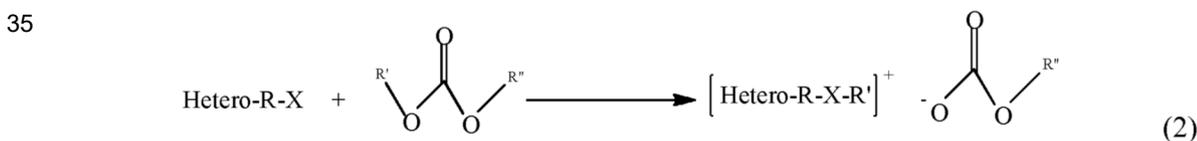
En la presente memoria se describe un procedimiento para preparar una sal de sulfato de un compuesto heteroatómico, y después convertir esa sal de sulfato en un líquido iónico compuesto por un catión del compuesto heteroatómico, y un anión. Una reacción preferida para producir una sal de sulfato de un compuesto heteroatómico se puede representar mediante la siguiente ecuación:



10 en la que Hetero-R-X es el compuesto heteroatómico descrito anteriormente; R, R' y R'' pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno, alquilo, incluyendo, pero sin limitación, alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, más preferiblemente un grupo metilo o etilo, con la condición de que Hetero-R-X no pueda formar una amina terciaria lineal o un grupo imidazol. La carga positiva en el catión Hetero-R-X-R' reside en X.

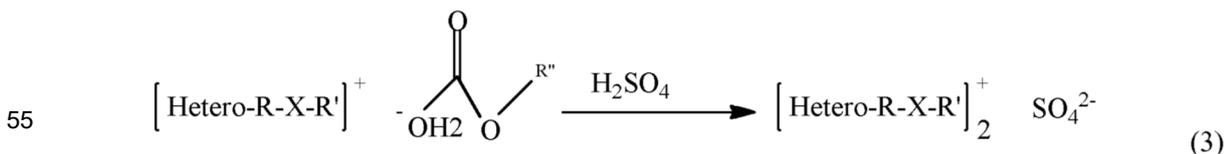
15 Una ruta de reacción preferida para producir una sal de sulfato de un compuesto heteroatómico comprende: hacer reaccionar un compuesto heteroatómico con un exceso de carbonato de dialquilo para producir una sal de carbonato de alquilo del compuesto heteroatómico, acidificar la sal de carbonato de alquilo en ácido sulfúrico para producir una sal de bisulfato del compuesto heteroatómico, neutralizar opcionalmente la sal de bisulfato para producir una sal de sulfato del compuesto heteroatómico, que después se puede usar para preparar el líquido iónico. El líquido iónico se puede preparar preferiblemente (a) haciendo reaccionar la sal bisulfato del compuesto heteroatómico con una sal metálica para producir un líquido iónico que comprende el catión del compuesto heteroatómico y el anión de la sal; o (b) por intercambio aniónico sobre una resina de intercambio aniónico para producir un líquido iónico compuesto por el catión del compuesto heteroatómico y el anión. Las ventajas de este proceso incluyen estar libre de haluros; hacer uso de carbonatos de dialquilo, que son potentes agentes alquilantes que pueden cuaternizar compuestos heteroatómicos que, por lo demás, son difíciles de cuaternizar; y producir lotes consistentes del líquido iónico resultante. En una realización, el carbonato de dialquilo se selecciona del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y carbonato de dipropilo. En otras realizaciones, el carbonato de dialquilo incluye diferentes grupos alquilo unidos al carbonato, tales como metil etil carbonato, metil propil carbonato y similares.

30 La reacción inicial puede incluir hacer reaccionar un compuesto heteroatómico con un exceso de carbonato de dialquilo para producir una sal de carbonato de alquilo del compuesto heteroatómico. La reacción se muestra en la siguiente ecuación:



40 en la que Hetero-R-X es el compuesto heteroatómico como se define anteriormente; R, R' y R'' pueden ser iguales o diferentes y pueden seleccionarse de hidrógeno, alquilo, incluyendo, pero sin limitación, alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, más preferiblemente un grupo metilo o etilo; y Hetero-R-X-R' es el catión heteroatómico resultante, con la condición de que Hetero-R-X no pueda formar una amina terciaria lineal o un grupo imidazol. La carga positiva en el catión Hetero-R-X-R' reside en X.

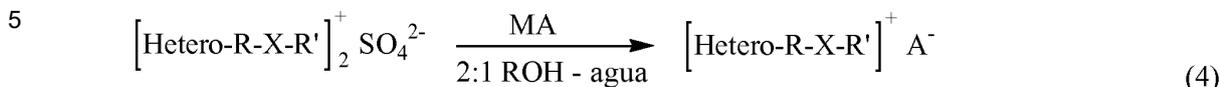
50 Una segunda reacción puede incluir acidificar la sal de carbonato de alquilo para producir una sal bisulfato del compuesto heteroatómico, como se muestra en la siguiente ecuación (3). El ácido sulfúrico es un ácido ventajoso, aunque se podrían usar otros ácidos que contienen azufre para producir la sal bisulfato del compuesto heteroatómico.



60 en la que Hetero-R-X es el compuesto heteroatómico como se describe anteriormente; R, R' y R'' pueden ser iguales o diferentes y pueden seleccionarse de hidrógeno, alquilo, incluyendo, pero sin limitación, alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, más preferiblemente un grupo metilo o etilo; y Hetero-R-X-R' es el catión heteroatómico resultante, con la condición de que Hetero-R-X no pueda formar una amina terciaria lineal o un grupo imidazol. La carga positiva en el catión Hetero-R-X-R' reside en X.

65 Un líquido iónico que comprende el catión heteroatómico formado en la reacción (3) y un anión, y un aditivo que se puede añadir a un electrolito, puede prepararse mediante reacción con una sal metálica, tal como una sal de

sodio para producir un líquido iónico que comprende el catión del compuesto heteroatómico y el anión de la sal metálica, o por intercambio aniónico sobre una resina de intercambio aniónico (SAX). La reacción con una sal metálica se muestra en la reacción (4) a continuación:



10 en la que Hetero-R-X es el compuesto heteroatómico como se describe anteriormente; R y R' pueden seleccionarse de hidrógeno, alquilo, incluyendo, pero sin limitación, alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, más preferiblemente un grupo metilo o etilo; Hetero-R-X-R' es el catión heteroatómico resultante, con la condición de que Hetero-R-X no pueda formar una amina terciaria lineal o un grupo imidazol; y MA es una sal de un anión deseado, en la que M es preferiblemente un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), y mucho más preferiblemente sodio, y A es un anión. La carga positiva en el catión Hetero-R-X-R' reside en X.

La reacción mostrada en la ecuación 4 se puede realizar en un disolvente tal como un alcohol, incluyendo etanol o "alcohol reactivo", que es aproximadamente el 90% de etanol, 5% de isopropanol y 5% de metanol, y se vende por Fisher Scientific. Otros disolventes viables incluyen metanol y tetrahidrofurano.

20 Un líquido iónico también puede prepararse mediante intercambio aniónico utilizando una resina de intercambio aniónico. En esta reacción, la sal de bisulfato se pasa sobre una resina de intercambio aniónico, preferiblemente una resina de intercambio aniónico fuerte (SAX). Cualquier base fuerte, resina de intercambio aniónico se puede usar en las realizaciones siempre que sea capaz de reemplazar el anión sulfato con el anión de elección, mucho más preferiblemente un ión hidróxido. Preferiblemente, la resina de intercambio aniónico es un polímero de poliestireno reticulado que comprende unidades de divinilbenceno (DVB) en una cantidad de aproximadamente el 2,5 a aproximadamente el 30% en peso, basándose en el peso de la resina. Las resinas de intercambio aniónico disponibles comercialmente adecuadas para su uso en las realizaciones incluyen aquellas disponibles comercialmente en Siemens (por ejemplo, A-674, A-284, A-244, A-464 y similares), Washington, DC; resinas aniónicas de malla de base fuerte reticuladas que tienen un 4% y un 8% de reticulación de DVB disponibles comercialmente en Eichrom, Lisle, IL; resinas de intercambio iónico Dowex®, disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company, Midland, MI; resinas de intercambio aniónico de base fuerte disponibles comercialmente en ResinTech, West Berlin, NJ (SBACR, SBG1, SBG2, SBMP1, y similares), y mezclas de las mismas.

35 La reacción de intercambio aniónico típicamente tiene lugar al pasar una solución que contiene la sal de bisulfato heteroatómica sobre la resina de intercambio aniónico a temperatura y presión ambiente, de modo que la sal de sulfato permanece en la resina y el anión de elección se "intercambia" y se asocia con el catión heteroatómico. Este complejo anión-heteroatómico se usa entonces por sí mismo como un líquido iónico, o se purifica o se deshidrata adicionalmente para proporcionar un líquido iónico adecuado para su uso en las realizaciones descritas en la presente memoria. El complejo anión-heteroatómico también se puede usar como aditivo para un electrolito en una celda electroquímica para suprimir el crecimiento áspero (dendrítico o esponjoso) durante la electrodeposición del metal en soluciones alcalinas, particularmente electrolitos altamente alcalinos característicos de las baterías alcalinas. Utilizando las directrices proporcionadas en la presente memoria, junto con el conocimiento de las resinas de intercambio aniónico, los expertos en la técnica podrán seleccionar una resina de intercambio aniónico adecuada y las condiciones de reacción de intercambio dependiendo del catión heteroatómico y el anión deseado.

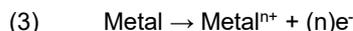
40 En la presente memoria se describe una celda a baja temperatura de metal-aire y procedimientos para fabricar una celda electroquímica que comprende un líquido iónico de acuerdo como se ha preparado anteriormente como el electrolito. En general, el procedimiento incluye: (1) preparar el líquido iónico como se describe en la presente memoria; (2) proporcionar un primer electrodo, preferiblemente un cátodo de aire; (3) proporcionar un segundo electrodo, preferiblemente un ánodo de metal en el que el segundo electrodo se coloca separado del primer electrodo, definiendo de este modo un espacio entre los mismos; y (4) posicionar el líquido iónico en el espacio por lo que el líquido iónico entra en contacto tanto con los primeros como con los segundos electrodos. Se puede hacer referencia a las solicitudes de patente de Estados Unidos número de serie 61/267.240 y 12/776.962 para obtener más detalles sobre la construcción y el funcionamiento de una celda de líquido iónico de baja temperatura de metal-aire.

50 También se describe en la presente memoria una celda electroquímica que comprende un electrodo para la oxidación; un electrodo para absorber y reducir oxígeno; un electrolito acuoso y un aditivo que incluye un catión del compuesto heteroatómico y un anión preparado de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. El electrolito y el aditivo están contenidos en un espacio entre el electrodo oxidante y el electrodo reductor para conducir iones para soportar las reacciones electroquímicas en los electrodos oxidantes y reductores.

65

En una realización, la celda electroquímica es una celda alcalina o una batería de metal-aire. 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:

5



El combustible metálico puede ser de cualquier tipo, y puede electrodeponerse, 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 la presente memoria, 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 realizaciones.

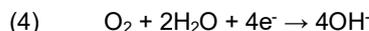
El electrodo de combustible puede tener cualquier construcción o configuración. Por ejemplo, el electrodo de combustible puede ser una estructura porosa con una red tridimensional de poros, un tamiz de malla, una pluralidad de tamices de malla aislados entre sí, o cualquier otro electrodo adecuado. El 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 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.

Se pueden encontrar detalles adicionales con respecto a los combustibles metálicos y los electrodos de combustible en las solicitudes de patente de Estados Unidos número 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.

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:

45



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.

50

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.

55

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:

60



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.

65

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

5



El matiz en este mecanismo es que el producto involucra especies de  $\text{O}^{2-}$  totalmente reducidas generadas por el poder reductor del metal alioivalente. En este ejemplo,  $\text{Mn}^{2+}$  termina en el estado  $\text{Mn}^{4+}$  a la derecha. Este mecanismo tiene la ventaja de un menor sobrepotencial debido al poder reductor del catión alioivalente. Además, se pueden usar metales alioivalentes para hacer celdas más eficientes. Sin embargo, el mecanismo mixto de dos electrones/cuatro 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 Teflón®. 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" (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 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. Esto no forma parte de la invención reivindicada. Como se ilustra y se describe a continuación, la celda electroquímica 10 incluye una pluralidad de electrodos que incluyen un primer electrodo 12 y un segundo electrodo 14. En otras realizaciones, el primer electrodo o el segundo electrodo de la celda electroquímica 10 pueden proporcionarse mediante configuraciones distintas de un solo electrodo. En la realización no limitante ilustrada en la Figura 1, el primer electrodo 12 es un cátodo, y más específicamente un cátodo de aire, y será denominado en lo sucesivo en la presente memoria como un electrodo de aire 12. El segundo electrodo 14 es un ánodo, y se denominará en lo sucesivo en la presente memoria como un electrodo de metal 14. En una realización, y como se describe a continuación, la celda electroquímica 10 puede generar electricidad en virtud de una semireacción 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 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 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 realización de trabajo a ninguna orientación particular. En otras realizaciones, 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 realizaciones alternativas, el RTIL no fluye. Es decir, no se incluye ningún mecanismo para el flujo forzado en la celda.

El RTIL puede contener 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.

En otras configuraciones, la electrólisis del agua durante la recarga y la autodescarga, los electrolitos acuosos pueden ser problemáticos para algunas 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 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 disposiciones incluyen líquidos iónicos preparados como se describe en la presente memoria, 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. Los expertos en la materia serán capaces de determinar la cantidad apropiada de agua para incluir en el RTIL, dependiendo de la configuración de las celdas en particular, y utilizando las directrices proporcionadas en la presente memoria.

Como se mencionó anteriormente, puede producirse una semirreacción de reducción en el electrodo de aire 12. En una realización, un oxidante 20 puede reducirse a través de la semireacción 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 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 realización, el electrodo de aire 12 puede ser poroso y el cuerpo poroso con un área superficial elevada puede comprender el material catalizador.

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.

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 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, 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. Como alternativa, 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. 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. 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.

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 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 realización, los subproductos de óxido metálico 28 pueden almacenarse en el electrodo de metal 14. Cuando el subproducto de óxido metálico 28 se almacena en el electrodo de metal 14, esta 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.

Opcionalmente, la fuente del oxidante es aire ambiente, y el oxidante 20 es oxígeno. El oxígeno como oxidante 20 puede reducirse en el electrodo de aire 12 para formar iones de oxígeno reducidos. El oxígeno puede suministrarse desde un sistema de recuperación de oxígeno desprendido utilizado en una celda electroquímica regenerativa. Otros ejemplos de celdas electroquímicas se muestran, por ejemplo, en la Solicitud de Patente de Estados Unidos 12/549.617, presentada el 28 de agosto de 2009.

Los electrolitos 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 número 61/267.240 y 12/776.962.

El complejo heteroiónico preparado utilizando cuaternización dialquímica se puede usar en una celda de metal-aire descrita anteriormente como un aditivo para usarse junto con un electrolito alcalino convencional. Esto es de acuerdo con la invención reivindicada. El complejo heteroiónico también se puede usar en una celda alcalina convencional como aditivo para el electrolito. En esta realización, no es necesario, aunque sea posible, que el compuesto heteroatómico excluya aminas terciarias lineales e imidazoles. Una celda alcalina típica de una realización preferente de la invención se ilustra en la Figura 2. Haciendo referencia a la Figura 2, la batería 10 incluye un cátodo 12, un ánodo 14, un separador opcional 16 y una carcasa cilíndrica 18. El separador 16 es opcional en ciertas realizaciones, y en otras realizaciones, no se usa ningún separador. La batería 10 también incluye el colector de corriente 20, el sello 22 y una tapa final de metal negativa 24, que sirve como terminal negativo para la batería. Un punto positivo 26, que da servicio al terminal positivo de la batería, está en el extremo opuesto de la batería del terminal negativo. Una solución electrolítica se dispersa a lo largo de la batería 10. La batería 10 puede ser una batería alcalina, por ejemplo, una batería AA, AAA, AAAA, C o D.

El cátodo 12 puede incluir uno o más materiales activos de cátodo, partículas de carbono y un aglutinante. El cátodo también puede incluir otros aditivos. Con el fin de minimizar la distorsión de la celda mientras se mantiene un buen rendimiento de la celda, la porosidad del cátodo debe estar entre aproximadamente el 22% y aproximadamente el 31%, preferiblemente entre aproximadamente el 25,5% y aproximadamente el 28,5%. Los ejemplos de materiales activos de cátodo incluyen dióxido de manganeso, oxihidróxido de níquel, disulfuro de hierro, óxido de plata u óxido de cobre.

Una solución de electrolito puede dispersarse por todo el cátodo 12, y el electrolito puede ser una solución acuosa de hidróxido alcalino, tal como hidróxido de potasio o hidróxido de sodio. El electrolito también puede comprender una solución acuosa de electrolito salino, tal como cloruro de cinc, cloruro de amonio, perclorato de magnesio, bromuro de magnesio o sus combinaciones.

El ánodo 14 puede estar formado por un material activo de ánodo, un agente gelificante y pequeñas cantidades de aditivos, tales como inhibidores de gasificación. Además, una porción de la solución de electrolito analizada anteriormente se puede dispersar por todo el ánodo. Los ejemplos del material activo del ánodo incluyen cinc. Preferiblemente, para compensar el aumento del material activo en el cátodo, el material activo del ánodo incluye cinc que tiene un tamaño de partícula fino, por ejemplo, un tamaño de partícula promedio de menos de 175 micrómetros. El uso de este tipo de cinc en celdas alcalinas se describe en la patente de Estados Unidos número 6.521.378. La carga de cinc también tiende a afectar el grado de distorsión de la celda, y las cargas más altas tienden a causar una mayor hinchazón del ánodo. Preferiblemente, la carga de cinc en la suspensión de cinc usada para fabricar el ánodo es de aproximadamente el 64% a aproximadamente el 69%, más preferiblemente de aproximadamente el 66% al 68%.

Los ejemplos de agentes gelificantes adecuados pueden incluir un ácido poliacrílico, un material de almidón injertado, una sal de un ácido poliacrílico, una carboximetilcelulosa, una sal de una carboximetilcelulosa (por ejemplo, carboximetilcelulosa sódica) o combinaciones de los mismos. El ánodo además puede incluir un inhibidor de gasificación que puede incluir un material inorgánico, tal como bismuto, estaño o indio. Como

alternativo, el inhibidor de gasificación puede incluir un compuesto orgánico, tal como un éster de fosfato, un tensioactivo iónico o un tensioactivo no iónico.

5 El separador 16 puede ser un separador de batería alcalina convencional. Preferiblemente, el material separador es delgado. Por ejemplo, para una batería AA, el separador puede tener un espesor en húmedo inferior a 0,30 mm, preferiblemente inferior a 0,20 mm y más preferiblemente inferior a 0,10 mm, y un espesor en seco inferior a 0,10 mm, preferiblemente inferior a 0,07 mm y más preferiblemente menos de 0,06 mm. El peso base del papel está generalmente en el intervalo de aproximadamente 20 a 80 g/m<sup>2</sup>. En algunas implementaciones preferentes, el papel tiene un peso base de 35 g/m<sup>2</sup> o inferior. En otras realizaciones, los separadores 16 y 42 pueden incluir una capa de celofán combinada con una capa de material no tejido. El separador también puede incluir una capa adicional de material no tejido.

15 En algunas implementaciones, el separador se envuelve en torno a un mandril para formar un tubo. En tales casos, generalmente se prefiere que el número de vueltas del separador sea un número entero o "número entero" (por ejemplo, 1, 2, 3, 4 ...), en lugar de un número fraccional (por ejemplo, 1,25). Cuando el número de vueltas es un número entero, la descarga de celdas en torno a la circunferencia de la celda tiende a ser más uniforme que si la cantidad de vueltas contiene una cantidad fraccional. Debido a las limitaciones prácticas en la fabricación, puede que no sea posible obtener vueltas exactamente integrales (número entero), sin embargo, es deseable que estén lo más cercanas posible a la integral, por ejemplo, de 0,8 a 1,2, de 1,8 a 2,2, de 2,8 a 3,2, etc. Los diseños de separadores de este tipo se denominarán en la presente memoria como "vueltas sustancialmente integrales".

25 La carcasa 18 puede ser una carcasa convencional comúnmente utilizada en baterías alcalinas primarias, por ejemplo, acero laminado en frío niquelado. El colector de corriente 20 puede estar fabricado de un metal adecuado, tal como latón. El sello 22 se puede hacer, por ejemplo, de una poliamida (Nylon).

30 Un problema que puede surgir con dichas celdas de electrolitos alcalinos es la formación de filamentos o dendritas durante el ciclo de carga/descarga. Por ejemplo, durante la carga de una celda electroquímica recargable, los cationes metálicos en el electrolito se reducen en el electrodo y se electrodepositan sobre el electrodo como el metal. Idealmente, el metal electrodepositado se coloca como una capa lisa sobre toda la superficie del electrodo, conservando de este modo la morfología de la superficie del electrodo de un ciclo de descarga-carga al siguiente. Sin embargo, en la práctica, el metal tiende a depositarse preferiblemente en ciertos sitios del electrodo. Como consecuencia, la morfología del depósito metálico es tal que la superficie del electrodo experimenta modificaciones que varían de una rugosidad moderada hasta la formación de un recubrimiento de filamentos o dendritas en toda la superficie. Después de varios ciclos, el electrodo puede cubrirse con una densa matriz de dendritas entretrejidas. Este tipo de deposición metálica no es deseable y también es peligroso en las celdas electroquímicas debido a que las dendritas metálicas a menudo son lo suficientemente pequeñas como para penetrar en los materiales microporosos que se usan convencionalmente para separar el ánodo del colector de corriente del cátodo. Como consecuencia, las dendritas pueden crecer a través del material separador y provocar un cortocircuito entre los electrodos, lo que da como resultado un fallo de la celda y una posible explosión. El crecimiento de dendritas alrededor de los bordes del material separador también puede tener lugar con resultados similares.

45 Los presentes inventores han descubierto que la adición de una pequeña cantidad del complejo heteroiónico descrito en la presente memoria al electrolito alcalino puede reducir significativamente la formación de dendritas. Un complejo heteroiónico preferido para su uso a este respecto es el hidróxido o metilcarbonato de 1-metil-4-aza-1-azoniabicyclo[2,2,2]octano. El complejo heteroiónico es eficaz para suprimir el crecimiento áspero (dendrítico o esponjoso) durante la electrodeposición de Zn en soluciones alcalinas, particularmente para electrolitos altamente alcalinos característicos de las baterías alcalinas.

50 Utilizado solo, se cree que el complejo heteroiónico tiene un efecto de nivelación y refinamiento de grano, suavizando las características de micro-rugosidad en el sustrato subyacente. Si bien no se pretende quedar ligado por ninguna teoría operativa particular, se cree que el beneficio puede atribuirse a la adsorción de las especies catiónicas y una disminución concomitante en la cinética de la reacción de transferencia de electrones interfacial para la reducción de Zn. La nivelación puede deberse a la adsorción preferencial del complejo heteroiónico en pequeñas protuberancias, inhibiendo de este modo la reducción de Zn allí, mientras que el refinamiento del grano puede deberse a la adsorción preferencial en sitios de baja energía sobre el sustrato. El uso del aditivo del complejo heteroiónico suprime el crecimiento rugoso a "espesores" (típicos) de Zn del orden de 0,05-0,1 Ah/cm<sup>2</sup>. En combinación con otros aditivos que mejoran la morfología (por ejemplo, In<sup>3+</sup>), se pueden galvanizar películas mucho más gruesas y compactas (hasta 0,6 Ah/cm<sup>2</sup>).

65 En una realización, el electrolito es hidróxido de potasio, y el aditivo es metilcarbonato de 1-metil-4-aza-1-azoniabicyclo[2,2,2]octano, donde el aditivo se usa en una cantidad suficiente para reducir la formación de dendritas sobre un electrodo. En una realización, el aditivo del complejo heteroiónico está presente en una cantidad inferior a aproximadamente 200 mM, o inferior a aproximadamente 100 mM, o inferior a

aproximadamente 50 mM. En otra realización, el complejo heteroiónico está presente en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 mM, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 35 mM, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 30 mM. Se ha encontrado que estas concentraciones de complejo heteroiónico son eficaces en la producción de morfologías compactas y uniformes para placas de Zn a partir de soluciones altamente alcalinas (es decir, KOH 6-9 M).

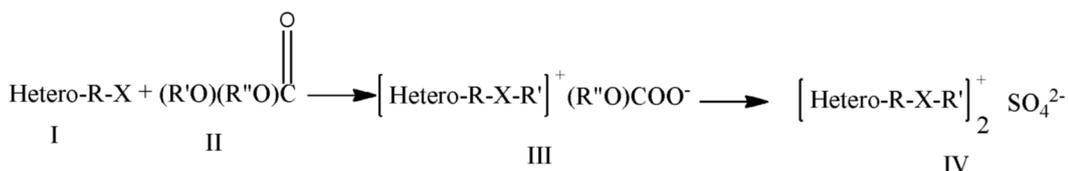
La presencia del complejo heteroiónico es eficaz a temperaturas de aproximadamente 5 a aproximadamente 65°C, o de aproximadamente 7 a aproximadamente 50°C, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 35°C, y hasta densidades de corriente de 100 mA/cm<sup>2</sup>. En una realización, la densidad de corriente puede ser de aproximadamente 50 mA/cm<sup>2</sup>.

El complejo heteroiónico aumenta el sobrepotencial de activación para la reducción de Zn a densidades de corriente muy bajas. El aditivo del complejo heteroiónico también tiene una excelente estabilidad química, incluso en soluciones alcalinas altamente concentradas (es decir, debido a la eliminación de Hoffmann, la sustitución). Las pruebas con electrolitos de larga duración sugieren tasas de descomposición extremadamente bajas (basadas en el rendimiento de la celda durante más de 1500 horas). La estabilidad electroquímica en un amplio rango de potencial (-1,6 a IV frente a Hg/HgO) también se puede lograr de acuerdo con las realizaciones. Además, la morfología aún es compacta después de un ciclo prolongado de reducción/oxidación de Zn. Estas pruebas de ciclado muestran que la gran mayoría del aditivo del complejo heteroiónico incorporado en la película se recupera tras la posterior eliminación de la película.

Se describirán diversas realizaciones con referencia a los siguientes ejemplos.

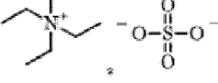
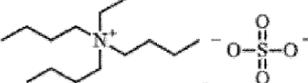
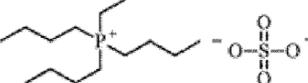
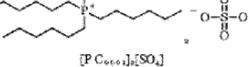
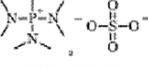
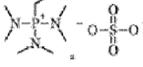
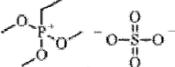
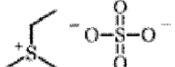
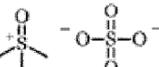
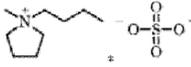
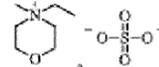
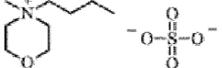
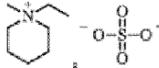
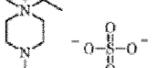
### Ejemplos

La siguiente secuencia de reacción se puede realizar para producir una diversidad de sales de sulfato heteroatómico, que después se pueden convertir en líquidos iónicos utilizando las técnicas descritas anteriormente. En la siguiente secuencia de reacción, Hetero, R, X, R' y R'' pueden ser como se describe anteriormente para producir las sales de sulfato heteroatómico que se muestran en la tabla a continuación.

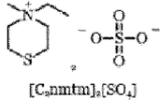
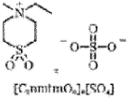
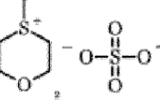
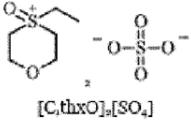
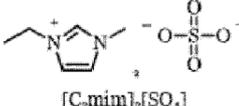
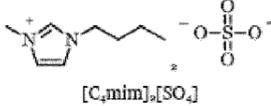
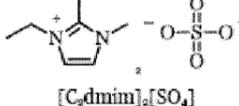
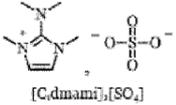
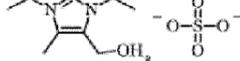
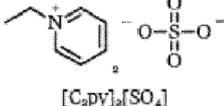
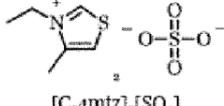
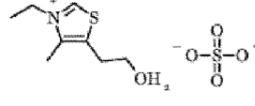
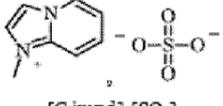
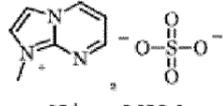


Los siguientes compuestos de fórmula IV pueden prepararse usando esta secuencia de reacción.

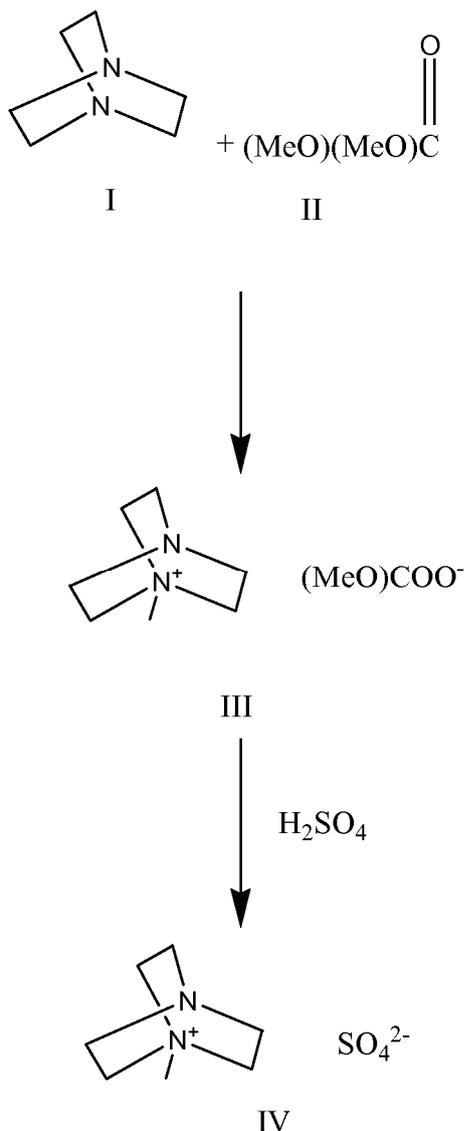
Tabla 1

Compuestos de Fórmula IV		
<p>sulfato de trietilmetilamonio</p>  <p><math>[N C_{2+2+2}]_3[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de tributiletilamonio</p>  <p><math>[N C_{4+4+2}]_3[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de tributiletilfosfonio</p>  <p><math>[P C_{4+4+2}]_3[SO_4]</math></p>
<p>sulfato de trihexilmetilfosfonio</p>  <p><math>[P C_{6+6+6}]_3[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de tris(dimetilamino)metilfosfonio</p>  <p><math>[C_2hmp]_3[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de tris(dimetilamino)etilfosfonio</p>  <p><math>[C_2hmp]_3[SO_4]</math></p>
<p>sulfato de etiltrimetoxifosfonio</p>  <p><math>[P(ET)(OMe)_3]_3[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de etiltrimetilsulfonio</p>  <p><math>[C_2dms]_3[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de trimetilsulfoxonio</p>  <p><math>[C_3dmsO]_3[SO_4]</math></p>
<p>sulfato de N-etil-N-metilpirrolidinio</p>  <p><math>[C_4mpy]_3[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de N-butil-N-metilpirrolidinio</p>  <p><math>[C_4mpy]_3[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de N-etil-N-metilmorfolinio</p>  <p><math>[C_5nmm]_3[SO_4]</math></p>
<p>sulfato de N-butil-N-metilmorfolinio</p>  <p><math>[C_5nmm]_3[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de N-etil-N-metilpiperidinio</p>  <p><math>[C_5mpp]_3[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de N-etil-N,N'-dimetilpiperazinio</p>  <p><math>[C_5dmpz]_3[SO_4]</math></p>

(continuación)

Compuestos de Fórmula IV		
<p>sulfato de <i>N</i>-etil-<i>N</i>-metiltiomorfolinio</p>  <p><math>[C_{10}nmtn]_2[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de 4,4-dioóxido de <i>N</i>-etil-<i>N</i>-metiltiomorfolinio</p>  <p><math>[C_{10}nmtnO_2]_2[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de <i>S</i>-etil-1,4-tioxanio</p>  <p><math>[C_8thx]_2[SO_4]</math></p>
<p>sulfato de 1-óxido de <i>S</i>-etil-1,4-tioxanio</p>  <p><math>[C_8thxO]_2[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de 1-etil-3-metilimidazolio</p>  <p><math>[C_8mim]_2[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de 1-butil-3-metilimidazolio</p>  <p><math>[C_9mim]_2[SO_4]</math></p>
<p>1-ethyl-2,3-dimetilimidazolium sulfate</p>  <p><math>[C_9dmim]_2[SO_4]</math></p>	<p>1,3-dimetil-2-dimetilaminoimidazolium sulfate</p>  <p><math>[C_8dmami]_2[SO_4]</math></p>	<p>1,3-diethyl-5-metil-4-imidazoliummethanol sulfate</p>  <p><math>[C_9dmim]_2[SO_4]</math></p>
<p>sulfato de <i>N</i>-etilpiridinio</p>  <p><math>[C_8py]_2[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de 3-etil-4-metil-tiazolio</p>  <p><math>[C_84mtz]_2[SO_4]</math></p>	<p>sulfato de 3-etil-4-metil-5-tiazoliometanol</p>  <p><math>[C_94mtz]_2[SO_4]</math></p>
<p>metilsulfato de 3-metilimidazo[1,2-a]piridinio</p>  <p><math>[C_8impd]_2[SO_4]</math></p>	<p>metilsulfato de 3-metilimidazo[1,2-a]pirimidinio</p>  <p><math>[C_8impm]_2[SO_4]</math></p>	

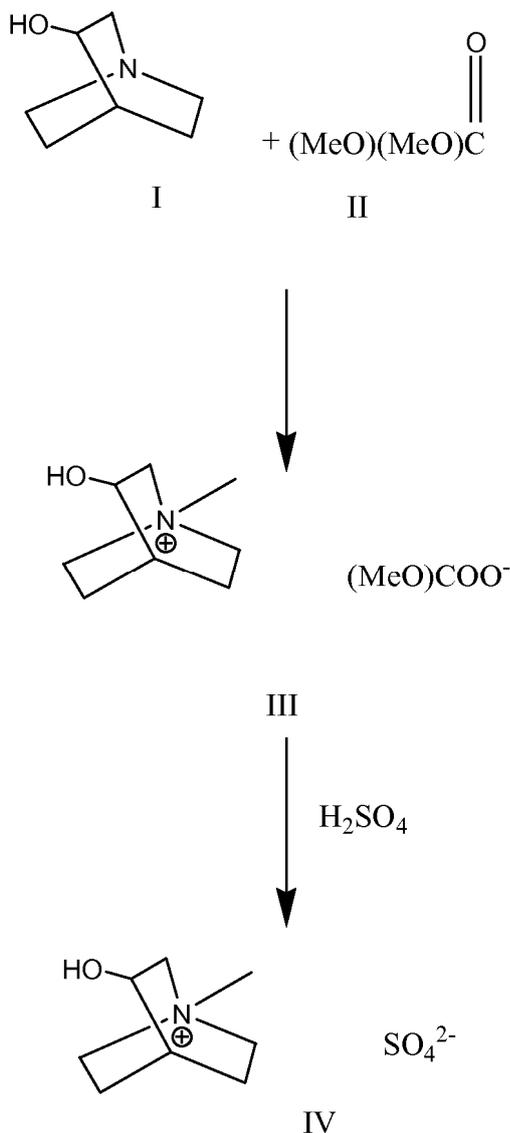
Pueden prepararse metilcarbonato de metildabconio y el sulfato de metildabconio como se muestra en la secuencia de reacción siguiente:



En un procedimiento ejemplar, se añadió DABCO (10,024 g u 89,4 mmol) a carbonato de dimetilo (60 ml o 712,2 mmol) disponible en Sigma-Aldrich, St. Louis, MO y se mezcló con un agitador magnético en una placa de agitación caliente. Esta mezcla se calentó a 80 °C o a reflujo vigoroso durante 3 horas. El volumen de reacción se enfrió a temperatura ambiente mientras se agitó durante una noche. El precipitado de metilcarbonato de metildabconio de color blanco se formó y posteriormente se filtró y se lavó con dimetilcarbonato recién preparado. El precipitado húmedo tenía una masa de 19,689 g (>100% de rendimiento). En aún otro procedimiento ejemplar, se disolvió DABCO (714,6 g o 6,37 moles) en una mezcla de metanol (150 ml) y carbonato de dimetilo (850 ml o 1,01 moles) por agitación superior en un reactor con camisa. La reacción se calentó a 75-85°C durante 5 horas. El producto metilcarbonato de metildabconio se precipitó mediante la adición de metiletilcetona (MEK) (1750 ml) y acetona (1750 ml). Después, el reactor se enfrió a -6°C y se mantuvo durante una noche. El precipitado se filtró, se lavó con acetona y después se secó en un horno de vacío. El metilcarbonato de metildabconio se recuperó con una masa de 1055,4 g (5,22 mmol o un rendimiento del 81,9%). Después, el metilcarbonato de metildabconio se acidifica con ácido sulfúrico para producir sulfato de metildabconio.

Después, la sal de metilcarbonato de metildabconio puede convertirse en un líquido iónico haciendo reaccionar la sal de sulfato producida anteriormente con una sal de un ión deseado para producir un líquido iónico que comprende el catión del compuesto heteroatómico y el anión deseado.

De manera similar a la anterior, pueden prepararse metilcarbonato de metil-3-quinuclidinolio y sulfato de metil-3-quinuclidinolio como se muestra en las siguientes secuencias de reacción:



En un procedimiento ejemplar, se disolvió 3-quinuclidinol (10,0056 g o 78,7 mmol) en una mezcla de metanol (2 ml) y carbonato de dimetilo (12 ml o 142,5 mmol) con agitación sobre una placa caliente/de agitación. La reacción se calentó a 75-85°C durante 5 horas. La reacción se dejó enfriar a 60°C y luego el producto se precipitó mediante la adición de metiletilcetona (MEK) (25 ml) y acetona (25 ml). El precipitado de metilcarbonato de metil-3-quinuclidinolio se filtró y se lavó con acetona y luego se secó en un horno de vacío. El polvo de metilcarbonato de metil-3-quinuclidinolio seco se recuperó con una masa de 15,542 g (71,3 mmol o el 90,6% de rendimiento). De manera similar, las sales de quinuclidinio se sintetizan a partir de quinuclidina.

En otra realización del procedimiento, las sales de metilcarbonato anteriores se han procesado adicionalmente para producir la sal de hidróxido correspondiente mediante intercambio iónico. En un procedimiento ejemplar, se disolvió metilcarbonato de dabconio en 413 g o 413 ml de agua. Se añadió ácido sulfúrico 1,78 M para alcanzar un pH final de 5,5. La solución resultante se pasó sobre una columna de resina IONAC NA-38 (391,6 g) en forma de hidróxido. El producto final fueron 940 ml de una solución 0,80 M de hidróxido de dabconio que tiene 0,752 moles de producto o un rendimiento de entrada del 74,6%.

Las realizaciones anteriores se han proporcionado únicamente para ilustrar el ejemplo de la presente invención y no deben considerarse limitantes.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una celda electroquímica que comprende una carcasa de celda, un ánodo, un cátodo y un medio iónicamente conductor que comprende un electrolito alcalino acuoso, comprendiendo además el electrolito un aditivo complejo heteroiónico que comprende un catión de compuesto heteroatómico y un anión, en la que (a) el catión de compuesto heteroatómico es metil-3-quinuclidinolio, y el anión es hidróxido o carbonato de metilo o (b) el catión de compuesto heteroatómico es 1-metil-4-aza-azoniabicyclo[2,2,2]octano, y el anión es hidróxido o carbonato de alquilo
- 10 2. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en la que la celda es una batería de metal-aire y el ánodo comprende un combustible metálico electrodepositado para oxidación durante la descarga y reducción durante la carga.
- 15 3. La celda electroquímica de la reivindicación 2, en la que el combustible metálico comprende cinc.
4. La celda electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el catión de compuesto heteroatómico es metil-3-quinuclidinolio, y el anión es hidróxido o carbonato de metilo.
- 20 5. La celda electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el catión de compuesto heteroatómico es 1-metil-4-aza-azoniabicyclo[2,2,2]octano, y el anión es hidróxido o carbonato de alquilo.
6. La celda electroquímica de la reivindicación 5, en la que el anión es carbonato de metilo.
- 25 7. La celda electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la solución electrolítica alcalina comprende hidróxido de potasio.
8. La celda electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aditivo complejo heteroiónico está presente en una cantidad inferior a 200 mM.
- 30 9. La celda electroquímica de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la carcasa de la celda es cilíndrica y la celda incluye un separador opcional.

35

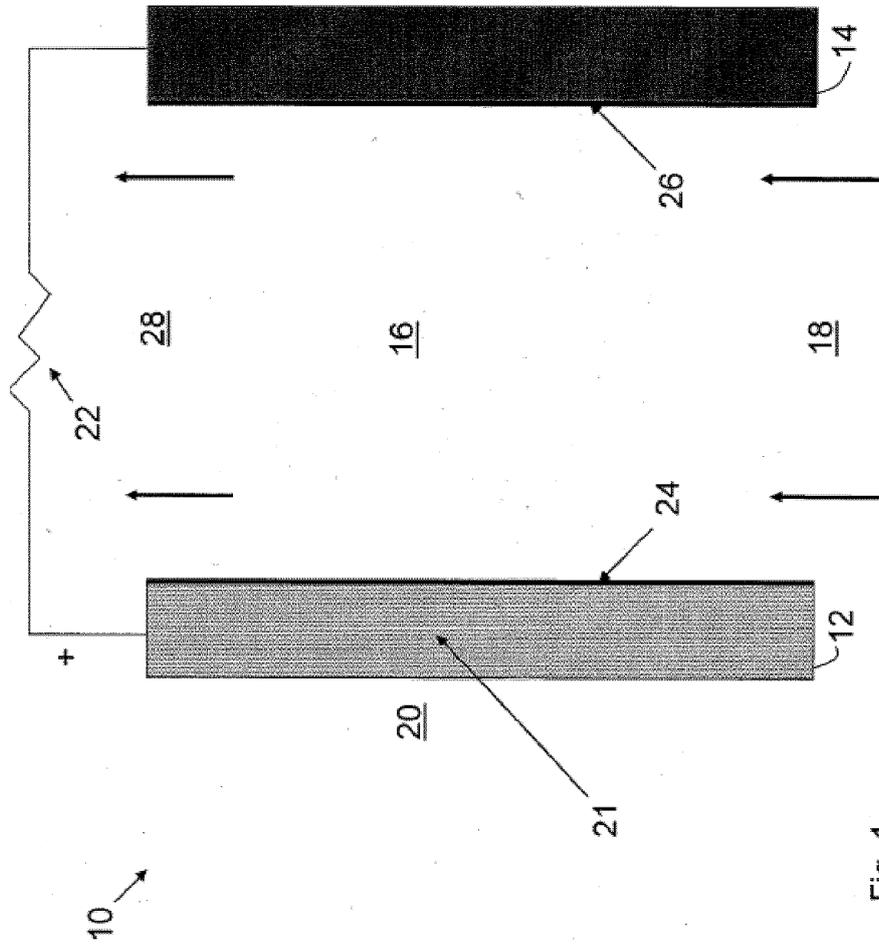


Fig. 1

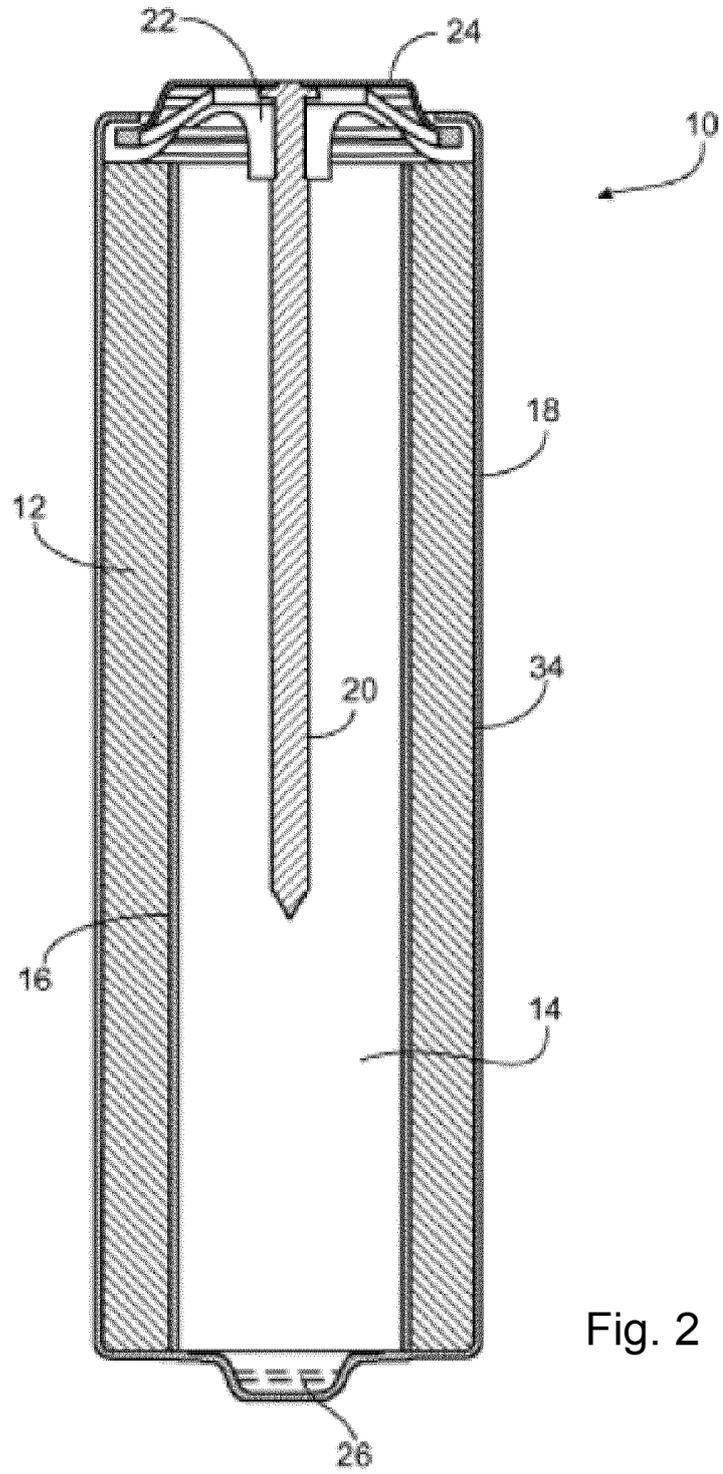


Fig. 2