

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 132**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2020** **E 20150380 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.12.2021** **EP 3799184**

54 Título: **Un electrolito y una batería con dicho electrolito**

30 Prioridad:

24.09.2019 US 201962904828 P

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

07.04.2022

73 Titular/es:

**HIGH TECH BATTERY INC. (100.0%)
No. 55, Weiwang Street, Shulin District
New Taipei City 238, TW**

72 Inventor/es:

WANG, KUEI YUNG

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 905 132 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

Un electrolito y una batería con dicho electrolito

- 5 La presente invención se refiere a un electrolito para una batería recargable, por ejemplo particularmente, pero no exclusivamente, para una batería de iones de litio.

Antecedentes de la invención

- 10 La batería de iones de litio tiene una amplia aplicación en diversos campos de la tecnología. Cada vez es más difícil mejorar el rendimiento de la batería, lo que implica un buen equilibrio entre varios aspectos. Las reacciones secundarias aparecen cuando se usa una nueva combinación, por ejemplo, una reacción redox repentina en un intervalo específico pero amplio de potencial aplicado. Además de los costos de fabricación, dos preocupaciones principales son el ciclo de vida y la estabilidad de la batería. Es obvio que la seguridad es lo primero y más importante.

- 15 Recurrentemente, la inflamabilidad y la explosión de las baterías de iones de litio ocupan los titulares de los periódicos y causan preocupación. El problema suele atribuirse a una mala combinación de electrodo y electrolito.

- 20 Una solución para mejorar la estabilidad sería utilizar fosfato de hierro y litio (LFP) como material para el electrodo positivo. Las preocupaciones por el costo y la contaminación son mínimas. La estructura especial de olivino del LFP contribuye significativamente al bajo riesgo de inflamabilidad y explosión debido al manejo inadecuado de la batería, tal como sobrecarga, sobredescarga y/o cortocircuito.

- 25 Es habitual usar un disolvente orgánico no acuoso en el electrolito de una batería de iones de litio. Es más frecuente una mezcla de dos o más electrolitos a base de carbonato. Los disolventes orgánicos comúnmente utilizados incluyen carbonato de etileno (EC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de propileno (PC) o carbonato de dimetilo (DMC). También es habitual la incorporación de antiguos agentes formadores de película. Los agentes formadores de película comunes incluyen carbonato de vinilo (VC) y carbonato de fluoroetileno (FEC).

- 30 Todos estos disolventes orgánicos y agentes formadores de película tienen una volatilidad e inflamabilidad relativamente altas. Es más probable que contribuyan a una explosión en caso de manipulación incorrecta de una batería.

- 35 El uso de líquidos iónicos en el electrolito de la batería de iones de litio se está explorando ampliamente debido a su baja volatilidad y propiedades de baja combustión. Permanece como sal fundida que presenta un estado líquido por debajo de los 100 grados centígrados y alrededor de la temperatura ambiente. Como tales, se denominan líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL) o sales fundidas a temperatura ambiente.

- 40 El 1-alquil-3-metilimidazolio es el más investigado. Se toma como ejemplo el tetrafluoroborato de 1-alquil-3-metilimidazolio, en el que la cadena de alquilo tiene un número de carbonos de 1 a 18. En general, el punto de fusión debería aumentar sustancialmente a medida que aumenta el número de cadenas de carbono. Sin embargo, este puede no ser siempre el caso. El punto de fusión de un líquido iónico con el catión 1-alquil-3-metilimidazolio se ve sustancialmente afectado por el anión. Hay muchas incertidumbres.

- 45 Resumiendo, el punto de fusión del líquido iónico depende de múltiples factores, incluido el número de carbonos en el catión y el anión. Por ejemplo, el 1-etil-3-metilimidazolio Cl tiene un punto de fusión de 87 °C, el 1-etil-3-metilimidazolio PF₆ tiene un punto de fusión de 62 °C, el 1-etil-3-metilimidazolio BF₄ tiene un punto de fusión de 15 grados, el 1-etil-3-metilimidazolio AlCl₄ tiene un punto de fusión de 7 grados, y el 1-etil-3-metilimidazolio TFSI tiene un punto de fusión de -3 grados.

- 50 Otro problema sería el tamaño del grupo molecular del líquido iónico. Existe una tendencia general de que cuanto mayor sea el grupo molecular, mayor será la viscosidad y menor la conductividad. La adición de electrolitos de carbonato para superar el problema inherente al líquido iónico trae de vuelta las preocupaciones antes mencionadas sobre volatilidad, combustión y posible explosión.

- 55 La invención busca inhibir o al menos mitigar tales deficiencias proporcionando un electrolito estable útil en baterías para múltiples campos.

Sumario de la invención

- 60 De acuerdo con la invención, se proporciona un electrolito para una batería de iones de litio que comprende una sal de litio y un disolvente orgánico no acuoso que incluye un disolvente a base de carbonato, un retardante de la llama, un formador de película y un medio estabilizador, en donde el retardante de la llama comprende PYR_{1R}PF₆ (sal hexafluorofosfato de N-Metil-N-alquilpirrolidinio) en la cantidad de 1 a 15 % en peso del electrolito. En PYR_{1R}PF₆, PYR representa pirrolidinio, el subíndice 1 indica el grupo metilo y el subíndice R indica el número de átomos de carbono en las cadenas laterales de alquilo, en el cual R se selecciona de uno cualquiera de 2 a 10. Más preferentemente, el
- 65

PYR_{1R}PF₆ tiene un punto de fusión superior a 200 °C. Es preferible que R sea 2, 5 o 6. El medio estabilizador incluye el primer y segundo estabilizadores que son diferentes entre sí. El primer estabilizador comprende un líquido iónico con catión PYR_{1R}⁺ y un anión a base de boro diferente a BF₄⁻. Preferentemente, R es 2, 3, 4, 5 o 6. Es preferible que el anión a base de boro se seleccione de un grupo que consiste en bis(oxalato)borato (BOB⁻), difluoro(oxalato)borato (ODFB⁻) y bis(mandelato)borato (BMB⁻). El segundo estabilizador comprende un líquido iónico con catión PYR_{1R}⁺ y/o con un anión seleccionado de un grupo que consiste en TFSI⁻ y FSI⁻. Ventajosamente, el segundo estabilizador comprende un líquido iónico con catión PYR_{1R}⁺. Más ventajosamente, R es 3 o 4. Preferentemente, el segundo estabilizador comprende un líquido iónico con un anión seleccionado de un grupo que consiste en TFSI⁻ y FSI⁻.

Más preferentemente, la cantidad del primer estabilizador está entre 0 y 5 % en peso del electrolito. Es preferible que la cantidad del segundo estabilizador esté entre 0 y 10 % en peso del electrolito. Más preferentemente, comprende un tercer estabilizador, seleccionado de un grupo que consiste en etoxi(pentafluoro)ciclotrifosfaceno (PFPN), etilhexil difenil fosfato (EHDP), hexafenoxiciclotrifosfaceno (HPCP) y 10-(2,5-dihidroxifenil)-10-hidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-oxidación (DOPO-HQ). Preferentemente, la cantidad de PFPN está entre 0,5 y 10 % en peso del electrolito.

Más preferentemente, la cantidad de EHDP está entre 0,5 y 5 % en peso del electrolito. Es preferible que la cantidad de HPCP esté entre 0,5 y 5 % en peso del electrolito. Preferentemente, la cantidad de DOPO-HQ es menor o igual a 1,5 % en peso del electrolito. Más preferentemente, la cantidad de PFPN es de 0,5 a 2,9 % en peso del electrolito. Aún más preferentemente, el disolvente orgánico no acuoso comprende disolventes orgánicos a base de carbonato. En una realización preferida, los disolventes orgánicos a base de carbonato se seleccionan de un grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC) y una mezcla de los mismos. Preferentemente, el formador de película se selecciona de un grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC) y carbonato de fluoroetileno (FEC). Más preferentemente, la sal de litio comprende hexafluorofosfato de litio (LiPF₆).

En otro aspecto de la invención, se proporciona un electrolito para una batería de iones de litio que comprende: una sal de litio, un disolvente orgánico no acuoso que incluye un disolvente a base de carbonato, un retardante de la llama, un formador de película y un medio estabilizador, en donde el retardante de la llama comprende PYR_{1R}PF₆ (sal hexafluorofosfato de N-Metil-N-alquilpirrolidinio), el medio estabilizador incluye un primer, segundo y tercero estabilizadores, que son diferentes entre sí y en donde la sal de litio comprende LiPF₆; el disolvente orgánico a base de carbonato se selecciona de un grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC) y una mezcla de los mismos; el formador de película se selecciona de un grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC) y carbonato de fluoroetileno (FEC); en donde en PYR_{1R}PF₆, PYR representa pirrolidinio, el subíndice 1 indica el grupo metilo y el subíndice R indica el número de átomos de carbono en las cadenas laterales de alquilo, en el cual R se selecciona de uno cualquiera de 2 a 10; el primer estabilizador se selecciona de un grupo que consiste en bis(oxalato)borato (BOB⁻), difluoro(oxalato)borato (ODFB⁻) y bis(mandelato)borato (BMB⁻); el segundo estabilizador comprende un líquido iónico con un anión seleccionado de un grupo que consiste en TFSI⁻ y FSI⁻; y el tercer estabilizador se selecciona de un grupo que consiste en etoxi(pentafluoro)ciclotrifosfaceno (PFPN), etilhexil difenil fosfato (EHDP), hexafenoxiciclotrifosfaceno (HPCP) y 10-(2,5-dihidroxifenil)-10-hidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-oxidación (DOPO-HQ). Más preferentemente, el retardante de la llama es PYR₁₆PF₆; el primer estabilizador es PYR₁₄BOB; el segundo estabilizador es PYR₁₄TFSI en una proporción de 1:0,5:1 % en peso. Es preferible que el retardante de la llama sea PYR₁₆PF₆; el primer estabilizador es PYR₁₄ODFB; el segundo estabilizador es PYR₁₃TFSI en una proporción de 1:0,5:1 % en peso. Preferentemente, el retardante de la llama es PYR₁₆PF₆; el primer estabilizador es PYR₁₄ODFB; el segundo estabilizador es PYR₁₃TFSI en una proporción de 10:1:4 % en peso. Aún más preferentemente, el disolvente orgánico a base de carbonato comprende EC, DMC y DEC a 1:1:1 % en volumen y el formador de película comprende 3,5 % en peso de VC.

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona una batería que comprende: un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador, y un electrolito como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30. Preferentemente, el electrodo positivo comprende LiFePO₄. Más preferentemente, el electrodo negativo está formado por un material seleccionado de un grupo que consiste en carbono y carbono/silicio (SiC). Aún más preferentemente, el separador es una película compuesta formada por un material seleccionado de un grupo que consiste en polipropileno (PP), polietileno (PE), cerámica, fibra de vidrio y una combinación de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describirá ahora más particularmente, a modo de ejemplo solamente, haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La figura 1 es una tabla que muestra la síntesis de PYR₁₂Br, PYR₁₃Br, PYR₁₄Br, PYR₁₅Br, PYR₁₆Br, PYR₁₇Br, PYR₁₈Br, PYR₁₉Br, PYR₁₁₀Br;

La figura 2 es un gráfico de barras que muestra el tiempo de autoextinción en segundos por gramo y el punto de fusión en grados Celsius de PYR₁₂PF₆, PYR₁₃PF₆, PYR₁₄PF₆, PYR₁₅PF₆, PYR₁₆PF₆, PYR₁₇PF₆, PYR₁₈PF₆,

PYR₁₉PF₆ y PYR₁₁₀PF₆;

- 5 La figura 3 es una tabla que muestra los resultados de la prueba de reacción secundaria de PYR₁₂PF₆, PYR₁₃PF₆, PYR₁₄PF₆, PYR₁₅PF₆, PYR₁₆PF₆, PYR₁₇PF₆, PYR₁₈PF₆, PYR₁₉PF₆ y PYR₁₁₀PF₆ como el retardante de la llama en el líquido iónico (IL) al 5 % en peso, 10 % en peso, 15 % en peso y 20 % en peso con electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) al 95 % en peso, 90 % en peso, 85 % en peso y 80 % en peso;
- 10 La figura 4 es un gráfico de líneas de voltamperometría cíclica que muestra la reacción secundaria medible de 0,5 V a 1,0 V de la batería con electrolito que comprende 90 % en peso de LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) y 10 % en peso de PYR₁₆PF₆;
- 15 La figura 5 es un gráfico de líneas de voltamperometría cíclica que muestra la reacción secundaria medible de 0,5 V a 1,0 V de la batería con electrolito que comprende 85 % en peso de LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) y 15 % en peso de PYR₁₆PF₆;
- 20 La figura 6 es un gráfico de líneas de voltamperometría cíclica que muestra la reacción secundaria medible de 0,4V a 1,0 V de la batería con electrolito que comprende 70 % en peso de LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) y 30 % en peso de PYR₁₆PF₆;
- 25 La figura 7 es una tabla que muestra el ciclo de vida de carga y descarga de 0,2C C de los electrodos Negativo A y Negativo B de una batería con electrolito que comprende LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) solo o con PYR₁₂PF₆, PYR₁₃PF₆, PYR₁₄PF₆, PYR₁₅PF₆, PYR₁₆PF₆, PYR₁₇PF₆, PYR₁₈PF₆, PYR₁₉PF₆ y/o PYR₁₁₀PF₆ en varias proporciones;
- 30 La figura 8 es una tabla que muestra el ciclo de vida de carga y descarga de 0,2C de los electrodos Negativo A y Negativo B de una batería con electrolito que comprende LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) solo o con PYR₁₂PF₆, PYR₁₅PF₆, PYR₁₆PF₆, y la adición de un primer estabilizador PYR₁₄BOB, PYR₁₄ODFB o PYR₁₄BMB en varias proporciones;
- 35 La figura 9 es una tabla que muestra el ciclo de vida de carga y descarga de 0,2C de una batería con un electrodo Negativo A en un electrolito que comprende LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) solo o con PYR₁₅PF₆, y la adición de un primer estabilizador PYR₁₄BOB o PYR₁₄ODFB y un segundo estabilizador PYR₁₄TFSI o PYR₁₄FSI en varias proporciones y un electrodo Negativo B en un electrolito comprende LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de fluoroetileno (FEC) solo o con PYR₁₅PF₆, y la adición de un primer estabilizador PYR₁₄BOB o PYR₁₄ODFB y un segundo estabilizador PYR₁₄TFSI o PYR₁₄FSI en varias proporciones;
- 40 La figura 10 es una tabla que muestra el ciclo de vida de carga y descarga de 0,2C de una batería con un electrodo Negativo A en un electrolito que comprende LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) (OE) solo o con PYR₁₆PF₆, PYR₁₄BOB, PYR₁₄TFSI en la proporción de (10:1:4 % en peso) (IL) o un electrolito que comprende OE, IL y un tercer estabilizador etoxi(pentafluoro) ciclotrifosfaceno (PFPN), etilhexil difenil fosfato (EHDP), hexafluorociclotrifosfaceno (HPCP) o 10-(2,5-dihidroxifenil)-10-hidro- 9-oxa-10-fosfafenantreno-10-oxidación (DOPO-HQ) en diversas cantidades;
- 45 La figura 11 es una tabla que muestra el resultado de la prueba de reacción secundaria con electrolito que comprende LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) (OE) solo o con retardante de la llama y un primer estabilizador, u OE con retardante de la llama y un segundo estabilizador u OE con retardante de la llama, primer y segundo estabilizador;
- 50 La figura 12 es un gráfico de líneas de voltamperometría cíclica a 0-2,5 V a 1,0 mV/s que no muestra ninguna reacción secundaria medible en la batería con electrolito que comprende 100 % en peso de LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC);
- 55 La figura 13 es un gráfico de líneas de voltamperometría cíclica que muestra una reacción secundaria medible a 0,5-1,0 V en la batería con electrolito que comprende 85 % en peso de LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno

(EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), 10 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ y 5 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{BF}_4$;

5 La figura 14 es un gráfico de líneas de voltamperometría cíclica que no muestra ninguna reacción secundaria medible en la batería con electrolito que comprende 80 % en peso de LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), 15 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ y 5 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$;

10 La figura 15 es un gráfico de líneas de voltamperometría cíclica que no muestra ninguna reacción secundaria medible en la batería con electrolito que comprende 80 % en peso de LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), 15 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ y 5 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$;

15 La figura 16 es un gráfico de líneas de voltamperometría cíclica que muestra una reacción secundaria medible a 0,4-1,0 V en la batería con electrolito que comprende 85 % en peso de LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), 10 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ y 5 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$;

20 La figura 17 es un gráfico de líneas de voltamperometría cíclica que muestra una reacción secundaria medible a 0,5-1,0 V en la batería con electrolito que comprende 85 % en peso de LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), 10 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ y 5 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$;

25 La figura 18 es un gráfico de líneas de voltamperometría cíclica que no muestra ninguna reacción secundaria medible en la batería con electrolito que comprende 80 % en peso de LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), 14 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, 1 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ y 5 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$;

30 La figura 19 es un gráfico de líneas de voltamperometría cíclica que no muestra ninguna reacción secundaria medible en la batería con electrolito que comprende 80 % en peso de LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), 9 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, 1 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ y 10 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$; y

35 la figura 20 es una tabla que muestra el ciclo de vida de carga y descarga de 0,2C de un Electrodo A en una batería con un electrolito que comprende LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) (OE) solo o con $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$, $\text{PYR}_{14}\text{TSFI}$ en la proporción de 1:0,5:1 % en peso de líquido iónico (IL) o un electrolito que comprende OE, IL y un tercer estabilizador etoxi(pentafluoro) ciclotrifosfaceno ((PFPN), etilhexil difenil fosfato (EHDP), hexafenoxiciclotrifosfaceno (HPCP) o 10-(2,5-dihidroxifenil)-10-hidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-oxidación (DOPO-HQ) en diversas cantidades.

45 La figura 21 es una tabla que muestra el ciclo de vida de carga y descarga de 0,2C de un Electrodo A en una batería con un electrolito que comprende LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) (OE) solo o con $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TSFI}$ en la proporción de 1:0,5:1 % en peso de líquido iónico (IL) o un electrolito que comprende OE, IL y un tercer estabilizador etoxi(pentafluoro) ciclotrifosfaceno ((PFPN), etilhexil difenil fosfato (EHDP), hexafenoxiciclotrifosfaceno (HPCP) o 10-(2,5-dihidroxifenil)-10-hidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-oxidación (DOPO-HQ) en diversas cantidades.

50 La figura 22 es una tabla que muestra el ciclo de vida de carga y descarga de 0,2C de un Electrodo A en una batería con un electrolito que comprende LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) (OE) solo o con $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TSFI}$ en la proporción de 10:1:4 % en peso de líquido iónico (IL) o un electrolito que comprende OE, IL y un tercer estabilizador etoxi(pentafluoro) ciclotrifosfaceno ((PFPN), etilhexil difenil fosfato (EHDP), hexafenoxiciclotrifosfaceno (HPCP) o 10-(2,5-dihidroxifenil)-10-hidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-oxidación (DOPO-HQ) en diversas cantidades.

Descripción detallada de una realización preferida

60 El líquido iónico de la serie $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ es un candidato identificado que ofrece una alternativa a los líquidos iónicos a temperatura ambiente porque tiene un punto de fusión relativamente alto. El líquido iónico de la serie $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ también posee las ventajas de una volatilidad relativamente baja y una no inflamabilidad relativamente alta. Los disolventes de protones deben usarse en combinación con el líquido iónico de la serie $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ a temperatura ambiente porque $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ está en estado sólido a temperatura ambiente debido a su punto de fusión relativamente alto. El PF_6^- aumenta la resistencia al fuego del líquido iónico y, por lo tanto, actúa como un retardador del fuego.

Algunos de los líquidos iónicos de la serie $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ que se consideran más adecuados se mezclan cada uno con un electrolito de carbonato que se usará en una batería de fosfato de hierro y litio (LFP) para pruebas de rendimiento eléctrico. Aunque la carga y la descarga son posibles o pueden realizarse, la deposición de litio se produce lentamente durante la carga y descarga de la batería. La deposición reduce el número de ciclos de la batería a menos de 100 veces, por lo que la batería no puede comercializarse.

Con referencia a las figuras 1 a 20, los siguientes hallazgos ofrecen una solución que mitiga todas las deficiencias antes mencionadas. Más específicamente, la presente invención ofrece una nueva formulación de electrolito que contiene un líquido iónico de la serie $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ para su uso en una batería de iones de litio comercializable.

A continuación se muestra el método de síntesis de determinados líquidos iónicos de la serie $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$.

Síntesis del catión N-metil-N-alkilpirrolidinio PYR_{1R}^+ anión PF_6^- es una síntesis de dos etapas. Con referencia a la figura 1, se proporciona con detalle a continuación la síntesis de $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{13}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{17}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{18}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{19}\text{PF}_6$ y $\text{PYR}_{110}\text{PF}_6$.

Etapas 1 - síntesis de PYR_{12}Br , PYR_{13}Br , PYR_{14}Br , PYR_{15}Br , PYR_{16}Br , PYR_{17}Br , PYR_{18}Br , PYR_{19}Br , $\text{PYR}_{110}\text{Br}$.

La síntesis de bromuro de N-etil-N-metilpirrolidinio (PYR_{12}Br).

La N-metilpirrolidina (NMPD) se purifica por destilación a 85 °C. La N-metilpirrolidina purificada y el bromuro de N-etilo (n-bromoetano) se mezclan en una proporción molar de 1:1,1, seguido de la adición de un volumen igual de agua desionizada con n-bromoetano, y se mezclan y agitan en un baño de hielo a 5 grados Celsius. Después de 2 horas, el sobrenadante era bromuro de N-etil-N-metilpirrolidinio (PYR_{12}Br).

La síntesis de bromuro de N-propil-N-metilpirrolidinio (PYR_{13}Br).

La N-metilpirrolidina (NMPD) se purifica por destilación a 85 °C. La N-metilpirrolidina purificada y el bromuro de N-propilo se mezclan en una proporción molar de 1:1,1, seguido de la adición de un volumen igual de agua desionizada con n-bromopropano, y se mezclan y agitan en un baño de hielo a 10 grados Celsius. Después de 2 horas, el sobrenadante era bromuro de N-propil-N-metilpirrolidinio (PYR_{13}Br).

La síntesis de bromuro de N-butil-N-metilpirrolidinio (PYR_{14}Br).

La N-metilpirrolidina (NMPD) se purifica por destilación a 85 °C. La N-metilpirrolidina purificada y el bromuro de N-butilo se mezclan en una proporción molar de 1:1,1, seguido de la adición de un volumen igual de agua desionizada con n-bromobutano, y se mezclan y agitan en un baño de hielo a 10 grados Celsius. Después de 2 horas, el sobrenadante era bromuro de N-butil-N-metilpirrolidinio (PYR_{14}Br).

La síntesis de bromuro de N-pentil-N-metilpirrolidinio (PYR_{15}Br).

La N-metilpirrolidina (NMPD) se purifica por destilación a 85 °C. La N-metilpirrolidina purificada y el bromuro de N-pentilo se mezclan en una proporción molar de 1:1,1, seguido de la adición de un volumen igual de agua desionizada con n-bromopentano, y se mezclan y agitan en un baño caliente a 60 grados Celsius. Después de 2 horas, el sobrenadante era bromuro de N-pentil-N-metilpirrolidinio (PYR_{15}Br).

La síntesis de bromuro de N-hexil-N-metilpirrolidinio (PYR_{16}Br).

La N-metilpirrolidina (NMPD) se purifica por destilación a 85 °C. La N-metilpirrolidina purificada y el bromuro de N-hexilo se mezclan en una proporción molar de 1:1,1, seguido de la adición de un volumen igual de agua desionizada con n-bromohexano, y se mezclan y agitan en un baño caliente a 60 grados Celsius. Después de 2 horas, el sobrenadante era bromuro de N-hexil-N-metilpirrolidinio (PYR_{16}Br).

La síntesis de bromuro de N-heptil-N-metilpirrolidinio (PYR_{17}Br).

La N-metilpirrolidina (NMPD) se purifica por destilación a 85 °C. La N-metilpirrolidina purificada y el bromuro de N-heptilo se mezclan en una proporción molar de 1:1,1, seguido de la adición de un volumen igual de agua desionizada con n-bromoheptano, y se mezclan y agitan en un baño caliente a 70 grados Celsius. Después de 2 horas, el sobrenadante era bromuro de N-heptil-N-metilpirrolidinio (PYR_{17}Br).

La síntesis de bromuro de N-octil-N-metilpirrolidinio (PYR_{18}Br).

La N-metilpirrolidina (NMPD) se purifica por destilación a 85 °C. La N-metilpirrolidina purificada y el bromuro de N-octilo se mezclan en una proporción molar de 1:1,1, seguido de la adición de un volumen igual de agua desionizada con n-bromooctano, y se mezclan y agitan en un baño caliente a 70 grados Celsius. Después de 2 horas, el sobrenadante era bromuro de N-octil-N-metilpirrolidinio (PYR_{18}Br).

La síntesis de bromuro de N-nonil-N-metilpirrolidinio (PYR₁₉Br).

La N-metilpirrolidina (NMPD) se purifica por destilación a 85 °C. La N-metilpirrolidina purificada y el bromononano se mezclan en una proporción molar de 1:1,1, seguido de la adición de un volumen igual de agua desionizada con bromononano, y se mezclan y agitan en un baño caliente a 70 grados Celsius. Después de 2 horas, el sobrenadante era bromuro de N-nonil-N-metilpirrolidinio (PYR₁₉Br).

La síntesis de bromuro de N-decil-N-metilpirrolidinio (PYR₁₁₀Br).

La N-metilpirrolidina (NMPD) se purifica por destilación a 85 °C. La N-metilpirrolidina purificada y el bromodecano se mezclan en una proporción molar de 1:1,1, seguido de la adición de un volumen igual de agua desionizada con n-bromodecano, y se mezclan y agitan en un baño caliente a 70 grados Celsius. Después de 2 horas, el sobrenadante era bromuro de N-decil-N-metilpirrolidinio (PYR₁₁₀Br).

Etapas 2 - Síntesis de líquidos iónicos de pirrolidinio PYR₁₂PF₆, PYR₁₃PF₆, PYR₁₄PF₆, PYR₁₅PF₆, PYR₁₆PF₆, PYR₁₇PF₆, PYR₁₈PF₆, PYR₁₉PF₆ y PYR₁₁₀PF₆Método de síntesis de hexafluorofosfato de N-etil-N-metilpirrolidinio (PYR₁₂PF₆)

Agregar la sal bromuro de N-etil-N-metilpirrolidinio sintetizada en la Etapa 1 a una cantidad molar (1 M) de hexafluorofosfato de potasio (KPF₆), seguido de la adición de agua desionizada. La proporción entre agua desionizada y la sal de bromo es 1:1 % en peso, se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción. El precipitado blanco se filtra y se coloca en un recipiente. Se agrega agua desionizada para lavar el precipitado blanco, el cual se filtra a continuación. El precipitado blanco se lava tres veces. El precipitado blanco se seca a continuación en un horno de vacío a 60 grados hasta que alcanza un contenido de humedad de 20 ppm o menos.

Método de síntesis de hexafluorofosfato de N-propil-N-metilpirrolidinio (PYR₁₃PF₆)

El bromuro de N-propil-N-metilpirrolidinio sintetizado en la Etapa 1 se añadió a una cantidad molar (1 M) de hexafluorofosfato de potasio (KPF₆), seguido de la adición de agua desionizada. La proporción entre agua desionizada a la sal de bromo es 1:1 % en peso. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción. El precipitado blanco resultante se filtra y se coloca en un recipiente. Se agrega agua desionizada para lavar el precipitado blanco, el cual se filtra a continuación. El precipitado blanco se lava tres veces. El precipitado limpio se seca en un horno de vacío a 60 grados hasta que alcanza un contenido de humedad de 20 ppm o menos.

Método de síntesis de hexafluorofosfato de N-butil-N-metilpirrolidinio (PYR₁₄PF₆)

El bromuro de N-butil-N-metilpirrolidinio sintetizado en la Etapa 1 se añade a una cantidad molar (1 M) de hexafluorofosfato de potasio (KPF₆), seguido de la adición de agua desionizada. La proporción entre agua desionizada a la sal de bromo es 1:1 % en peso. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción. El precipitado blanco se filtra y se coloca en un recipiente. Se agrega agua desionizada para lavar el precipitado blanco, el cual se filtra a continuación. El precipitado blanco se limpia tres veces y se seca a continuación en un horno de vacío a 60 grados hasta que alcanza un contenido de humedad de 20 ppm o menos.

Método de síntesis de hexafluorofosfato de N-pentil-N-metilpirrolidinio (PYR₁₅PF₆)

El bromuro de N-pentil-N-metilpirrolidinio sintetizado en la Etapa 1 se añade a una cantidad molar (1 M) de hexafluorofosfato de potasio (KPF₆), seguido de la adición de agua desionizada. La proporción entre agua desionizada a la sal de bromo es 1:1 % en peso. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción. El precipitado blanco se filtra a continuación y se coloca en un recipiente. Se agrega agua desionizada para lavar y el precipitado blanco se filtra. El proceso de lavado se repite tres veces. El precipitado se seca a continuación en un horno de vacío a 60 grados hasta que el contenido de humedad es de 20 ppm o menos.

Método de síntesis de hexafluorofosfato de N-hexil-N-metilpirrolidinio (PYR₁₆PF₆)

El bromuro de N-hexil-N-metilpirrolidinio sintetizado en la Etapa 1 se añade a una cantidad molar (1 M) de hexafluorofosfato de potasio (KPF₆), seguido de la adición de agua desionizada. La proporción entre agua desionizada a la sal de bromo es 1:1 % en peso. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción. El precipitado blanco resultante se filtra y se coloca en un recipiente. Se agrega agua desionizada para lavar el precipitado blanco, el cual se filtra a continuación. El proceso de lavado se repite tres veces. Por último, el precipitado blanco resultante se seca en un horno de vacío a 60 grados hasta que alcanza un contenido de humedad de 20 ppm o menos.

Método de síntesis de hexafluorofosfato de N-heptil-N-metilpirrolidinio (PYR₁₇PF₆)

El bromuro de N-heptil-N-metilpirrolidinio sintetizado en la Etapa 1 se añade a una cantidad molar (1 M) de

hexafluorofosfato de potasio (KPF_6), seguido de la adición de agua desionizada. La proporción entre agua desionizada a la sal de bromo es 1:1 % en peso. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción. El precipitado blanco resultante se filtra. El precipitado blanco se elimina y se coloca en un recipiente. Se agrega agua desionizada para lavar y el precipitado blanco se filtra. El proceso de lavado se repite tres veces. Por último, el precipitado blanco se seca en un horno de vacío a 60 grados hasta que alcanza un contenido de humedad de 20 ppm o menos.

Método de síntesis de hexafluorofosfato de N-octil-N-metilpirrolidinio ($\text{PYR}_{18}\text{PF}_6$)

El bromuro de N-octil-N-metilpirrolidinio sintetizado en la Etapa 1 se añade a una cantidad molar (1 M) de hexafluorofosfato de potasio (KPF_6), seguido de la adición de agua desionizada. La proporción entre agua desionizada a la sal de bromo es 1:1 % en peso. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción. El precipitado blanco se filtra y se coloca en un recipiente. Se agrega agua desionizada para lavar y el precipitado blanco se filtra. El proceso de lavado se repite tres veces. Por último, el precipitado blanco se seca en un horno de vacío a 60 grados hasta que alcanza un contenido de humedad de 20 ppm o menos.

Método de síntesis de hexafluorofosfato de N-nonil-N-metilpirrolidinio ($\text{PYR}_{19}\text{PF}_6$)

El bromuro de N-nonil-N-metilpirrolidinio sintetizado en la Etapa 1 se añade a una cantidad molar de hexafluorofosfato de potasio (KPF_6), seguido de la adición de agua desionizada. La proporción entre agua desionizada a la sal de bromo es 1:1 % en peso. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción y el precipitado blanco resultante se filtra. El precipitado blanco se elimina y se coloca en un recipiente. Se agrega agua desionizada para lavar y el precipitado blanco se filtra. El proceso de lavado se repite tres veces. Por último, el precipitado se seca en un horno de vacío a 60 grados hasta que alcanza un contenido de humedad de 20 ppm o menos.

Método de síntesis de hexafluorofosfato de N-decil-N-metilpirrolidinio ($\text{PYR}_{110}\text{PF}_6$)

El bromuro de N-decil-N-metilpirrolidinio sintetizado en la Etapa 1 se añade a una cantidad molar de hexafluorofosfato de potasio (KPF_6), seguido de la adición de agua desionizada. La proporción entre agua desionizada a la sal de bromo es 1:1 % en peso. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción y el precipitado blanco resultante se filtra. El precipitado blanco se elimina y se coloca en un recipiente. Se agrega agua desionizada para lavar y el precipitado blanco se filtra. El proceso de lavado se repite tres veces. Por último, el precipitado se seca en un horno de vacío a 60 grados hasta que alcanza un contenido de humedad de 20 ppm o menos.

Se introducen aditivos al líquido iónico de la serie $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ para mejorar el ciclo de vida de la batería, así como para contrarrestar los efectos secundarios negativos. Los siguientes son el método de síntesis de los aditivos útiles.

Método de síntesis de bis(mandelato)borato de N-butil-N-metilpirrolidinio ($\text{PYR}_{14}\text{BMB}$)

La sal bromuro de N-butil-N-metilpirrolidinio sintetizada en la Etapa 1 se agrega a una cantidad molar (1 M) de NaBMB, seguido de la adición de agua desionizada. La proporción entre agua desionizada a la sal de bromo es 1:1 % en peso. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción. Se añade diclorometano a la mezcla y la cantidad de diclorometano añadida es la misma que la cantidad de agua desionizada añadida a la sal de bromo en la mezcla. El diclorometano se separa y se lava con una pequeña cantidad de agua desionizada. A continuación, se elimina el agua desionizada. El proceso de lavado se repite tres veces, seguido de calentamiento. El diclorometano se elimina por evaporación para obtener $\text{PYR}_{14}\text{BMB}$. El producto se coloca en un horno de vacío a 60 grados hasta que su contenido de humedad sea de 100 ppm o menos.

Método de síntesis de bis(oxalato)borato de N-butil-N-metilpirrolidinio ($\text{PYR}_{14}\text{BOB}$)

La sal bromuro de N-butil-N-metilpirrolidinio sintetizada en la Etapa 1 se agrega a un equimolar de NaBOB, seguido de la adición de agua desionizada para mezclar. La proporción entre agua desionizada a la sal de bromo es 1:1 % en peso. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción. Se añade diclorometano a la mezcla y la cantidad de diclorometano añadida es la misma que la cantidad de agua desionizada añadida a la sal de bromo en la mezcla. El diclorometano se separa y se lava con una pequeña cantidad de agua desionizada. A continuación, se elimina el agua desionizada. El proceso de lavado se repite tres veces, seguido de calentamiento. El diclorometano se elimina por evaporación para obtener $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$. El producto se coloca en un horno de vacío a 60 grados hasta que su contenido de humedad sea de 100 ppm o menos.

Método de síntesis de difluoro(oxalato)borato de N-butil-N-metilpirrolidinio ($\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$)

La sal bromuro de N-butil-N-metilpirrolidinio sintetizada en el Ejemplo 1 se agrega a un equimolar de NaODFB, seguido de la adición de agua desionizada para mezclar. La proporción entre agua desionizada a la sal de bromo es 1:1 % en peso. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción. Se añade diclorometano a la mezcla y la cantidad de diclorometano añadida es la misma que la cantidad de agua desionizada añadida a la sal de bromo en la mezcla. El diclorometano se separa y se lava con una pequeña cantidad de agua desionizada. A

continuación, se elimina el agua desionizada. El proceso de lavado se repite tres veces, seguido de calentamiento. El diclorometano se elimina por evaporación para obtener $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$. El producto se coloca en un horno de vacío a 60 grados hasta que su contenido de humedad sea de 100 ppm o menos.

5 Método de síntesis de bis(trifluorometanosulfonyl)imida de N-butil-N-metilpirrolidinio ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$)

La sal bromuro de N-butil-N-metilpirrolidinio sintetizada en la Etapa 1 se agrega a un equimolar de LiTFSI , seguido de la adición de agua desionizada para mezclar. La proporción entre agua desionizada a la sal de bromo es 1:1 % en peso. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción. $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ no es soluble en agua mientras que LiBr lo es y, por lo tanto, $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (materia orgánica) se puede separar fácilmente. La materia orgánica se lava con agua desionizada y se separa, y el proceso de lavado se repite tres veces. Por último, el producto se secó en un horno de vacío a 60 grados hasta que su contenido de humedad sea de 20 ppm o menos.

15 Método de síntesis de bis(fluorosulfonyl)imida de N-butil-N-metilpirrolidinio ($\text{PYR}_{14}\text{FSI}$)

La sal bromuro de N-butil-N-metilpirrolidinio sintetizada en la Etapa 1 se agrega al equimolar de LiFSI , seguido de la adición de agua DI, y la proporción entre el contenido de agua DI y la sal bromuro es 1:1 % en peso. Después de agitar a temperatura ambiente hasta que se completa la reacción, la materia orgánica $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ (no soluble en agua) se separa del LiBr (soluble en agua), y $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ se lava con agua desionizada y se separa, y el proceso de lavado se repite tres veces. Por último, el producto se seca en un horno de vacío a 60 grados hasta que su contenido de humedad sea de 20 ppm o menos.

$\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ con otras cadenas de carbono se pueden sintetizar con la sal bromuro en la Etapa 1 en el método de síntesis de la Etapa 2 para producir el líquido iónico de la serie $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ deseado

25 Prueba de autoextinción de $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$, $R=2\sim 10$ líquidos iónicos de la serie

$\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$, $R=2\sim 10$ líquidos iónicos de la serie fueron sintetizados y detectados por calorimetría de barrido diferencial (DSC) que muestra que la serie de líquidos iónicos está en estado sólido a temperatura ambiente. Se mezclan con un disolvente orgánico (un disolvente de protones) según diferentes proporciones (5-20 % en peso) y se determina el tiempo de autoextinción (SET). Con referencia a la figura 2, la cantidad de $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ es 5,00, 10,00, 15,00 y 20,00 % en peso.

En la figura 2, la prueba de autoextinción se realiza dejando caer 1,2 g del electrolito sobre una membrana de fibra de vidrio de 47 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor. A continuación se realiza la prueba de tiempo de encendido.

$\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$ tiene un punto de fusión de 260 grados Celsius. 5 % en peso de $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 25,1 segundos por gramo. 10 % en peso de $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 24,6 segundos por gramo. 15 % en peso de $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 7 segundos por gramo. 20 % en peso de $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 6 segundos por gramo.

$\text{PYR}_{13}\text{PF}_6$ tiene un punto de fusión de 113 grados Celsius. 5 % en peso de $\text{PYR}_{13}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 28,8 segundos por gramo. 10 % en peso de $\text{PYR}_{13}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 28,1 segundos por gramo. 15 % en peso de $\text{PYR}_{13}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 8,6 segundos por gramo. 20 % en peso de $\text{PYR}_{13}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 6 segundos por gramo.

$\text{PYR}_{14}\text{PF}_6$ tiene un punto de fusión de 89 grados Celsius. 5 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 27,4 segundos por gramo. 10 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 27 segundos por gramo. 15 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 8,6 segundos por gramo. 20 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 6 segundos por gramo.

$\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$ tiene un punto de fusión de 206 grados Celsius. 5 % en peso de $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 25 segundos por gramo. 10 % en peso de $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 24,5 segundos por gramo. 15 % en peso de $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 7 segundos por gramo. 20 % en peso de $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 6 segundos por gramo.

$\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ tiene un punto de fusión de 208 grados Celsius. 5 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 24,5 segundos por gramo. 10 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 23,9 segundos por gramo. 15 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 7 segundos por gramo. 20 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 6 segundos por gramo.

- PYR₁₇PF₆ tiene un punto de fusión de 107 grados Celsius. 5 % en peso de PYR₁₇PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 27 segundos por gramo. 10 % en peso de PYR₁₇PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 26,8 segundos por gramo. 15 % en peso de PYR₁₇PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 8 segundos por gramo. 20 % en peso de PYR₁₇PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 6 segundos por gramo.
- PYR₁₈PF₆ tiene un punto de fusión de 75 grados Celsius. 5 % en peso de PYR₁₈PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 26,5 segundos por gramo. 10 % en peso de PYR₁₈PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 25,9 segundos por gramo. 15 % en peso de PYR₁₈PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 8,7 segundos por gramo. 20 % en peso de PYR₁₈PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 6 segundos por gramo.
- PYR₁₉PF₆ tiene un punto de fusión de 83 grados Celsius. 5 % en peso de PYR₁₉PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 28,1 segundos por gramo. 10 % en peso de PYR₁₉PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 27,6 segundos por gramo. 15 % en peso de PYR₁₉PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 7,5 segundos por gramo. 20 % en peso de PYR₁₉PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 6 segundos por gramo.
- PYR₁₁₀PF₆ tiene un punto de fusión de 92 grados Celsius. 5 % en peso de PYR₁₁₀PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 28,2 segundos por gramo. 10 % en peso de PYR₁₁₀PF₆ tiene un punto de autoextinción de aproximadamente 27,3 segundos por gramo. 15 % en peso de PYR₁₁₀PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 7,1 segundos por gramo. 20 % en peso de PYR₁₁₀PF₆ tiene un tiempo de autoextinción de aproximadamente 6 segundos por gramo.
- Tal como se muestra en la figura 2, la adición de PYR_{1R}PF₆, R=2~10, hasta el 15 % en peso tiene buenas propiedades de autoextinción, que en general es inferior a 9 segundos por gramo. Cuando la cantidad añadida de PYR_{1R}PF₆, R=2~10 alcanza el 20 % en peso, el tiempo de autoextinción alcanza alrededor de 6 seg/g. Cuando la cantidad añadida alcanza el 40 % en peso, el tiempo de autoextinción alcanza los 5 seg/g.
- A una concentración menor, 5 % en peso, 10 % en peso, 15 % en peso de PYR_{1R}PF₆, R=2~10, los tiempos de autoextinción de PYR_{1R}PF₆, R=2~10, con un punto de fusión superior a 200 grados Celsius son mejores que los tiempos de autoextinción de PYR_{1R}PF₆, R=2~10, con un punto de fusión menor de 200 grados Celsius.
- Los líquidos iónicos de la serie PYR_{1R}PF₆ son comercialmente atractivos dado que la síntesis es relativamente sencilla y, por lo tanto, los costos para su producción son relativamente bajos.
- Prueba de rendimiento de la batería de la batería con PYR_{1R}PF₆, R=2~10 como el líquido iónico retardante de la llama en el electrolito
- La prueba de rendimiento de carga y descarga de la batería se realiza en la batería con PYR_{1R}PF₆, R=2~10 como el líquido iónico retardante de la llama usando el Sistema de prueba de rendimiento de baterías Neware. La prueba de reacción secundaria también se realiza usando la estación de trabajo electroquímica Autolab 302N.
- PYR_{1R}PF₆, R=2~10 líquido iónico retardante de la llama se mezcla con un electrolito orgánico (OE) que comprende LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) a 1:1:1 % en volumen y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC). Las cantidades totales de PYR_{1R}PF₆, R=2~10 y OE en las baterías que se están probando se detallan en la figura 3. La prueba de rendimiento de la batería se realizó con el Sistema de prueba de rendimiento de baterías Neware y cualquier prueba de reacción secundaria se probó con la estación de trabajo electroquímica Autolab 302N.
- En ambas pruebas de rendimiento de la batería, la batería contiene un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y un electrolito.
- El electrodo positivo es una composición del electrodo de 90 % en peso de LiFePO₄ + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 5 % en peso de PVDF.
- El electrodo negativo A es una composición del electrodo de 92 % en peso de MCMB + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 3 % en peso de PVDF.
- El separador es un separador de polipropileno revestido de cerámica con un espesor de 20 µm.
- El electrolito es una mezcla de electrolito orgánico y líquido iónico, siendo el electrolito orgánico LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) con diferentes proporciones de PYR_{1R}PF₆ para las pruebas de carga y descarga.
- Condiciones de carga y descarga: carga y descarga a una velocidad de 0,2C.

Condición de corte: Se considera que la batería no es válida cuando la capacidad de carga/descarga del ciclo cae por debajo del 80 % de la capacidad original.

- 5 En la prueba de reacción secundaria, también conocida como la prueba de pico de reacción, se realiza utilizando el método de prueba de tres electrodos.

El electrodo de trabajo comprende el Negativo A que es 92 % en peso de MCMB + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 3 % en peso de PVDF.

10

El electrodo de referencia comprende metal litio

El contraelectrodo comprende metal litio

- 15 El intervalo de exploración de la prueba es de 0~2,5 V y la velocidad de exploración es de 1 mV/s.

Como se resume en la figura 3, la reacción secundaria es inevitable cuando el retardante de la llama $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$, $R=2\sim10$, se añade. La adición de uno cualquiera de $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{13}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{17}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{18}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{19}\text{PF}_6$ y $\text{PYR}_{110}\text{PF}_6$ muestra una reacción secundaria en la muestra probada, independientemente de la cantidad total de OE y mezcla de IL, es decir, 5 % en peso (de electrolito), 10 % en peso (de electrolito), 15 % en peso (de electrolito) y 20 % en peso (de electrolito). Es más, la adición de $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$, $R=2\sim10$, tiene un impacto negativo sustancial en el ciclo de vida de la batería, lo que da como resultado no más de 100 ciclos de carga y descarga antes de que la capacidad de carga y descarga caiga por debajo del 80 % de la capacidad original. El valor es demasiado bajo para tener valor comercial. Hay que señalar que existe una tendencia general en la que cuanto mayor sea la cantidad de $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{13}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{17}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{18}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{19}\text{PF}_6$ y $\text{PYR}_{110}\text{PF}_6$, menor es el número de ciclos de carga y descarga antes de que la capacidad de carga y descarga caiga por debajo del 80 % de la capacidad original.

20

25

Con referencia a las figuras 4 a 6, estas muestran la voltamperometría cíclica de la batería con electrolito que tiene diferentes cantidades de $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ donde $R=6$. Las voltamperometrías cíclicas indican que las reacciones laterales alcanzan sus puntos máximos entre 0,4~1V. También se puede concluir que existe una relación de dirección entre la cantidad de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ y la intensidad del pico de la reacción secundaria. En general, cuanto mayor sea la cantidad de $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ donde $R=6$, más obvio (mayor intensidad) es el pico de la reacción secundaria.

30

- 35 En la figura 4, se muestra un gráfico de voltamperometría cíclica de una batería. El electrolito de la batería incluye 10 % en peso. de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$. El pico de reacción lateral se muestra a 0,5-1V con una intensidad de -0,0014 A.

En la figura 5, se muestra un gráfico de voltamperometría cíclica de una batería. El electrolito de la batería incluye 15 % en peso. de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$. El pico de reacción lateral se muestra a 0,5-1V con una intensidad de -0,0015A.

40

En la figura 6, se muestra un gráfico de voltamperometría cíclica de una batería. El electrolito de la batería incluye 30 % en peso. de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$. El pico de reacción lateral se muestra a 0,5-1V con una intensidad de -0,0016A.

Líquido iónico retardante de la llama con punto de fusión superior a 200 grados Celsius

45

Las siguientes pruebas tienen como objetivo mostrar que, aunque la carga y la descarga son posibles o se pueden realizar, la reacción secundaria eventualmente conduce a una disminución en el ciclo de carga y descarga de la batería. La reacción secundaria afecta al ciclo de vida de una batería. La reacción secundaria puede ser el resultado de una reacción de reducción y deposición de $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ y la pre-intercalación de $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$. Ambos afectan a la intercalación y desintercalación de los iones de litio.

50

$\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ donde $R=2, 5, 6$ tienen puntos de fusión por encima de 200 grados Celsius. Se prueban baterías formadas a partir de electrolito con diferentes cantidades de $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, o $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ mezclado con electrolito orgánico (OE) que comprende LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC). Con referencia a la figura 7, se describen a continuación los detalles de la composición de los electrolitos en cada una de las baterías probadas (Muestras 1 a 11). Los resultados de las pruebas se muestran en la figura 7 y se indica que el rendimiento del ciclo de carga y descarga de la batería es deficiente con la presencia de $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$ o $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$.

55

Las Muestras 1 a 11 y una Muestra A de control se prueban con el Sistema de prueba de rendimiento de baterías Neware. En el sistema de prueba, la batería contiene un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y un electrolito.

60

El electrodo positivo comprende una composición del electrodo que es 90 % en peso de LiFePO_4 + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 5 % en peso de PVDF

65

El electrodo negativo A comprende una composición del electrodo que es 92 % en peso de MCMB + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 3 % en peso de PVDF

El electrodo Negativo B comprende una composición del electrodo de 80 % en peso de MCMB + 4 % en peso de Super P^(RTM) + 1 % en peso de VGCF + 10 % en peso de SiOx/C + 5 % en peso de SBR

Un separador comprende un separador de polipropileno revestido de cerámica con un espesor de 20 µm.

Carga y descarga a una velocidad de 0,2C.

Condición de corte: la batería se considera que no es válida cuando la capacidad del ciclo de carga y descarga cae por debajo del 80 % de la capacidad original.

Electrolito: Muestra 1 a 11 - Diferente cantidad de PYR₁₂PF₆, PYR₁₅PF₆, o PYR₁₆PF₆ mezclado con disolvente orgánico (OE) que comprende LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC). Muestra A - OE solo.

En la Muestra A, el electrolito contiene 100 % de electrolito orgánico (OE), que no contiene ningún PYR_{1R}PF₆. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A es 2163 y el del electrodo Negativo B es 513.

En la Muestra 1, se añade 5 % en peso de PYR₁₂PF₆ a 95 % en peso de OE. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A es 98 y el del electrodo Negativo B es 105.

En la Muestra 2, se añade 5 % en peso de PYR₁₅PF₆ a 95 % en peso de OE. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A es 94 y el del electrodo Negativo B es 104.

En la Muestra 3, se añade 5 % en peso de PYR₁₆PF₆ a 95 % en peso de OE. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A es 97 y el del electrodo Negativo B es 102.

En la Muestra 4, se añade 10 % en peso de PYR₁₂PF₆ a 90 % en peso de OE. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A es 63 y el del electrodo Negativo B es 78.

En la Muestra 5, se añade 10 % en peso de PYR₁₅PF₆ a 90 % en peso de OE. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A es 50 y el del electrodo Negativo B es 69.

En la Muestra 6, se añade 10 % en peso de PYR₁₆PF₆ a 90 % en peso de OE. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A es 56 y el del electrodo Negativo B es 72.

En la Muestra 7, se añade 20 % en peso de PYR₁₂PF₆ a 80 % en peso de OE. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A es 38 y el del electrodo Negativo B es 37.

En la Muestra 8, se añade 20 % en peso de PYR₁₅PF₆ a 80 % en peso de OE. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A es 40 y el del electrodo Negativo B es 40.

En la Muestra 9, se añade 20 % en peso de PYR₁₆PF₆ a 80 % en peso de OE. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A es 32 y el del electrodo Negativo B es 32.

En la Muestra 10 se mezcla PYR₁₂PF₆: PYR₁₅PF₆: PYR₁₆PF₆: OE en la proporción de 10 % en peso:5 % en peso:5 % en peso:80 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A es 36 y el del electrodo Negativo B es 36.

En la Muestra 11 se mezcla PYR₁₂PF₆: PYR₁₅PF₆: PYR₁₆PF₆: OE en la proporción de 5 % en peso:10 % en peso:5 % en peso:80 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A es 34 y el del electrodo Negativo B es 34.

Basándose en los hallazgos anteriores, en general, cuanto mayor es el % en peso de PYR₁₂PF₆, PYR₁₅PF₆, o PYR₁₆PF₆ en el electrolito, menor es el ciclo de vida de carga y descarga de la batería. Al comparar con la Muestra A, las Muestras 1 a 11 tienen un número significativamente menor de ciclos de vida en los electrodos Negativo A y Negativo B. Por lo tanto, se concluye que la adición de PYR₁₂PF₆, PYR₁₅PF₆, o PYR₁₆PF₆ o incluso PYR_{1R}PF₆, donde R = 2 a 10 en el electrolito hace que la batería no sea comercializable al acortar significativamente el ciclo de vida de la batería.

Pruebas de rendimiento de la batería realizadas en baterías con electrolitos que contienen al menos un estabilizador a base de boro PYR_{1R}

En cada una de las baterías probadas (Muestras 1 a 15), el electrolito comprende una mezcla de un electrolito orgánico

(OE) que comprende LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5% en peso de carbonato de vinileno (VC) y uno de $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, y $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ que tienen puntos de fusión por encima de 200 grados Celsius. Se añade al menos un estabilizador a base de boro PYR_{1R} al electrolito para mejorar o alargar el ciclo de vida de las baterías.

5 La cantidad específica del primer estabilizador en cada una de las baterías de las Muestras 1 a 15 se proporciona en la figura 8. La batería se prueba con el Sistema de prueba de rendimiento de baterías Neware y el ciclo de vida de los electrodos Negativo A y Negativo B se proporciona en la figura 8. La muestra 16 es un control con 100 % de OE también se prueba con el Sistema de prueba de rendimiento de baterías Neware.

10 La presencia de un estabilizador a base de boro PYR_{1R} (primer estabilizador) mejora o alarga el ciclo de vida de cada una de las baterías de las Muestras 1 a 15.

Prueba de rendimiento de la batería:

15 La batería contiene un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y un electrolito.

El electrodo positivo comprende una composición del electrodo que es 90 % en peso de LiFePO_4 + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 5 % en peso de PVDF.

20 El electrodo Negativo A comprende una composición del electrodo que es 92 % en peso de MCMB + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 3 % en peso de PVDF.

El electrodo Negativo B comprende una composición del electrodo que es 80 % en peso de MCMB + 4 % en peso de Super P^(RTM) + 1 % en peso de VGCF + 10 % en peso de SiOx/C + 5 % en peso de SBR.

25 El separador comprende un separador de polipropileno revestido de cerámica con un espesor de 20 μm .

30 Electrolito: El electrolito orgánico (OE) comprende LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), uno de $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, y $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ y un primer estabilizador que es un líquido iónico a base de boro PYR_{1R} . La cantidad específica en % en peso de estos constituyentes se proporciona en la figura 8.

La batería se carga y se descarga.

35 Carga y descarga a una velocidad de 0,2C.

La condición de corte es cuando la batería se considera que no es válida, es decir, cuando la capacidad del ciclo de carga y descarga cae por debajo del 80 % de la capacidad original.

40 Con referencia a la figura 8:

En la Muestra 1, la proporción OE: $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ es 80 % en peso:15 % en peso:5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 572 y el del electrodo Negativo B es 178.

45 En la Muestra 2, la proporción OE: $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ es 80 % en peso:15 % en peso:5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 558 y el del electrodo Negativo B es 182.

50 En la Muestra 3, la proporción OE: $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BMB}$ es 80 % en peso: 15 % en peso:5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 542 y el del electrodo Negativo B es 175.

55 En la Muestra 4, la proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ es 80 % en peso: 15 % en peso:5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 546 y el del electrodo Negativo B es 163.

60 En la Muestra 5, la proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ es 80 % en peso:15 % en peso:5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 537 y el del electrodo Negativo B es 149.

65 En la Muestra 6, la proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BMB}$ es 80 % en peso: 15 % en peso:5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 523 y el del electrodo Negativo B es 152.

En la Muestra 7, la proporción OE: $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ es 80 % en peso: 15 % en peso:5 % en peso. El número

de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 539 y el del electrodo Negativo B es 184.

En la Muestra 8, la proporción OE: $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ es 80 % en peso:15 % en peso:5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 542 y el del electrodo Negativo B es 172.

En la Muestra 9, la proporción OE: $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BMB}$ es 80 % en peso: 15 % en peso:5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 512 y el del electrodo Negativo B es 167.

En la Muestra 10, la proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ es 87 % en peso:10 % en peso:3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 785 y el del electrodo Negativo B es 198.

En la Muestra 11, la proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ es 87 % en peso:10 % en peso:3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 769 y el del electrodo Negativo B es 221.

En la Muestra 12, la proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BMB}$ es 87 % en peso:10 % en peso:3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 743 y el del electrodo Negativo B es 203.

En la Muestra 13, la proporción OE: $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ es 94 % en peso: 5 % en peso:1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 925 y el del electrodo Negativo B es 234.

En la Muestra 14, la proporción OE: $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ es 94 % en peso:5 % en peso:1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 937 y el del electrodo Negativo B es 252.

En la Muestra 15, la proporción OE: $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BMB}$ es 94 % en peso:5 % en peso:1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 909 y el del electrodo Negativo B es 226.

En la Muestra 16, que es un control, el electrolito comprende solo 100 % en peso de OE. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 2163 y el del electrodo Negativo B es 513.

Los resultados muestran que el ciclo de vida de una batería con electrolito formado a partir de una mezcla de OE y uno de $\text{PYR}_{12}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, y $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ se mejora notablemente con la adición de un primer estabilizador a base de boro PYR_{1R} .

Pruebas de rendimiento de la batería realizadas en baterías con electrolitos que contienen un primer y un segundo estabilizador. Se concluye que se observará un resultado similar en baterías con mezcla de electrolitos de OE, $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ donde $R = 2$ a 10 y un primer estabilizador (a base de boro PYR_{1R}).

Sistema de prueba de rendimiento de baterías.

La batería contiene un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y un electrolito.

El electrodo positivo comprende una composición de 90 % en peso de LiFePO_4 + 5 % en peso de Super $\text{P}^{(\text{RTM})}$ + 5 % en peso de PVDF.

El electrodo Negativo A comprende una composición de 92 % en peso de MCMB + 5 % en peso de Super $\text{P}^{(\text{RTM})}$ + 3 % en peso de PVDF.

El electrodo Negativo B comprende una composición de 80 % en peso de MCMB + 4 % en peso de Super $\text{P}^{(\text{RTM})}$ + 1 % en peso de VGCF + 10 % en peso de SiOx/C + 5 % en peso de SBR.

El separador comprende un separador de polipropileno revestido de cerámica con un espesor de 20 μm .

Los electrolitos en el electrodo negativo A y el electrodo negativo B son diferentes. Ambos comprenden $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, un primer estabilizador a base de boro PYR_{1R} , $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ o $\text{PYR}_{14}\text{BMB}$ y un segundo estabilizador que es preferentemente $\text{PYR}_{1R}\text{-TFSI}$ o $\text{PYR}_{1R}\text{-FSI}$.

El OE en el electrodo negativo A es LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC).

El OE en el electrodo negativo B es LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (1:1:1 % en volumen) + 3,5 % en peso de carbonato de fluoroetileno (FEC).

Los detalles de la cantidad de varios constituyentes en el electrolito de las baterías (Muestras 1 a 21) se proporcionan en la figura 9.

Las baterías resultantes se prueban con el Sistema de prueba de rendimiento de baterías Neware, cargándose y descargándose a una velocidad de 0,2C.

La condición de corte: Se considera que la batería no es válida cuando la capacidad del ciclo de carga y descarga cae por debajo del 80 % de la capacidad original.

Basándose en los resultados de la figura 9, se concluye que la adición de un segundo estabilizador ($\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ o $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ a una mezcla de electrolito de OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$ y primer estabilizador ($\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ o $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$) en una batería mejora aún más el ciclo de vida de esa batería en comparación con la batería con solo un primer estabilizador como aditivo al electrolito.

Con referencia a la figura 9:

En la Muestra 1, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$, y $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$: $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ es 79 % en peso: 15 % en peso: 5 % en peso: 1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 789 y el del electrodo Negativo B es 210.

En la Muestra 2, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, y $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$: $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ es 79 % en peso: 15 % en peso: 5 % en peso: 1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 801 y el del electrodo Negativo B es 201.

En la Muestra 3, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$: $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ es 79 % en peso: 15 % en peso: 5 % en peso: 1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 537 y el del electrodo Negativo B es 215.

En la Muestra 4, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$: $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ es 79 % en peso: 15 % en peso: 5 % en peso: 1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 521 y el del electrodo Negativo B es 228.

En la Muestra 5, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$: $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ es 84 % en peso: 10 % en peso: 5 % en peso: 1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 1321 y el del electrodo Negativo B es 241.

En la Muestra 6, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$: $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ es 84 % en peso: 10 % en peso: 5 % en peso: 1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 1318 y el del electrodo Negativo B es 238.

En la Muestra 7, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$: $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ es 84 % en peso: 10 % en peso: 5 % en peso: 1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 759 y el del electrodo Negativo B es 253.

En la Muestra 8, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$: $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ es 84 % en peso: 15 % en peso: 5 % en peso: 1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 773 y el del electrodo Negativo B es 257.

En la Muestra 9, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$: $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ es 82 % en peso: 10 % en peso: 5 % en peso: 3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 1433 y el del electrodo Negativo B es 253.

En la Muestra 10, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$: $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ es 82 % en peso:10 % en peso:5 % en peso:3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 1437 y el del electrodo Negativo B es 240.

En la Muestra 11, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$: $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ es 82 % en peso:10 % en peso:5 % en peso:3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 785 y el del electrodo Negativo B es 262.

En la Muestra 12, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$: $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ es 82 % en peso:10 % en peso:5 % en peso:3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 792 y el del electrodo Negativo B es 279.

En la Muestra 13, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$: $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ es 93 % en peso:5 % en peso:1 % en peso:1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 1345 y el del electrodo Negativo B es 299.

En la Muestra 14, el electrolito comprende la proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$: $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ es 93 % en peso:5 % en peso:1 % en peso:1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 1372 y el del electrodo Negativo B es 305.

En la Muestra 15, el electrolito comprende la proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$: $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ es 93 % en peso:5 % en peso:1 % en peso:1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 910 y el del electrodo Negativo B es 310.

En la Muestra 16, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$: $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ es 93 % en peso:5 % en peso:1 % en peso:1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 920 y el del electrodo Negativo B es 326.

En la Muestra 17, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$: $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ es 91 % en peso:5 % en peso:1 % en peso:3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 1537 y el del electrodo Negativo B es 306.

En la Muestra 18, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$: $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ es 91 % en peso:5 % en peso:1 % en peso:3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 1587 y el del electrodo Negativo B es 328.

En la Muestra 19, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$: $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ es 91 % en peso:5 % en peso:1 % en peso:3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 915 y el del electrodo Negativo B es 354.

En la Muestra 20, el electrolito comprende OE, $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ y $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$. La proporción OE: $\text{PYR}_{15}\text{PF}_6$: $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$: $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ es 91 % en peso:5 % en peso:1 % en peso:3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 908 y el del electrodo Negativo B es 369.

En la Muestra 21, que es un control, el electrolito comprende solo 100 % en peso de OE. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 2163 y el del electrodo Negativo B es 513.

Es razonable concluir que la adición de un segundo estabilizador PYR_{1R} -bis(trifluorometano)sulfon-imida (TFSI) o PYR_{1R} -bis(fluorosulfonil)imida (FSI) al electrolito de una batería con OE+ $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ donde R = 2 a 10 y un primer estabilizador a base de boro PYR_{1R} dará como resultado una mayor mejora del ciclo de vida de esa batería en comparación con la batería con solo un primer estabilizador añadido al electrolito.

Prueba de rendimiento de la batería realizada en baterías con electrolitos que contienen un primer, segundo y tercero estabilizadores.

Con referencia a la figura 10:

Prueba de rendimiento de la batería con el Sistema de prueba de rendimiento de baterías Neware.

5 La batería contiene un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y un electrolito.

El electrodo positivo comprende 90 % en peso de LiFePO_4 + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 5 % en peso de PVDF.

El electrodo negativo comprende 92 % en peso de MCMB + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 3 % en peso de PVDF.

10 El separador comprende un separador de polipropileno revestido de cerámica con un espesor de 20 μm .

El electrolito orgánico comprende un electrolito orgánico (OE) que comprende LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), un líquido iónico (IL) comprende $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$, $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ a 10:1:4 % en peso y un tercer estabilizador.

15 La batería se carga y se descarga.

20 Carga y descarga a una velocidad de 0,2C.

La condición de corte: Se considera que la batería no es válida cuando la capacidad del ciclo de carga y descarga cae por debajo del 80 % de la capacidad original.

25 Se prueban diferentes baterías con diferentes cantidades de tercer estabilizador y los resultados se muestran en la figura 10

También se realiza una prueba de autoextinción. Se dejan caer 1,2 g del electrolito sobre una membrana de fibra de vidrio de 47 mm que tiene un espesor de 0,5 mm. Prueba de tiempo de encendido. Los resultados se muestran también en la figura 10.

30 Los resultados muestran que la adición del tercer estabilizador puede mejorar de manera más efectiva el ciclo de vida de la batería, al tiempo que garantiza la seguridad de la batería. El tercer estabilizador puede ser cualquiera de los cuatro aditivos que se enumeran a continuación:

35 1) Se añade etoxi(pentafluoro)ciclotrifosfaceno (PFPN) en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso del electrolito, y una realización más preferida es de 0,5 a 2,9 % del electrolito;

40 2) Se añade etilhexil difenil fosfato (EHDP) en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso del electrolito;

3) Se añade hexafenoxiciclotrifosfaceno (HPCP) en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso del electrolito; y

4) Se añade 10-(2,5-dihidroxifenil)-10-hidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-oxidación (DOPO-HQ) en una cantidad de menos del 1,5 % en peso del electrolito.

45 Con referencia a la figura 10:

En la Muestra 1, el electrolito comprende el OE, IL y PFPN. La proporción OE:IL es 85 % en peso:15 % en peso. La proporción OE + $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$, $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (IL):_PFPN es 99,50 % en peso:0,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 1674 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 2, el electrolito comprende el OE, IL y PFPN. La proporción OE:IL es 85 % en peso:15 % en peso. La proporción OE + $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$, $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (IL):_PFPN es 98 % en peso:2 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 2291 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 3, el electrolito comprende el OE, IL y PFPN. La proporción OE:IL es 85 % en peso:15 % en peso. La proporción OE + $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$, $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (IL):_PFPN es 97,50 % en peso:2,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 2308 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 4, el electrolito comprende el OE, IL y PFPN. La proporción OE:IL es 85 % en peso:15 % en peso. La proporción OE + $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$, $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (IL):_PFPN es 97,10 % en peso:2,90 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 2315 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

En la Muestra 18, el electrolito comprende el OE, IL y DOPO-HQ. La proporción OE:IL es 85 % en peso:15 % en peso. La proporción OE + $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$, $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (IL):DOPO-HQ es 99,5 % en peso:0,5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 1957 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 19, el electrolito comprende el OE, IL y DOPO-HQ. La proporción OE:IL es 85 % en peso: 15 % en peso. La proporción OE + $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$, $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (IL):DOPO-HQ es 98,50 % en peso:1,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 2084 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 20, que es un control, el electrolito comprende solo OE. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 2163 y el tiempo de autoextinción es aproximadamente 35 segundos por gramo.

En la Muestra 21, que es un control, el electrolito comprende OE e IL, la proporción OE:IL es 85 % en peso:15 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo Negativo A en la batería resultante es 1396 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

La adición del tercer estabilizador hace que la batería sea comercialmente útil en lo que respecta a los ciclos de vida de carga y descarga. Sin embargo, las reacciones secundarias que se muestran en las figuras 3 a 6 requieren atención. La adición del retardante de la llama es necesaria pero provoca una reacción secundaria no deseada. Estas reacciones secundarias se inhiben mediante la adición del primer y segundo estabilizadores. La adición del primer y segundo estabilizadores no solo mejora los ciclos de vida de carga y descarga, sino que también evita las reacciones secundarias.

En la figura 12, se muestra un gráfico de voltamperometría cíclica para una batería en la que el electrolito no contiene $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ sino electrolito orgánico (OE) que comprende LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC). No hay reacción secundaria (reacción redox). Esto se confirma con el experimento que da como resultado los resultados de la tabla de la figura 11. Tras la adición de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, donde R = uno cualquiera de 2 a 10, las reacciones secundarias se detectan como se muestra en detalle en la figura 3.

Se agregan uno o más estabilizadores con la intención de inhibir la reacción secundaria como resultado de la adición de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, donde R = uno cualquiera de 2 a 10.

Con referencia a la figura 11, la prueba del pico de reacción secundaria se realiza utilizando un método de prueba de tres electrodos medido por la estación de trabajo electroquímica Autolab 302N.

El electrodo de trabajo es un electrodo Negativo A que comprende 92 % en peso de MCMB + 5 % en peso de Super P^(TM) + 3 % en peso de PVDF.

El electrodo de referencia comprende metal litio.

El contraelectrodo comprende metal litio.

El intervalo de exploración es 0-2,5 V y la velocidad de exploración es 1 mV/s.

La muestra 1 en la figura 11 es un control en el cual el electrolito no contiene $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ sino electrolito orgánico (OE) que comprende LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC). No hay ninguna reacción secundaria después de la prueba como se muestra en el gráfico de voltamperometría cíclica de la figura 12.

La muestra 2 en la figura 11 incluye 85 % en peso de OE, 10 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ y 5 % en peso de un primer estabilizador de $\text{PYR}_{14}\text{BF}_4$ en el electrolito. Se observa una reacción secundaria después de la prueba como se muestra en el gráfico de voltamperometría cíclica de la figura 13.

La muestra 3 en la figura 11 incluye 80 % en peso de OE, 15 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ y 5 % en peso de un primer estabilizador de $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ en el electrolito. No se observa una reacción secundaria después de la prueba como se muestra en el gráfico de voltamperometría cíclica de la figura 14.

La muestra 4 en la figura 11 incluye 80 % en peso de OE, 15 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ y 5 % en peso de un primer estabilizador de $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ en el electrolito. No se observa una reacción secundaria después de la prueba como se muestra en el gráfico de voltamperometría cíclica de la figura 15.

La muestra 5 en la figura 11 incluye 85 % en peso de OE, 10 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ y 5 % en peso de un segundo estabilizador $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ en el electrolito. Se observa una reacción secundaria después de la prueba como se muestra

en el gráfico de voltamperometría cíclica de la figura 16.

La muestra 6 en la figura 11 incluye 85 % en peso de OE, 10 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ y 5 % en peso de un segundo estabilizador $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ en el electrolito. Se observa una reacción secundaria después de la prueba como se muestra en el gráfico de voltamperometría cíclica de la figura 17.

La muestra 7 en la figura 11 incluye 80 % en peso de OE, 14 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, 1 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ como un primer estabilizador y 5 % en peso de un segundo estabilizador $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ en el electrolito. No se observa una reacción secundaria después de la prueba como se muestra en el gráfico de voltamperometría cíclica de la figura 18.

La muestra 8 en la figura 11 incluye 80 % en peso de OE, 9 % en peso de $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, 1 % en peso de $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ como un primer estabilizador y 10 % en peso de un segundo estabilizador $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ en el electrolito. No se observa una reacción secundaria después de la prueba como se muestra en el gráfico de voltamperometría cíclica de la figura 19.

Como se indica en la figura 2, el primer líquido iónico estabilizador a base de boro PYR_{1R} y el anión de BF_4 no contribuye a la inhibición del pico de la reacción secundaria. Como se observa en las muestras 5 y 6, cuando solo se usa un segundo estabilizador con $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ es decir, sin un primer estabilizador, no se observa inhibición del pico de la reacción secundaria. Cuando se usa el primer estabilizador sin un segundo estabilizador, parece ser ligeramente más eficaz que el uso de un segundo estabilizador sin un primer estabilizador, como se puede ver en los resultados de las Muestras 3 y 4 en comparación con las Muestras 5 y 6.

Ejemplo 1

Pruebas de rendimiento de la batería realizadas en baterías de la invención con electrolitos que contienen un primer, un segundo y un tercer estabilizador

El disolvente orgánico LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) se mezcla con $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ como el retardante de la llama, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ como el primer estabilizador, $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ como el segundo estabilizador para formar un disolvente principal del electrolito. El disolvente principal se prueba con diferentes cantidades de un tercer estabilizador seleccionado de un grupo que consiste en PFPN, EH-DP, HPCP y DOPO-HQ.

La batería resultante se prueba con el Sistema de prueba de rendimiento de baterías Neware.

Prueba de rendimiento de baterías con referencia a la figura 20:

La batería contiene un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y un electrolito.

El electrodo positivo comprende una composición de 90 % en peso de LiFePO_4 + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 5 % en peso de PVDF.

El electrodo Negativo A comprende una composición de 92 % en peso de MCMB + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 3 % en peso de PVDF.

El separador comprende un separador de polipropileno revestido de cerámica con un espesor de 20 μm .

El electrolito comprende el OE, $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ como el retardante de la llama, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$ como el primer estabilizador, $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ como el segundo estabilizador y un tercer estabilizador como se detalla en la Figura 20.

La batería resultante se carga y descarga a una velocidad de 0,2C. La condición de corte es cuando la batería se considera que no es válida, es decir, cuando la capacidad del ciclo de carga y descarga cae por debajo del 80 % de la capacidad original.

La prueba de autoextinción se realiza dejando caer 1,2 g del electrolito sobre una membrana de fibra de vidrio de 47 mm de diámetro que tiene un espesor de 0,5 mm. Se registra el tiempo de autoextinción.

Con referencia a la figura 20

En la Muestra 1, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$, $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ a 1:0,5:1 % en peso y PFPN como un tercer estabilizador a 2,0 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2013 y el tiempo de autoextinción es menos de 12 segundos por gramo.

En la Muestra 2, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno

(EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$, $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ a 1:0,5:1 % en peso y PFPN un tercer estabilizador a 2,5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2089 y el tiempo de autoextinción es menos de 8 segundos por gramo.

En la Muestra 3, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetil (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄BOB, PYR₁₄TFSI a 1:0,5:1 % en peso y PFPN_ un tercer estabilizador a 2,9 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2149 y el tiempo de autoextinción es menos de 8 segundos por gramo.

En la Muestra 4, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetil (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄BOB, PYR₁₄TFSI a 1:0,5:1 % en peso y PFPN_ un tercer estabilizador a 3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2315 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por dramo.

En la Muestra 5, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄BOB, PYR₁₄TFSI a 1:0,5:1 % en peso y PFPN_ un tercer estabilizador a 4 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2317 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 6, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄BOB, PYR₁₄TFSI a 1:0,5:1 % en peso y PFPN_ un tercer estabilizador a 5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2340 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 7, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetil (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄BOB, PYR₁₄TFSI a 1:0,5:1 % en peso y PFPN_ un tercer estabilizador a 10 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2452 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 8, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄BOB, PYR₁₄TFSI a 1:0,5:1 % en peso y EHDP como un tercer estabilizador a 4,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2173 y el tiempo de autoextinción es menos de 7 segundos por gramo.

En la Muestra 9, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄BOB, PYR₁₄TFSI a 1:0,5:1 % en peso y EHDP como un tercer estabilizador a 5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2188 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 10, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetil (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄BOB, PYR₁₄TFSI a 1:0.5:1 % en peso y HPCP como un tercer estabilizador a 4,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2098 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 11, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄BOB, PYR₁₄TFSI a 1:0.5:1 % en peso y HPCP como un tercer estabilizador a 5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2134 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 12, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetil (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄BOB, PYR₁₄TFSI a 1:0,5:1 % en peso y DOPO-HQ como un tercer estabilizador a 1,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2102 y el tiempo de autoextinción es menos de 10 segundos por gramo.

En la Muestra 13, es un control, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de

etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC). El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2163 y el tiempo de autoextinción es 35 segundos por gramo.

En la Muestra 14, es un control, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) y PYR₁₆PF₆, PYR₁₄BOB, PYR₁₄TFSI a 1:0,5:1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 1873 y el tiempo de autoextinción es menos de 25 segundos por gramo.

Ejemplo 2

Pruebas de rendimiento de la batería realizadas en baterías de la invención con electrolitos que contienen un primer, un segundo y un tercer estabilizador

El electrolito orgánico (OE) que comprende LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) se mezcla con PYR₁₆PF₆ como el retardante de la llama, PYR₁₄ODFB como el primer estabilizador, PYR₁₃TFSI como el segundo estabilizador para formar un disolvente principal del electrolito. El disolvente principal se prueba con diferentes cantidades de un tercer estabilizador seleccionado de un grupo que consiste en PFPN, EHDP, HPCP y DOPO-HQ.

La batería resultante se prueba con el Sistema de prueba de rendimiento de baterías Neware.

Prueba de rendimiento de baterías con referencia a la figura 21:

La batería contiene un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y un electrolito.

El electrodo positivo comprende una composición de 90 % en peso de LiFePO₄ + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 5 % en peso de PVDF.

El electrodo Negativo A comprende una composición de 92 % en peso de MCMB + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 3 % en peso de PVDF.

El separador comprende un separador de polipropileno revestido de cerámica con un espesor de 20 µm.

El electrolito comprende el (OE), PYR₁₆PF₆ como el retardante de la llama, PYR₁₄ODFB como el primer estabilizador, PYR₁₃TFSI como el segundo estabilizador y un tercer estabilizador como se detalla en la Figura 21.

La batería resultante se carga y descarga a una velocidad de 0,2C. La condición de corte es cuando la batería se considera que no es válida, es decir, cuando la capacidad del ciclo de carga y descarga cae por debajo del 80 % de la capacidad original.

La prueba de autoextinción se realiza dejando caer 1,2 g del electrolito sobre una membrana de fibra de vidrio de 47 mm de diámetro que tiene un espesor de 0,5 mm. Se registra el tiempo de autoextinción.

Con referencia a la figura 21

En la Muestra 1, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄ODFB, PYR₁₃TFSI a 1:0,5:1 % en peso y PFPN como un tercer estabilizador a 2,5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2078 y el tiempo de autoextinción es menos de 8 segundos por gramo.

En la Muestra 2, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄ODFB, PYR₁₃TFSI a 1:0,5:1 % en peso y PFPN un tercer estabilizador a 2,9 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2102 y el tiempo de autoextinción es menos de 8 segundos por gramo.

En la Muestra 3, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄ODFB, PYR₁₃TFSI a 1:0,5:1 % en peso y PFPN un tercer estabilizador a 3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2311 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 4, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato

de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 1:0,5:1 % en peso y PFPN_ un tercer estabilizador a 4 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2315 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 5, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 1:0,5:1 % en peso y PFPN_ un tercer estabilizador a 5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2338 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 6, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 1:0,5:1 % en peso y PFPN_ un tercer estabilizador a 10 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2433 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 7, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 1:0,5:1 % en peso y EHDP como un tercer estabilizador a 4,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2149 y el tiempo de autoextinción es menos de 7 segundos por gramo.

En la Muestra 8, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 1:0,5:1 % en peso y EHDP como un tercer estabilizador a 5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2176 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 9, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 1:0,5:1 % en peso y HPCP como un tercer estabilizador a 4,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2055 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 10, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 1:0,5:1 % en peso y HPCP como un tercer estabilizador a 5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2122 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 11, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 1:0,5:1 % en peso y DOPO-HQ como un tercer estabilizador a 1,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2095 y el tiempo de autoextinción es menos de 10 segundos por gramo.

En la Muestra 13, es un control, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC). El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2163 y el tiempo de autoextinción es 35 segundos por gramo.

En la Muestra 14, es un control, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) y $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 1:0,5:1 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 1824 y el tiempo de autoextinción es menos de 25 segundos por gramo.

Ejemplo 3

Pruebas de rendimiento de la batería realizadas en baterías de la invención con electrolitos que contienen un primer, un segundo y un tercer estabilizador

El disolvente orgánico (OE) que comprende LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) se mezcla con $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ como el retardante de la llama, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ como el primer estabilizador, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ como el segundo estabilizador para formar un disolvente principal del electrolito. El disolvente principal se prueba con diferentes

cantidades de un tercer estabilizador seleccionado de un grupo que consiste en PFPN, EHDP, HPCP y DOPO-HQ.

La batería resultante se prueba con el Sistema de prueba de rendimiento de baterías Neware.

5 Prueba de rendimiento de baterías con referencia a la figura 22:

La batería contiene un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y un electrolito.

El electrodo positivo comprende una composición de 90 % en peso de LiFePO_4 + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 5 % en peso de PVDF.

10 El electrodo Negativo A comprende una composición de 92 % en peso de MCMB + 5 % en peso de Super P^(RTM) + 3 % en peso de PVDF.

El separador comprende un separador de polipropileno revestido de cerámica con un espesor de 20 μm .

15 El electrolito comprende el OE, $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$ como el retardante de la llama, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$ como el primer estabilizador, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ como el segundo estabilizador y un tercer estabilizador como se detalla en la Figura 22.

20 La batería resultante se carga y descarga a una velocidad de 0,2C. La condición de corte es cuando la batería se considera que no es válida, es decir, cuando la capacidad del ciclo de carga y descarga cae por debajo del 80 % de la capacidad original.

La prueba de autoextinción se realiza dejando caer 1,2 g del electrolito sobre una membrana de fibra de vidrio de 47 mm de diámetro que tiene un espesor de 0,5 mm. Se registra el tiempo de autoextinción.

25 Con referencia a la figura 22 en la muestra 1, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 10:1:4 % en peso y PFPN como un tercer estabilizador a 2,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2251 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

35 En la Muestra 2, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 10:1:4 % en peso y PFPN un tercer estabilizador a 2,90 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2294 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

40 En la Muestra 3, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 10:1:4 % en peso y PFPN un tercer estabilizador a 3 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2315 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

45 En la Muestra 4, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 10:1:4 % en peso y PFPN un tercer estabilizador a 5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2337 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

50 En la Muestra 5, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 10:1:4 % en peso y PFPN un tercer estabilizador a 10 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2356 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

55 En la Muestra 6, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 10:1:4 % en peso y EHDP como un tercer estabilizador a 3,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2043 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

65 En la Muestra 7, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF_6 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$, $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$, $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 10:1:4 % en peso y EHDP como un tercer estabilizador a 4,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2098 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 8, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄ODFB, PYR₁₃TFSI a 10:1:4 % en peso y EHDP como un tercer estabilizador a 5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2156 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 9, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄ODFB, PYR₁₃TFSI a 10:1:4 % en peso y HPCP como un tercer estabilizador a 3,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 1894 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 10, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄ODFB, PYR₁₃TFSI a 10:1:4 % en peso y HPCP como un tercer estabilizador a 4,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 1902 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 11, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄ODFB, PYR₁₃TFSI a 10:1:4 % en peso y HPCP como un tercer estabilizador a 5 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 1941 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 12, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC), PYR₁₆PF₆, PYR₁₄ODFB, PYR₁₃TFSI a 10:1:4 % en peso y DOPO-HQ como un tercer estabilizador a 1,50 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2096 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

En la Muestra 13, es un control, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC). El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 2163 y el tiempo de autoextinción es 35 segundos por gramo.

En la Muestra 14, es un control, el electrolito comprende electrolito orgánico (OE) LiPF₆ 1 M con carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC)/carbonato de dietilo (DEC) (a 1:1:1 % en volumen) y 3,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) y PYR₁₆PF₆, PYR₁₄ODFB, PYR₁₃TFSI a 10:1:4 % en peso. El número de ciclo de vida de carga y descarga del electrodo A en la batería resultante es 1361 y el tiempo de autoextinción es menos de 6 segundos por gramo.

Los ejemplos 1 y 2 son las realizaciones más rentables de la invención, mientras que el ejemplo 3 es la realización que tiene el mejor rendimiento.

La invención se ha proporcionado únicamente a modo de ejemplo, y los expertos en la materia pueden realizar otras modificaciones y/o alteraciones de la realización descrita sin apartarse del alcance de la invención tal como se especifica en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un electrolito para una batería de iones de litio que comprende:

5 una sal de litio, y
un disolvente orgánico no acuoso que incluye un disolvente a base de carbonato, un retardante de la llama, un formador de película y un medio estabilizador,

10 en donde el retardante de la llama comprende $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ (sal hexafluorofosfato de N-Metil-N-alquilpirrolidinio) en la cantidad del 1 al 15 % en peso del electrolito, en donde en $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$, PYR representa pirrolidinio, el subíndice 1 indica el grupo metilo y el subíndice R indica el número de átomos de carbono en la cadena lateral de alquilo, en el cual R se selecciona de uno cualquiera de 2 a 10,
en donde el medio estabilizador incluye un primer y un segundo estabilizadores, que son diferentes entre sí y
15 en donde el primer estabilizador comprende un líquido iónico con catión PYR_{1R}^+ y un anión a base de boro diferente de BF_4^- , en donde el segundo estabilizador comprende un líquido iónico con catión PYR_{1R}^+ y/o con un anión seleccionado de un grupo que consiste en TFSI^- y FSI^- .

2. El electrolito según la reivindicación 1, en donde el $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ tiene un punto de fusión superior a 200 °C; en donde, opcionalmente el R es 2, 5 o 6.

20 3. El electrolito según la reivindicación 1, en donde R es 2, 3, 4, 5 o 6; en donde, opcionalmente, el anión a base de boro se selecciona de un grupo que consiste en bis(oxalato)borato (BOB^-), difluoro(oxalato)borato (ODFB^-) y bis(mandelato)borato (BMB^-).

25 4. El electrolito según la reivindicación 3, en donde el segundo estabilizador comprende un líquido iónico con catión PYR_{1R}^+ ; en donde, opcionalmente el R es 3 o 4; en donde, opcionalmente, el segundo estabilizador comprende un líquido iónico con un anión seleccionado de un grupo que consiste en TFSI^- y FSI^- .

30 5. El electrolito según la reivindicación 3, en donde la cantidad del primer estabilizador está entre el 0 % y el 5 % en peso del electrolito.

6. El electrolito según la reivindicación 4, en donde la cantidad del segundo estabilizador está entre el 0 % y el 10 % en peso del electrolito.

35 7. El electrolito según la reivindicación 3 que además comprende un tercer estabilizador; en donde el tercer estabilizador se selecciona de un grupo que consiste en etoxi(pentafluoro)ciclotrifosfaceno (PFPN), etilhexil difenil fosfato (EHDP), hexafenoxiciclotrifosfaceno (HPCP) y 10-(2,5-dihidroxifenil)-10-hidro-9-oxa- 10-fosfafenantreno-10-oxidación (DOPO-HQ); en donde opcionalmente, la cantidad de PFPN está entre el 0,5 % y el 10 % en peso del electrolito; en donde opcionalmente, la cantidad de EHDP está entre el 0,5 % y el 5 % en peso del electrolito; en donde
40 opcionalmente, la cantidad de HPCP está entre el 0,5 % y el 5 % en peso del electrolito; en donde opcionalmente, la cantidad de DOPO-HQ es menor o igual al 1,5 % en peso del electrolito; en donde opcionalmente, la cantidad de PFPN es del 0,5 % al 2,9 % en peso del electrolito.

45 8. El electrolito según la reivindicación 1, en donde el disolvente orgánico no acuoso comprende disolventes orgánicos a base de carbonato; en donde, opcionalmente, los disolventes orgánicos a base de carbonato se seleccionan de un grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC) y una mezcla de los mismos.

50 9. El electrolito según la reivindicación 1, en donde el formador de película se selecciona de un grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC) y carbonato de fluoroetileno (FEC).

10. El electrolito según la reivindicación 1, en donde la sal de litio comprende hexafluorofosfato de litio (LiPF_6).

11. Un electrolito para una batería de iones de litio que comprende:

55 una sal de litio,
un disolvente orgánico no acuoso que incluye un disolvente a base de carbonato, un retardante de la llama, un formador de película y un medio estabilizador,
en donde el retardante de la llama comprende $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$ (sal hexafluorofosfato de N-Metil-N-alquilpirrolidinio), el
60 medio estabilizador incluye un primer, un segundo y un tercer estabilizadores, que son diferentes entre sí y
en donde la sal de litio comprende LiPF_6 ; los disolventes orgánicos a base de carbonato se seleccionan de un grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC) y una mezcla de los mismos; el formador de película se selecciona de un grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC) y carbonato de fluoroetileno (FEC); en donde
65 en $\text{PYR}_{1R}\text{PF}_6$, PYR representa pirrolidinio, el subíndice 1 indica el grupo metilo y el subíndice R indica el número de átomos de carbono en las cadenas laterales de alquilo, en el cual R se selecciona de uno cualquiera de 2 a 10;

el primer estabilizador se selecciona de un grupo que consiste en bis(oxalato)borato (BOB⁻), difluoro(oxalato)borato (ODFB⁻) y bis(mandelato)borato (BMB⁻); el segundo estabilizador comprende un líquido iónico con un anión seleccionado de un grupo que consiste en TFSI⁻ y FSI⁻; y el tercer estabilizador se selecciona de un grupo que consiste en etoxi(pentafluoro)ciclotrifosfaceno (PFPN), etilhexil difenil fosfato (EHDP), hexafenoxiciclotrifosfaceno (HPCP) y 10-(2,5-dihidroxifenil)-10-hidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-oxidación (DOPO-HQ).

12. El electrolito según la reivindicación 11, en donde el retardante de la llama es $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$; el primer estabilizador es $\text{PYR}_{14}\text{BOB}$; el segundo estabilizador es $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ en una proporción de 1:0,5:1 % en peso; en donde, opcionalmente el retardante de la llama es $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$; el primer estabilizador es $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$; el segundo estabilizador es $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ en una proporción de 1:0,5:1 % en peso; en donde, opcionalmente el retardante de la llama es $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$; el primer estabilizador es $\text{PYR}_{14}\text{ODFB}$; el segundo estabilizador es $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ en una proporción de 10:1:4 % en peso; en donde, opcionalmente el disolvente orgánico a base de carbonato comprende EC, DMC y DEC a 1:1:1 % en volumen y el formador de película comprende el 3,5 % en peso de VC.

13. Una batería que comprende:

un electrodo positivo,
un electrodo negativo,
un separador, y
un electrolito como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

14. La batería según la reivindicación 13, en donde el electrodo positivo comprende LiFePO_4 ; en donde, opcionalmente el electrodo negativo está formado por un material seleccionado de un grupo que consiste en carbono y carbono/silicio (SiC); en donde, opcionalmente, el separador es una película compuesta formada por un material seleccionado de un grupo que consiste en polipropileno (PP), polietileno (PE), cerámica, fibra de vidrio y una combinación de los mismos.

N.º	Producto	Material 1	haluro de alquilo	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción
1	PYR ₁₂ Br	NM PD	Bromuro de 1-etilo	5°C	2 h
2	PYR ₁₃ Br	NM PD	Bromuro de 1-propilo	10°C	2 h
3	PYR ₁₄ Br	NM PD	Bromuro de 1-butilo	10°C	2 h
4	PYR ₁₅ Br	NM PD	Bromuro de 1-pentilo	60°C	2 h
5	PYR ₁₆ Br	NM PD	Bromuro de 1-hexilo	60°C	2 h
6	PYR ₁₇ Br	NM PD	Bromuro de 1-heptilo	70°C	2 h
7	PYR ₁₈ Br	NM PD	Bromuro de 1-octilo	70°C	2 h
8	PYR ₁₉ Br	NM PD	Bromuro de 1-nonilo	70°C	2 h
9	PYR ₁₁₀ Br	NM PD	Bromuro de 1-decilo	70°C	2 h
Nota: 1. NM PD : N metil pirrolidina					
2. relación molar : NM PD:haluro de alquilo = 1:1,1					
3. haluro de alquilo:agua DI = 1:1 % vol					

Figura 1

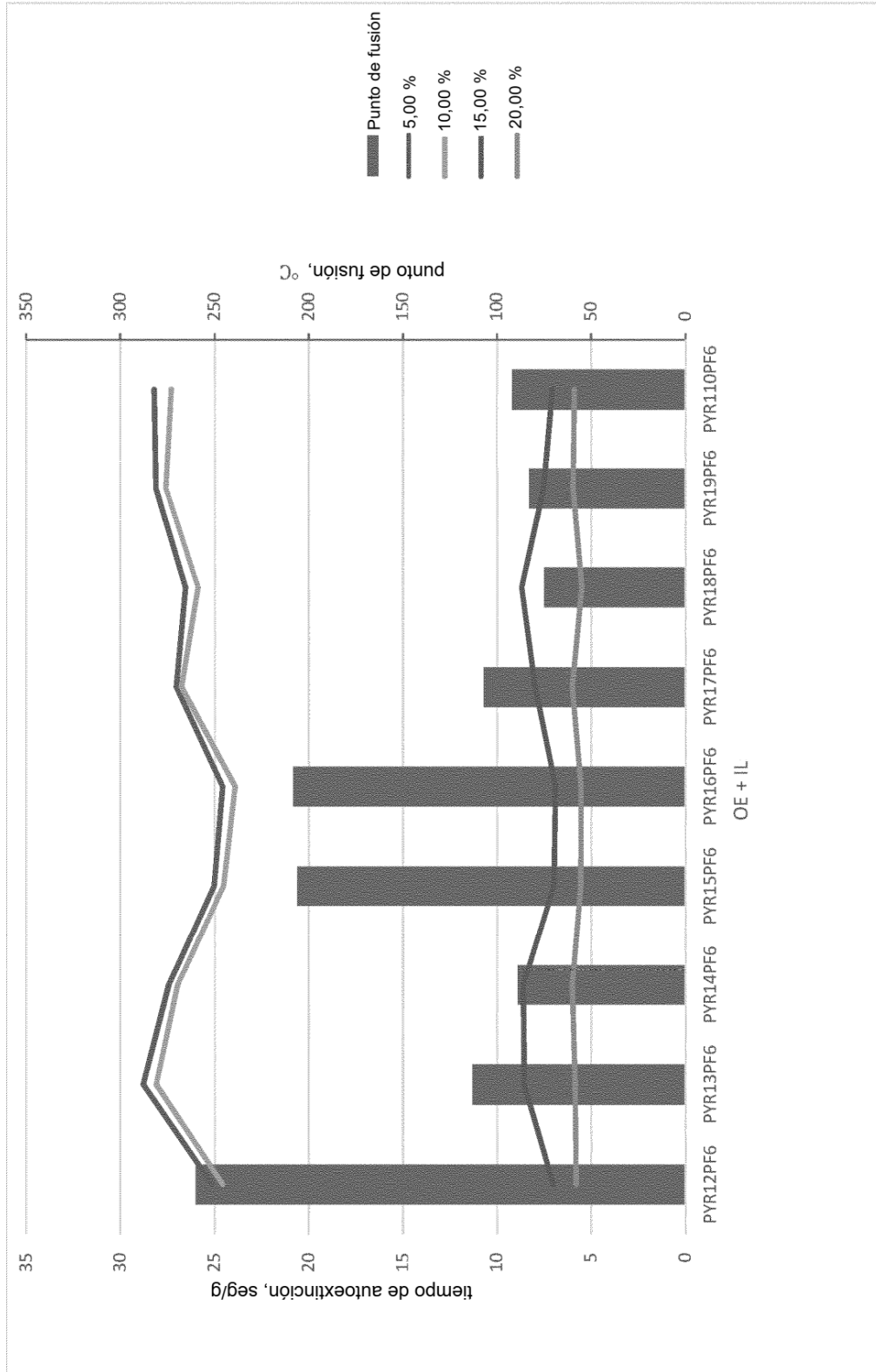
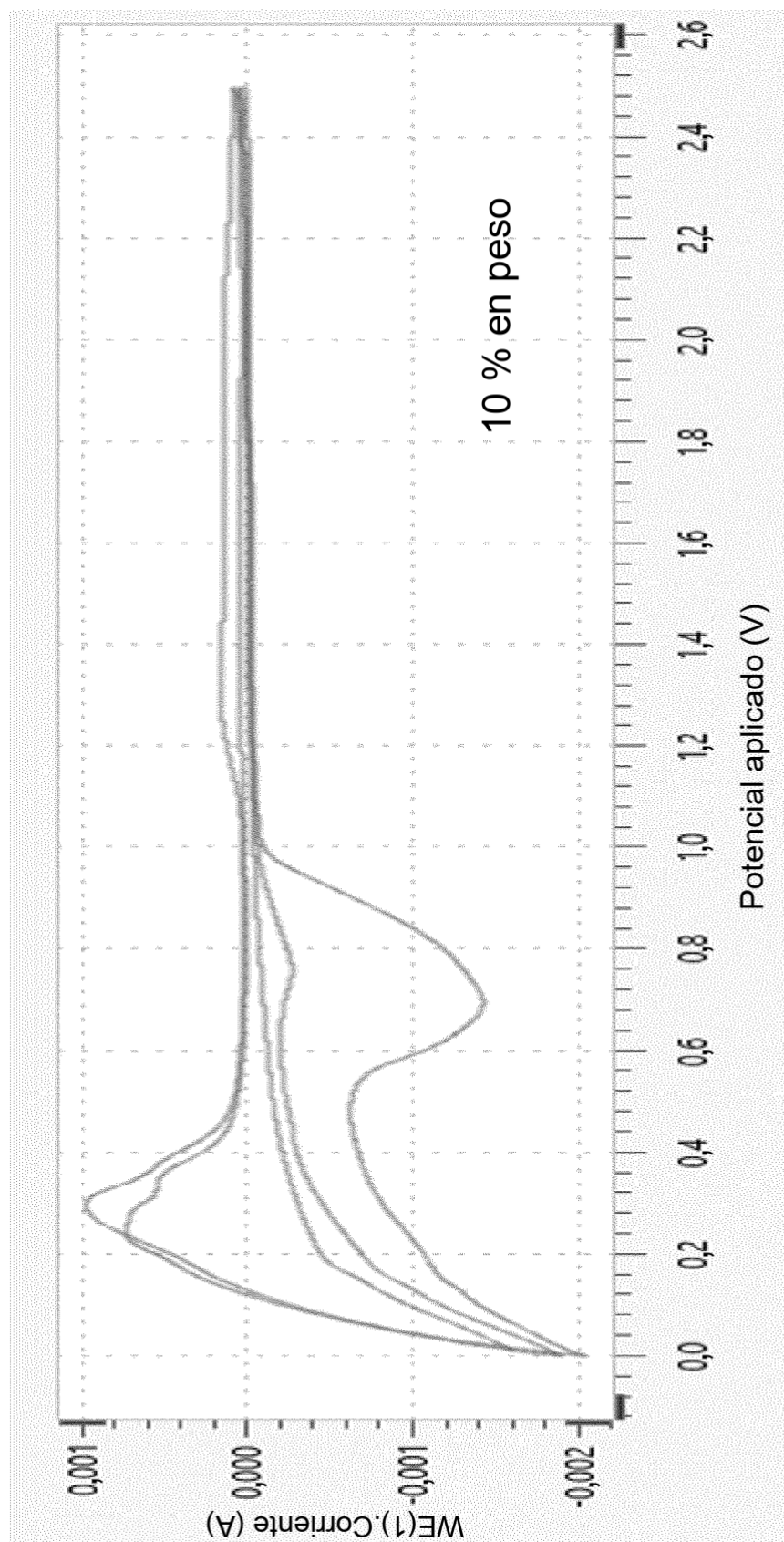


Figura 2

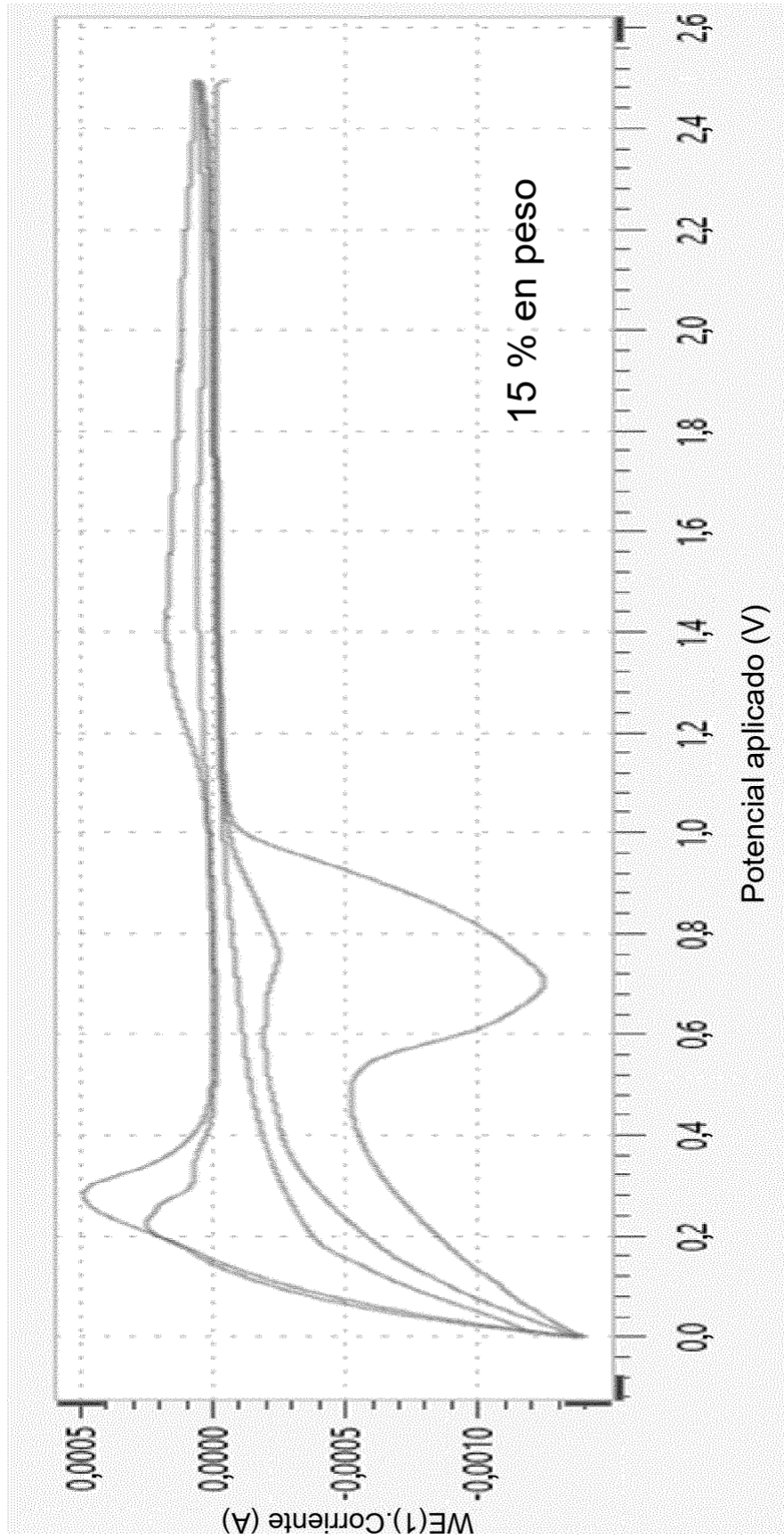
Elemento	reacción secundaria	electrolito orgánico (OE) + líquido iónico (IL)			
		5 % en peso	10 % en peso	15 % en peso	20 % en peso
PYR ₁₂ PF ₆	SÍ	ciclo de vida no más de 100 veces y la capacidad se mantiene en el 80 %			
PYR ₁₃ PF ₆	SÍ				
PYR ₁₄ PF ₆	SÍ				
PYR ₁₅ PF ₆	SÍ				
PYR ₁₆ PF ₆	SÍ				
PYR ₁₇ PF ₆	SÍ				
PYR ₁₈ PF ₆	SÍ				
PYR ₁₉ PF ₆	SÍ				
PYR ₁₁₀ PF ₆	SÍ				
Nota	electrolito orgánico (OE):				
	LiPF ₆ 1M con ((EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC))				

Figura 3



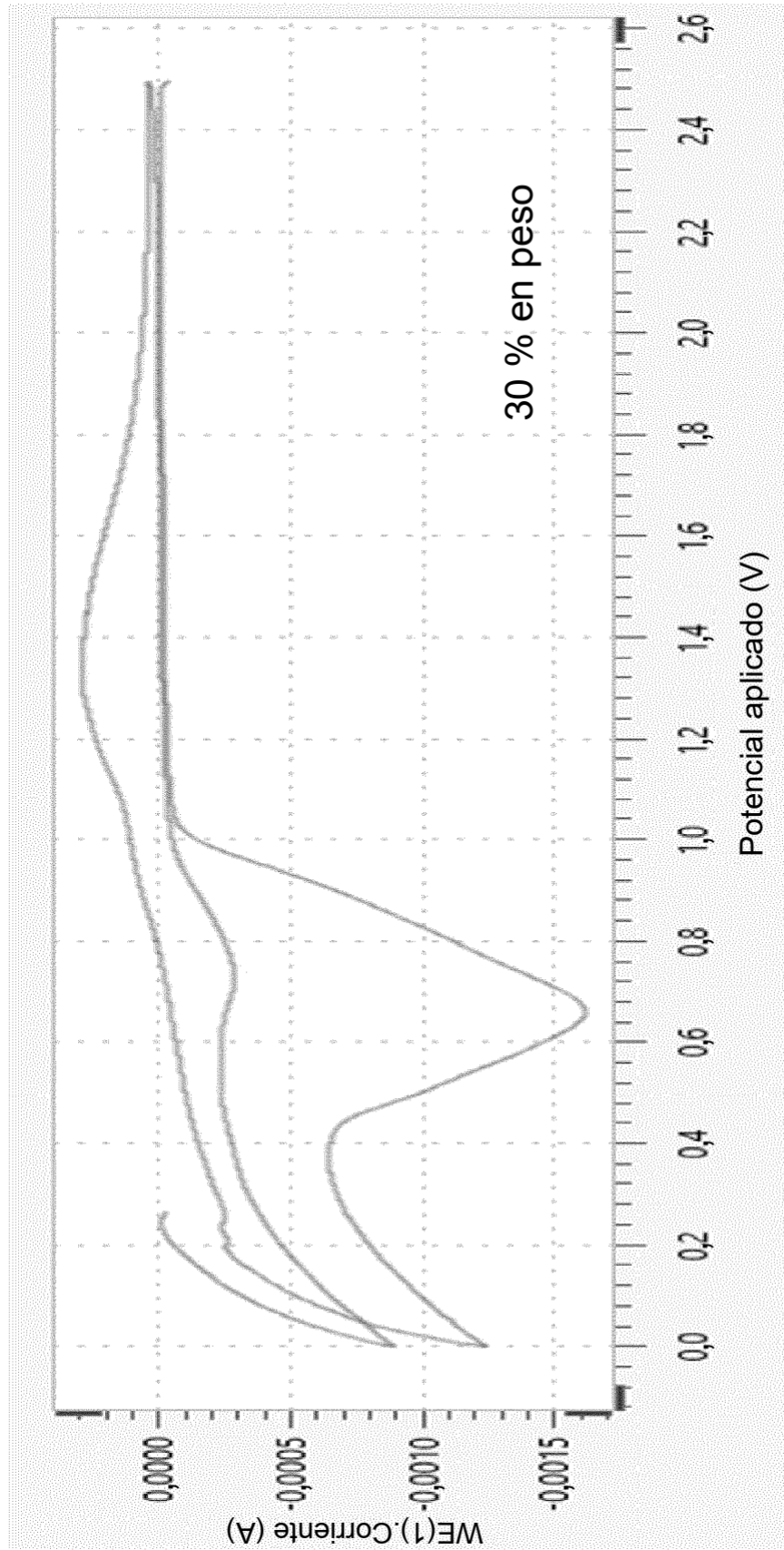
electrolito: LiPF_6 1M con ((EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC+IL) + 10 % p $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$))

Figura 4



electrolito: LiPF_6 1M con ((EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC+IL) + 15 % p $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$))

Figura 5



electrolito: LiPF_6 1M con ((EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC+IL) + 30 % p $\text{PYR}_{16}\text{PF}_6$))

Figura 6

N.º	Elemento	ciclo de vida del Negativo A	ciclo de vida del Negativo B
A	electrolito orgánico (OE)	2163	513
	Proporción de adición		
1	PYR ₁₂ PF ₆ 5 % en peso	98	105
2	PYR ₁₅ PF ₆ 5 % en peso	94	104
3	PYR ₁₆ PF ₆ 5 % en peso	97	102
4	PYR ₁₂ PF ₆ 10 % en peso	63	78
5	PYR ₁₅ PF ₆ 10 % en peso	50	69
6	PYR ₁₆ PF ₆ 10 % en peso	56	72
7	PYR ₁₂ PF ₆ 20 % en peso	38	37
8	PYR ₁₅ PF ₆ 20 % en peso	40	40
9	PYR ₁₆ PF ₆ 20 % en peso	32	32
10	PYR ₁₂ PF ₆ :PYR ₁₅ PF ₆ :PYR ₁₆ PF ₆ :OE = 10:5:5:80	36	36
11	PYR ₁₂ PF ₆ :PYR ₁₅ PF ₆ :PYR ₁₆ PF ₆ :OE = 5:10:5:80	34	34
Nota:	capacidad restante inferior al 80% con carga/descarga 0,2 C		
	electrolito orgánico:		
	LiPF ₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC)		

Figura 7

N.º	OE	PYR ₁₂ PF ₆	PYR ₁₅ PF ₆	PYR ₁₆ PF ₆	PYR ₁₄ BOB	PYR ₁₄ ODFB	PYR ₁₄ PMB	ciclo de vida del Negativo A	ciclo de vida del Negativo B
1	80%	15%			5%			572	178
2		15%				5%		558	182
3		15%					5%	542	175
4			15%		5%			546	163
5			15%			5%		537	149
6			15%				5%	523	152
7				15%	5%			539	184
8				15%		5%		542	172
9				15%			5%	512	167
10	87%		10%		3%			785	198
11			10%			3%		769	221
12			10%				3%	743	203
13	94%	5%			1%			925	234
14		5%				1%		937	252
15		5%					1%	909	226
16	100%							2163	513
Nota:		capacidad restante inferior al 80% con carga/descarga 0,2 C							
		electrolito orgánico:							
		LiPF ₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC)							

Figura 8

N.º	OE	PY R ₁₃ PF ₆	PY R ₁₄ BOB	PY R ₁₄ ODFB	PY R ₁₄ TFSI	PY R ₁₄ FSI	ciclo de vida del Negativo A	ciclo de vida del Negativo B
1	79%	15%	5%		1%		789	210
2		15%		5%	1%		801	201
3		15%	5%			1%	537	215
4		15%		5%		1%	521	228
5	84%	10%	5%		1%		1321	241
6		10%		5%	1%		1318	238
7		10%	5%			1%	759	253
8		10%		5%		1%	773	257
9	82%	10%	5%		3%		1433	253
10		10%		5%	3%		1437	240
11		10%	5%			3%	785	262
12		10%		5%		3%	792	279
13	93%	5%	1%		1%		1345	299
14		5%		1%	1%		1372	305
15		5%	1%			1%	910	310
16		5%		1%		1%	920	326
17	91%	5%	1%		3%		1537	306
18		5%		1%	3%		1587	328
19		5%	1%			3%	915	354
20		5%		1%		3%	908	369
21	100%						2163	513
Nota: capacidad restante inferior al 80% con carga/descarga 0,2 C								
electrolito orgánico (OE):								
Electrodo A: LiPF ₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC)								
Electrodo B: LiPF ₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p FEC)								

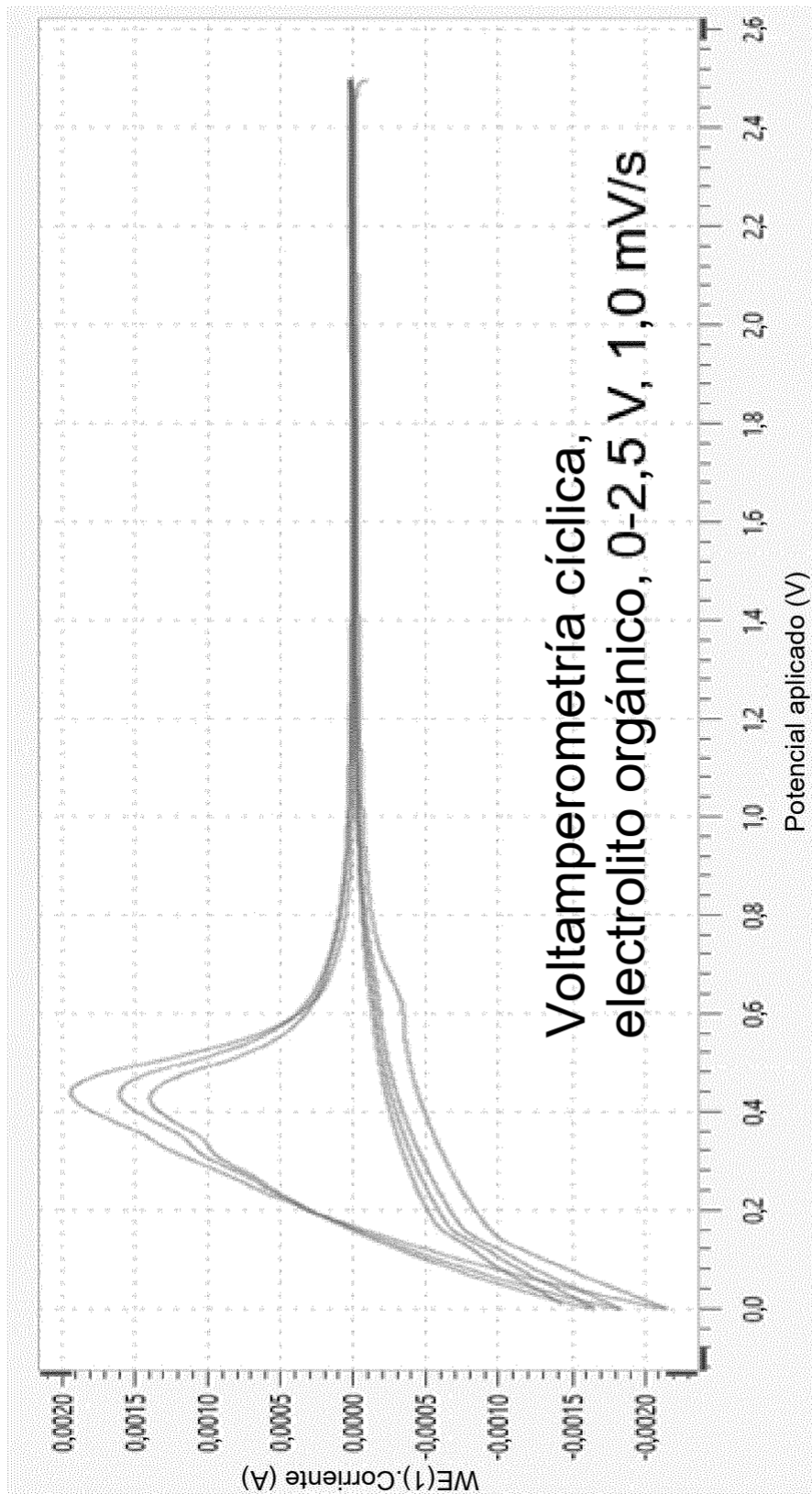
Figura 9

N.º	Disolvente principal	PFPN	EHDP	HPCP	DOPO-HQ	ciclo de vida del Negativo A	Tiempo de autoextinción seg/g
1	(OE+IL)	0,50%				1674	<6
2		2%				2291	<6
3		2,50%				2308	<6
4		2,90%				2315	<6
5		3%				2330	<6
6		5%				2392	<6
7		10%				2432	<6
8			0,50%			1637	<6
9			2%			1943	<6
10			3,50%			2098	<6
11			4,50%			2158	<6
12			5%			2153	<6
13				0,5%		1484	<6
14				2%		1599	<6
15				3,5%		1932	<6
16				4,5%		1908	<6
17				5%		1956	<6
18					0,5%	1957	<6
19					1,5%	2084	<6
20	OE					2163	35
21	OE+IL					1396	<6
Nota: electrolito orgánico (OE):							
LiPF ₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol)+3,5 % p VC)							
líquido iónico (IL):							
IL = PYR ₁₆ PF ₆ + PYR ₁₄ BOB + PYR ₁₄ TFSI = 10:1:4 % p							
PFPN	etoxi(pentafluoro)ciclotrifosfaceno						
EHDP	Etilhexil difenil fosfato						
HPCP	Hexafenoxiciclotrifosfaceno						
DOPO-HQ	10 (2,5-Dihidroxifenil)-10h-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido						

Figura 10

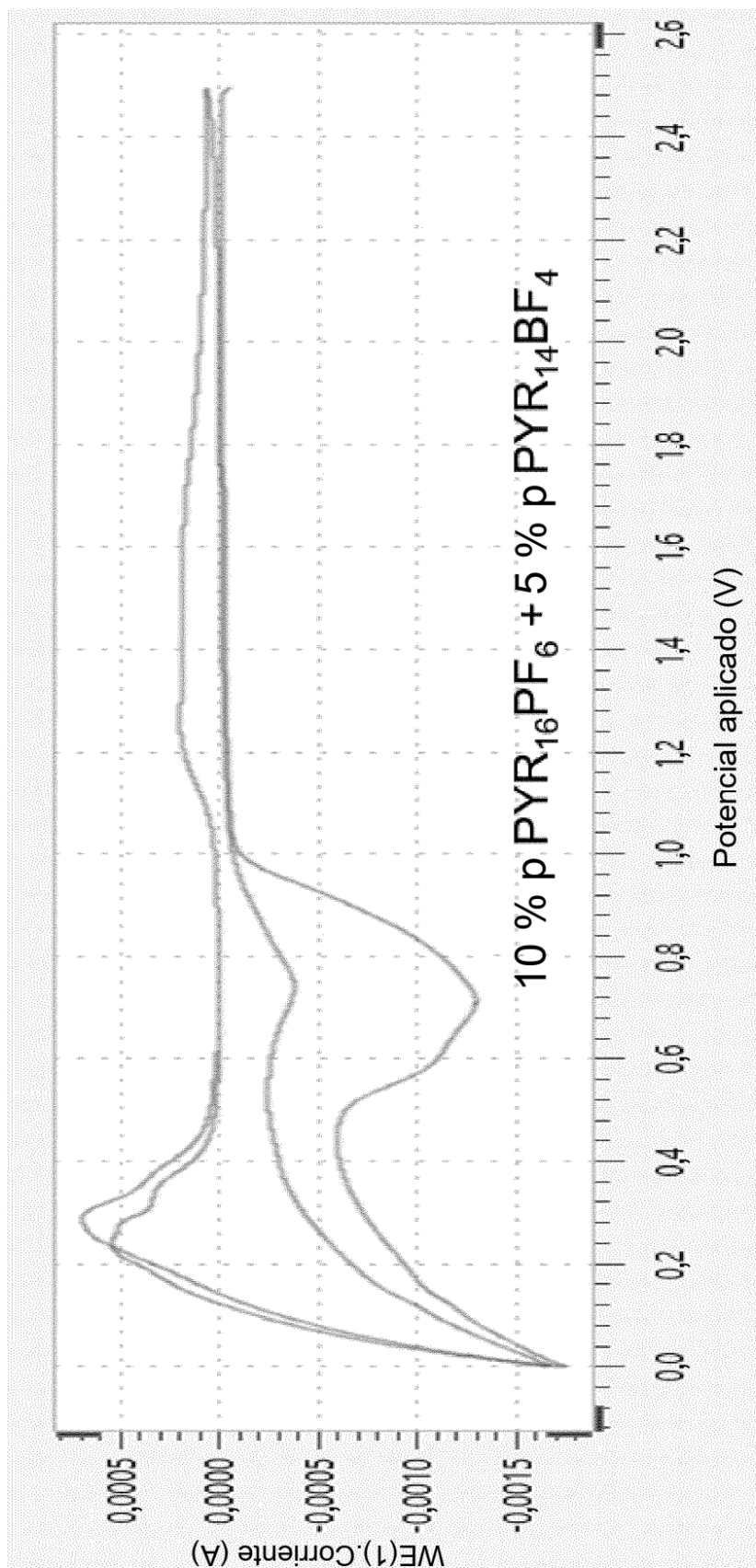
N.º	electrolito orgánico	líquido iónico retardante de la llama	1er estabilizador	2º estabilizador	reacción secundaria
1	OE	-	-	-	no
2	OE	10 % p PYR ₁₆ PF ₆	5 % p PYR ₁₄ BF ₄	-	Sí
3	OE	15 % p PYR ₁₆ PF ₆ ⁶	5 % p PYR ₁₄ ODFB	-	no
4	OE	15 % p PYR ₁₆ PF ₆	5 % p PYR ₁₄ BOB	-	no
5	OE	10 % p PYR ₁₆ PF ₆	-	5 % p PYR ₁₄ FSI	Sí
6	OE	10 % p PYR ₁₆ PF ₆	-	5 % p PYR ₁₄ TFSI	Sí
7	OE	14 % p PYR ₁₆ PF ₆	1 % p PYR ₁₄ BOB	5 % p PYR ₁₄ TFSI	no
8	OE	9 % p PYR ₁₆ PF ₆	1 % p PYR ₁₄ BOB	10 % p PYR ₁₄ TFSI	no

Figura 11



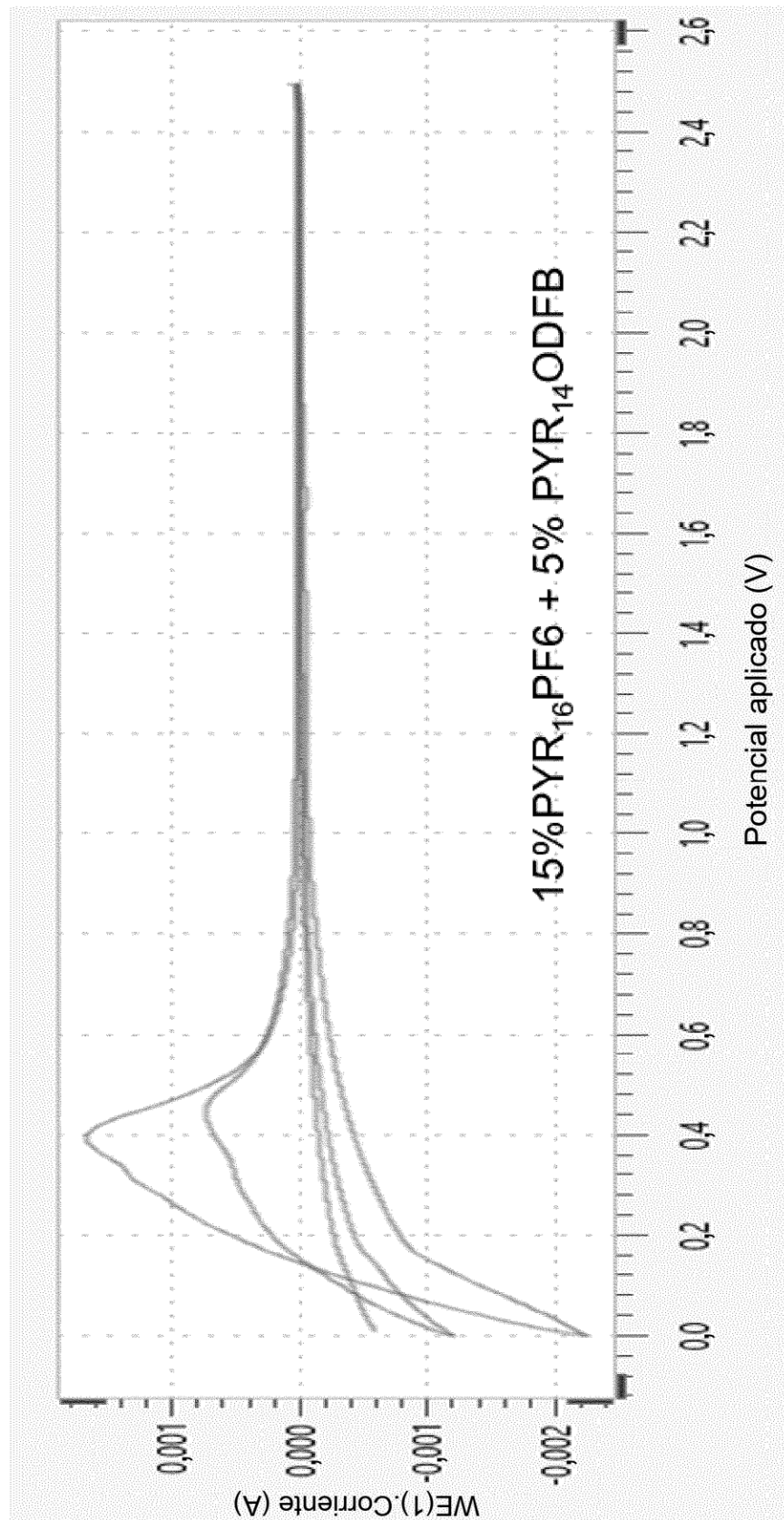
Electrolito orgánico: LiPF_6 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC)

Figura 12



Electrolito: LiPF₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC + 10 % p PYR₁₆PF₆ + 5 % p PYR₁₄BF₄)

Figura 13



Electrolito: LiPF₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC + 15 % p PYR₁₆PF₆ + 5 % p PYR₁₄ODFB)

Figura 14

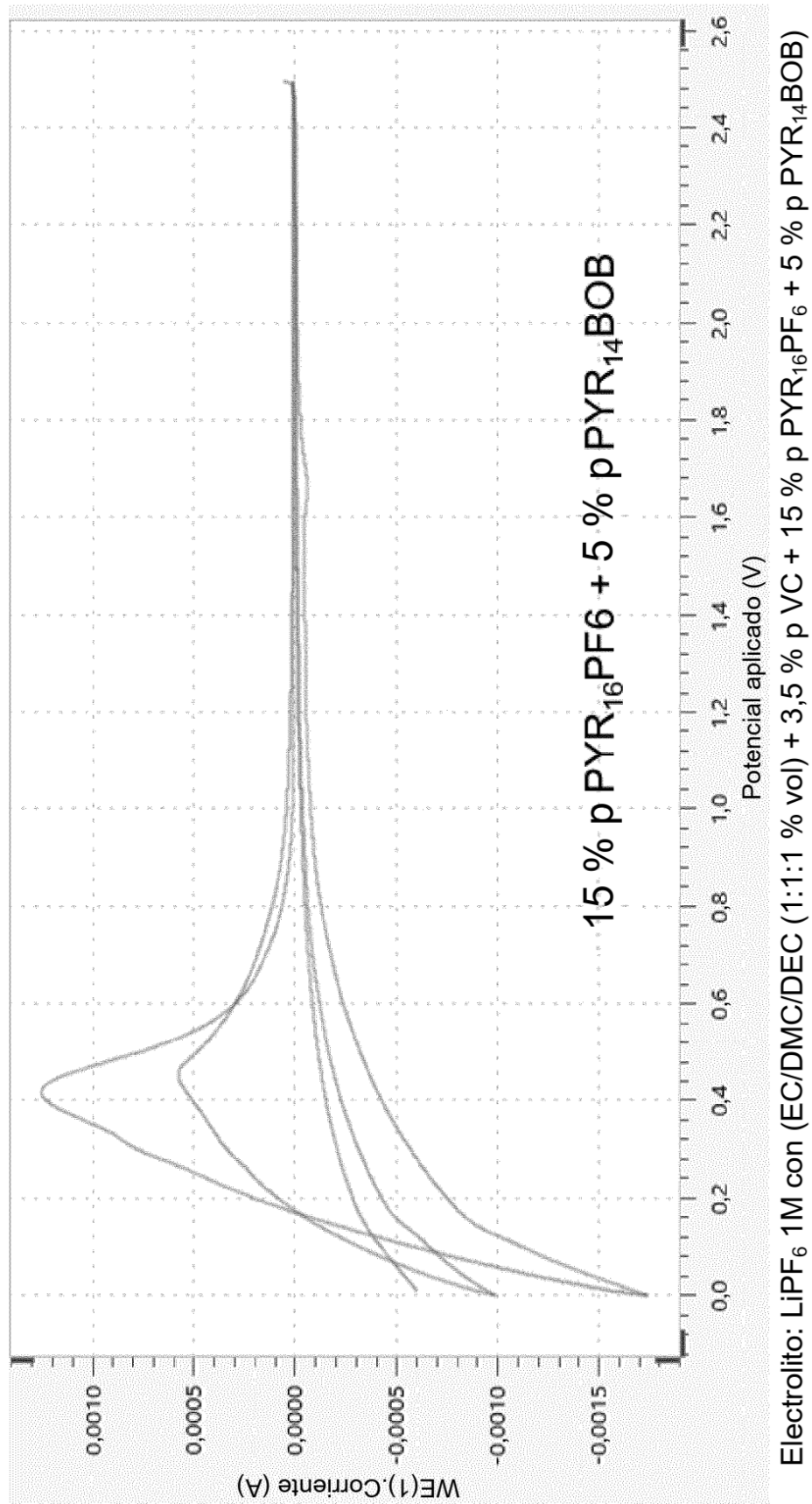
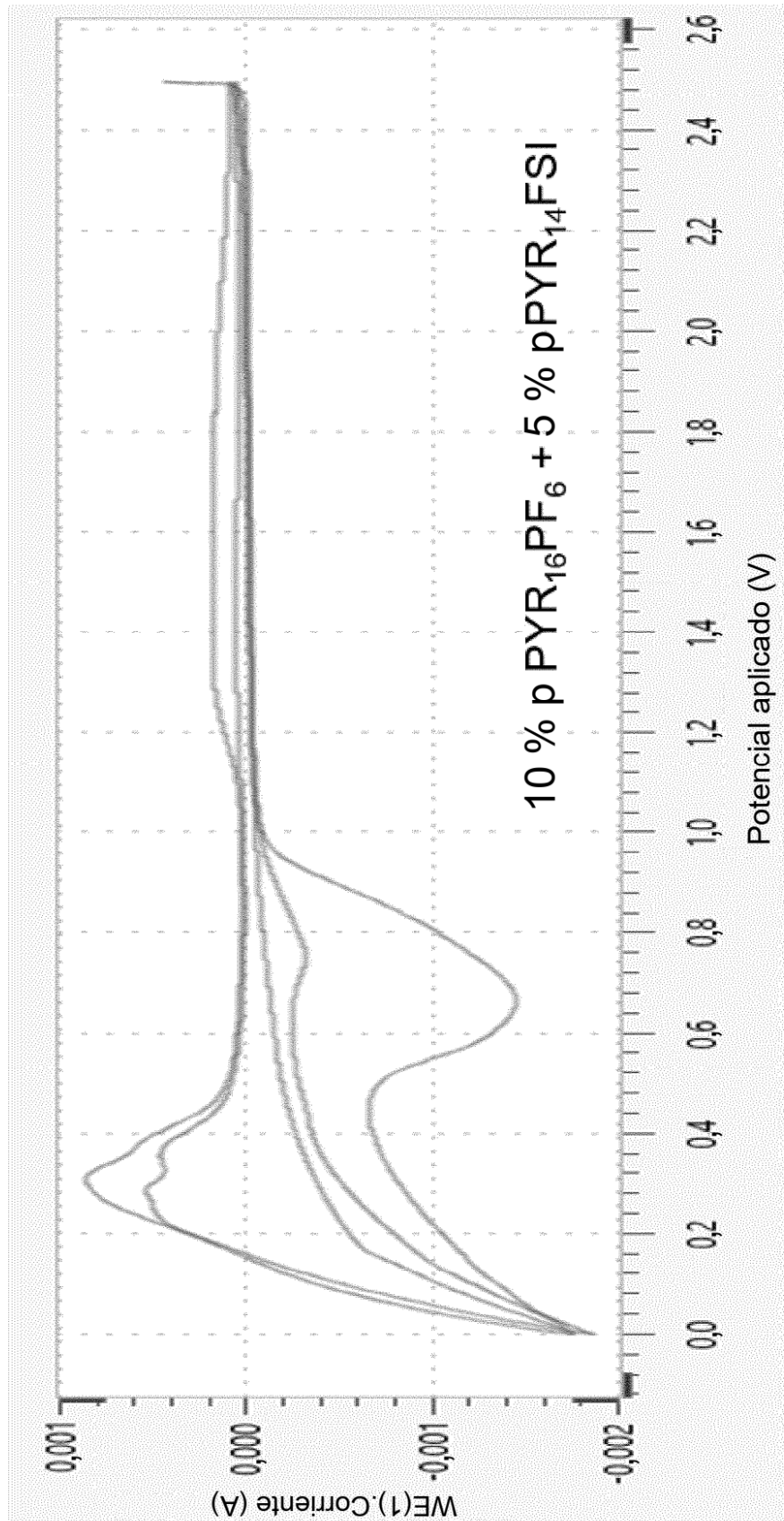
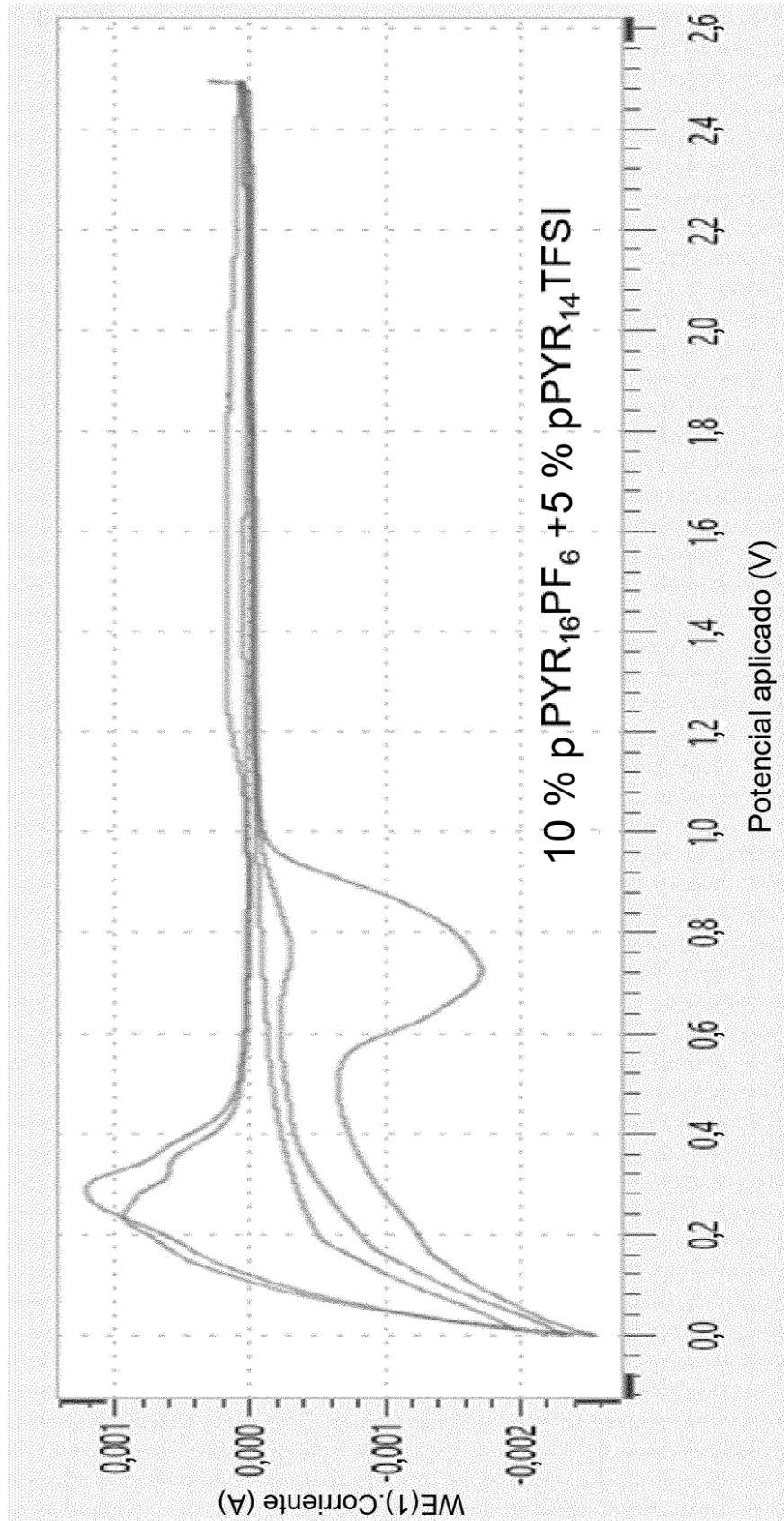


Figura 15



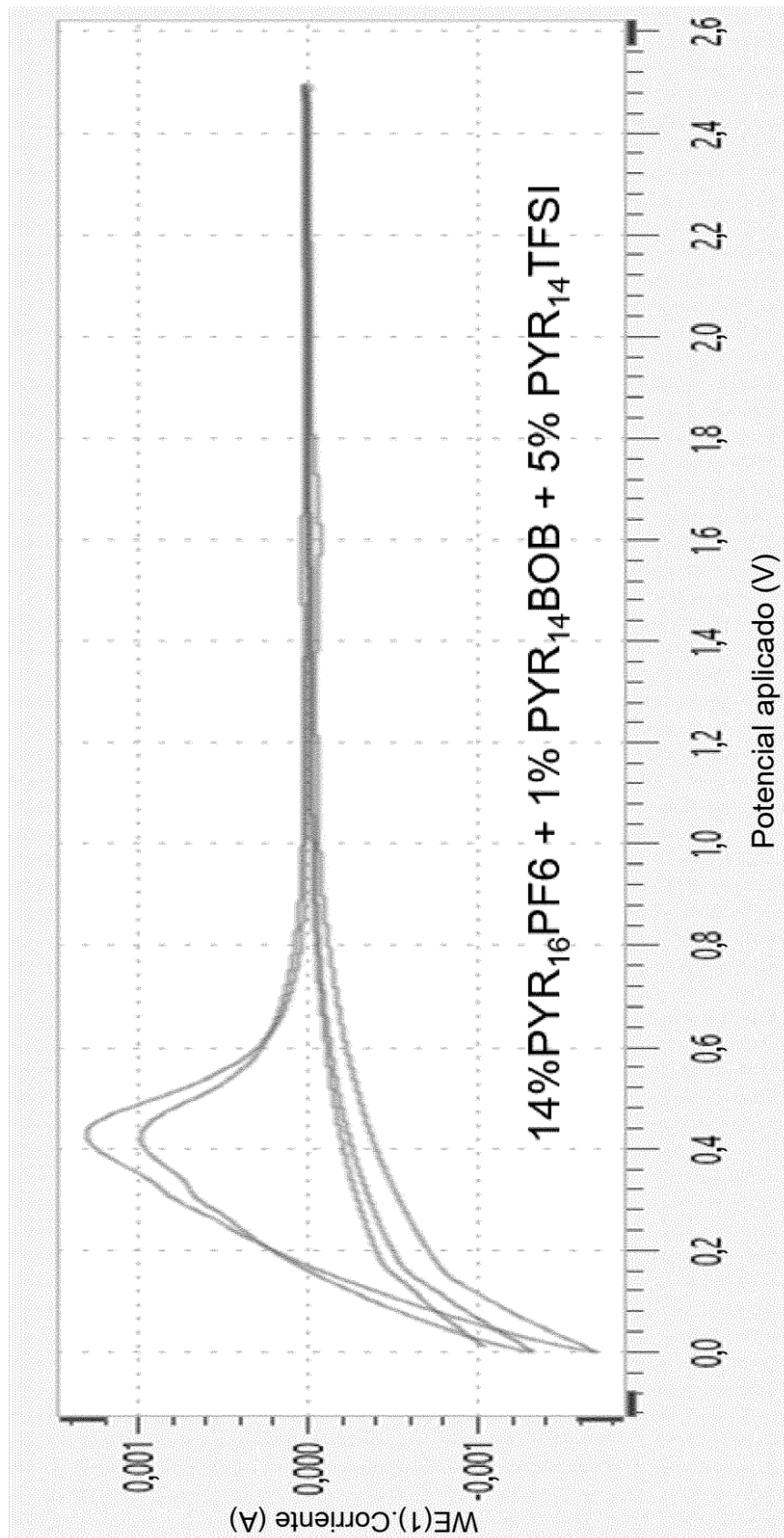
Electrolito: LiPF₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC + 10 % p PYR₁₆PF₆ + 5 % p PYR₁₄FSI)

Figura 16



Electrolito: LiPF₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC + 10 % p PYR₁₆PF₆ + 5 % p PYR₁₄TFSI)

Figura 17



Electrolito: LiPF₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC + 14 % p PYR₁₆PF₆ + 1 % p PYR₁₄BOB + 5 % p PYR₁₄TFSI

Figura 18

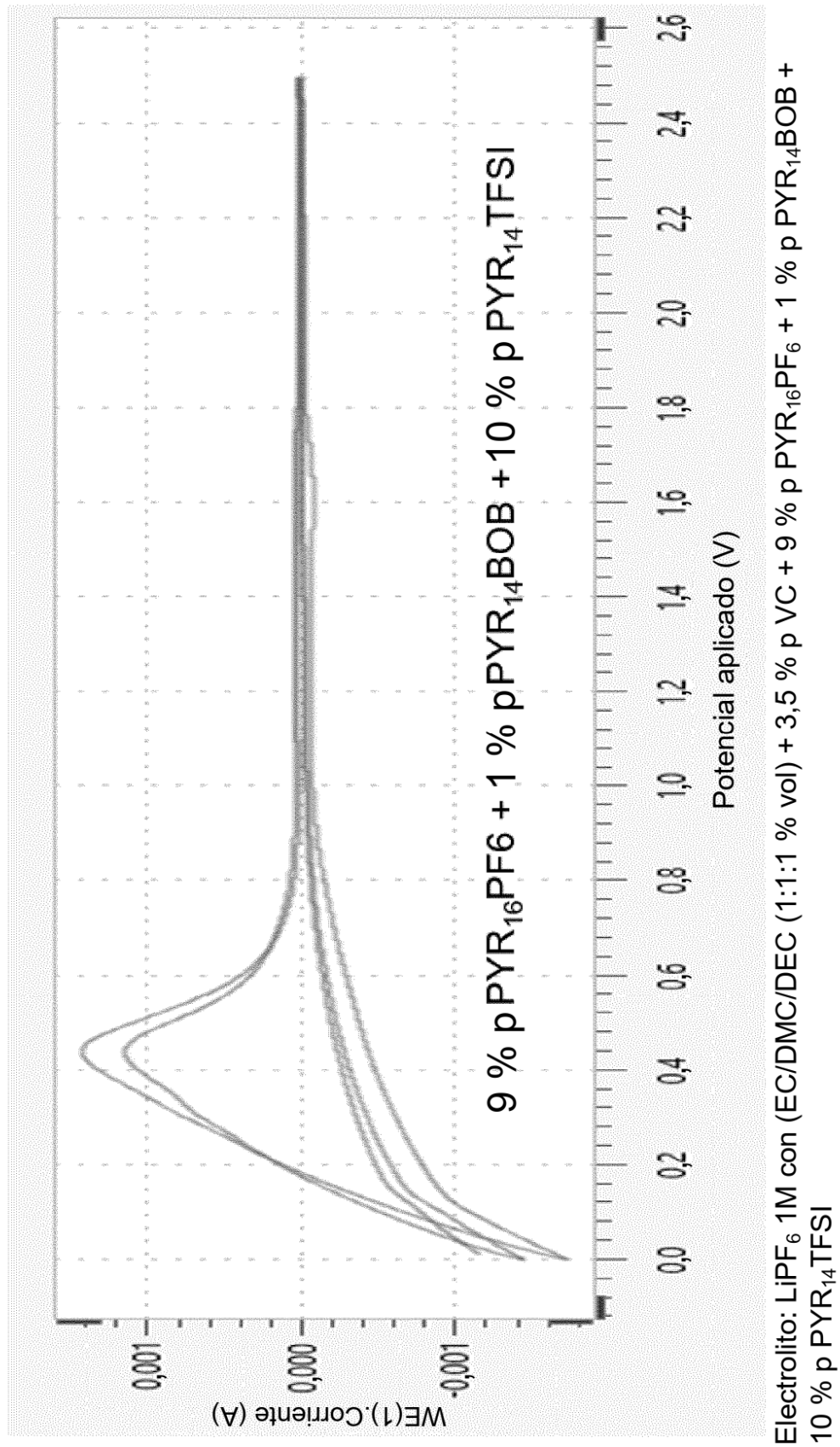


Figura 19

N.º	Disolvente principal	PFPN	EHDP	HPCP	DOPO-HQ	ciclo de vida del electrodo A	Tiempo de autoextinción seg/g
1	(OE+IL)	2,0%				2013	<12
2		2,5%				2089	<8
3		2,9%				2149	<8
4		3%				2315	<6
5		4%				2317	<6
6		5%				2340	<6
7		10%				2452	<6
8			4,5%			2173	<7
9			5%			2188	<6
10				4,5%		2098	<6
11				5%		2134	<6
12					1,5%	2102	<10
13	OE					2163	35
14	OE+IL					1873	<25
Nota: electrolito orgánico (OE):							
LiPF ₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC)							
líquido iónico (IL):							
IL = PYR ₁₆ PF ₆ + PYR ₁₄ BOB + PYR ₁₄ TFSI = 1:0,5:1 % p							
OE:IL=97,5:2,5 % p							
PFPN etoxi(pentafluoro)ciclotrifosfaceno							
EHDP Etilhexil difenil fosfato							
HPCP Hexafenoxiciclotrifosfaceno							
DOPO-HQ 10 (2,5-Dihidroxifenil)-10h-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido							

Figura 20

N. °	Disolvente principal	PFPN	EHDP	HPCP	DOPO -HQ	ciclo de vida del electrodo A	Tiempo de autoextinción seg/g
1	OE+IL	2,5%				2078	<8
2		2,9%				2102	<8
3		3%				2311	<6
4		4%				2315	<6
5		5%				2338	<6
6		10%				2433	<6
7			4,5%			2149	<7
8			5%			2176	<6
9				4,5%		2055	<6
10				5%		2122	<6
11					1,5%	2095	<10
12	OE					2163	35
13	OE+IL					1824	<25
Nota:	electrolito orgánico (OE):						
	LiPF ₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC)						
	líquido iónico (IL):						
	IL = PYR ₁₆ PF6 + PYR ₁₄ ODFB +PYR ₁₃ TFSI = 1:0,5:1 % p						
	PFPN	etoxi(pentafluoro)ciclotrifosfaceno					
	EHDP	Etilhexil difenil fosfato					
	HPCP	Hexafenoxiciclotrifosfaceno					
	DOPO -HQ	10 (2,5-Dihidroxifenil)-10h-9-oxa-10- fosfafenantreno-10-óxido					

N.º	Disolvente principal	PFPN	EHDP	HPCP	DOPO-HQ	ciclo de vida del Negativo A	Tiempo de autoextinción seg/g
1	OE+IL	2,5%				2251	<6
2		2,9%				2294	<6
3		3%				2315	<6
4		5%				2337	<6
5		10%				2356	<6
6			3,5%			2043	<6
7			4,5%			2098	<6
8			5%			2156	<6
9				3,5%		1894	<6
10				4,5%		1902	<6
11				5%		1941	<6
12					1,5%	2096	<6
13	OE					2163	35
14	OE+IL					1361	<6
Nota:	electrolito orgánico (OE):						
	LiPF ₆ 1M con (EC/DMC/DEC (1:1:1 % vol) + 3,5 % p VC)						
	líquido iónico (IL):						
	IL = PYR ₁₆ PF ₆ + PYR ₁₄ ODFB +PYR ₁₃ TFSI= 10:1:4 % p						
	PFPN	etoxi(pentafluoro)ciclotrifosfaceno					
	EHDP	Etilhexil difenil fosfato					
	HPCP	Hexafenoxiciclotrifosfaceno					
	DOPO-HQ	10 (2,5-Dihidroxifenil)-10h-9-oxa-10- fosfafenantreno-10-óxido					