

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 874 505**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2018** **PCT/FR2018/050683**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2018** **WO18172697**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2018** **E 18715218 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.03.2021** **EP 3577711**

54 Título: **Novedosos electrolitos a base de líquidos iónicos utilizables en dispositivos de almacenamiento electroquímico**

30 Prioridad:

23.03.2017 FR 1752435

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2021

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**CADRA, STÉPHANE;
SZYMCZAK, JONATHAN;
LE DIGABEL, MATTHIEU y
BILLER, AGNÈS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 874 505 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

Novedosos electrolitos a base de líquidos iónicos utilizables en dispositivos de almacenamiento electroquímico

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a novedosos electrolitos basados en al menos dos líquidos iónicos y en al menos una sal de litio, donde estos electrolitos se benefician en gran medida de una temperatura de fusión por debajo de la temperatura ambiente y de una conductividad iónica elevada (por ejemplo, superior a 1 mS/cm). Además, al menos uno de los líquidos iónicos específicos que forman parte de la composición de los electrolitos de la invención presenta una función estabilizante respecto de determinados materiales normalmente utilizados en la fabricación de electrodos, tales como los electrodos de grafito. Dichos electrolitos también resultan de interés para su uso en baterías secundarias, especialmente en lo que respecta a bajas pérdidas de capacidad durante el funcionamiento de dichas baterías y debido a un buen rendimiento de devolución de la energía almacenada durante la carga (es decir, en otras palabras, una buena eficiencia coulombica).

De esta manera, por todas sus propiedades electroquímicas, los electrolitos de la invención pueden ser de utilidad en todos los ámbitos relacionados con el almacenamiento electroquímico de energía, como es el caso de los acumuladores (o baterías secundarias) o, más específicamente, los acumuladores que aplican al menos un electrodo a base de grafito.

Los líquidos iónicos son sales específicas que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente (siendo el punto de fusión inferior a las temperaturas ambientales, por ejemplo, 20 °C), a diferencia de las sales clásicas, como el cloruro de sodio, que presentan un punto de fusión cercano a 180 °C, pudiéndose representar estos líquidos iónicos mediante la fórmula general siguiente:



en la que:

*A⁺ representa un catión, tal como un catión fosfonio o un catión amonio cuaternario; y

*X⁻ representa un anión orgánico, tal como un anión imiduro.

La particularidad de los líquidos iónicos, en lo que se refiere a su estado, procede, en concreto, de la diferencia morfológica entre el anión y la educación (por ejemplo, en lo que respecta al impedimento estérico y a la geometría) poco favorable al establecimiento de una forma cristalina de la sal.

Además, los líquidos iónicos presentan baja toxicidad, una inflamabilidad muy baja, una estabilidad electroquímica y una conductividad iónica interesantes.

Por ello, los líquidos iónicos presentan un gran interés en los campos que necesitan la puesta en práctica de soluciones conductoras de iones, y se pueden utilizar especialmente como electrolitos en dispositivos de almacenamiento de energía, tales como las baterías de seguridad de última generación, tales como las baterías de litio-azufre, las baterías de ion litio o también las baterías de flujo rédox.

Entre el conjunto de líquidos iónicos existentes, los más comunes y utilizados para su uso en baterías son del tipo *bis*(trifluorometanosulfonil)imiduro de N,N'-metil-alquil pirrolidinio (pudiendo el grupo alquilo ser un grupo n-propilo o un grupo n-butilo), debido a su buen comportamiento de ciclación en sistemas de ion Li, como explican Kim *et al.* en J. Power Sources, 199 (2012) 239-246.

Sin embargo, en el campo de las baterías, el punto limitante de estos líquidos iónicos sigue siendo su alta viscosidad e incompatibilidad con determinados materiales de electrodos, como es para el grafito, lo que induce una limitación del comportamiento de las baterías en términos de ciclación, la ciclación designa habitualmente el número de ciclos de carga/descarga que puede soportar una batería. Este fenómeno está especialmente vinculado a la exfoliación electroquímica que aparece cuando un electrodo de grafito entra en contacto con un líquido iónico. Un fenómeno de ese tipo se ha descrito especialmente en Lu *et al.*, en ACS nano, 3, 8, 2367-2375, para obtener con facilidad nanopartículas de carbono y de grafeno a partir de grafito.

Para diseñar un electrolito basado en líquidos iónicos que tenga un buen comportamiento de ciclación, algunos autores han tenido que recurrir a aditivos para electrolitos, cuya reactividad concreta permite estabilizar el funcionamiento de una celda electrolítica. La mayoría de los aditivos para electrolitos tienen la capacidad de formar un depósito protector (SEI) a la superficie de los electrodos, como es el caso del carbonato de vinilideno utilizado con este fin por Holzapfel *et al.* (Carbon, 47 (2005) 1488-1498) en sus formulaciones de electrolitos basados en líquidos iónicos.

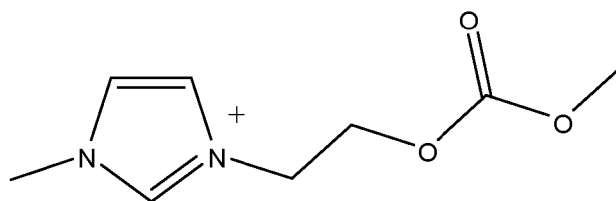
Asimismo, el documento 2015/340738 describe un método para modificar la solubilidad de los aniones polisulfuros en baterías de azufre-litio mediante un electrolito que comprende líquidos iónicos funcionalizados, dichos líquidos iónicos

funcionalizados tienen la fórmula C^+A^- , en la que:

A^- es un anión seleccionado del grupo compuesto por halogenuros, nitratos, fosfatos, imiduros, boratos, fosfazinas, acetatos y sulfonatos;

C^+ es un catión seleccionado entre amonios, sulfonios, fosfonios; anillos heterocíclicos de 5 o 6 eslabones que comprenden de 1 a 3 heteroátomos (nitrógeno, oxígeno y azufre), en el que uno o más de los átomos incluidos en el anillo está(n) sustituido(s) por uno o varios grupos o átomos, tales como halógenos, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, alcanos, ésteres, éteres, cetonas, carbonilos, alcoxialcanos, alquenos, alquinos, arios, nitrilos, silanos, sulfonas, tioles, fenoles, hidroxilos, aminas, iminas, aldehídos, ácidos carboxílicos, carbonatos y anhídridos de ácidos, pudiendo estar también cada uno de estos grupos sustituido; y que comprenden una o varias sales alcalinas y uno o varios codisolventes orgánicos.

El documento FR 3 002 086 describe un procedimiento de síntesis de líquidos iónicos que tienen un grupo funcional de carbonato y de líquidos iónicos obtenidos mediante este procedimiento, los líquidos iónicos que comprenden, como cationes, cationes que comprenden un grupo cargado positivamente de imidazolio, pirrolidinio o amonio, estando dicho grupo unido a un grupo carbonato, ilustrándose un ejemplo específico mediante el compuesto de fórmula siguiente:



El documento EP 2 549 577 se refiere a baterías secundarias de litio, que utilizan una solución electrolítica con propiedades ignífugas, comprendiendo dicha solución un líquido iónico que contiene iones *bis*(fluorosulfonil)imiduros.

Ejemplos concretos de cationes que pueden formar parte de la constitución de estos líquidos iónicos son cationes de alquilamonio, tales como trimetil-N-propilamonio, trietiamonio; cationes de imidazolio, tales como etilmetilimidazolio, butimetilimidazolio; cationes pirrolidinio, tales como N-metil-N-propilpirrolidinio y los cationes piperidinio, tales como N-metil-N-propilpiperidinio.

El documento WO 2010/023185 se refiere a acumuladores de ion litio que comprenden:

- un electrodo negativo que comprende, como material activo, grafito;
- un electrodo positivo que comprende, como material activo, $LiFePO_4$;
- un electrolito líquido que comprende al menos un líquido iónico de fórmula C^+A^- representando C^+ un catión y representando A^- un anión, y al menos una sal conductora, comprendiendo el electrolito líquido, además, un aditivo orgánico de carbonato de vinilileno.

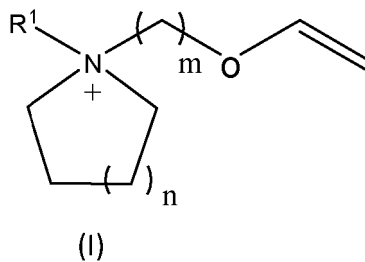
Más específicamente, el catión C^+ del líquido iónico descrito en el presente documento se selecciona entre los imidazolios sustituidos o no sustituidos, tales como los dialquilimidazolios, trialquilimidazolios, tetraalquilimidazolios y pentaalquilimidazolios, amonios cuaternarios, piperidinos no sustituidos o sustituidos tales como los dialquillpiperidinos, pirrolidinos no sustituidos o sustituidos tales como los dialquillpirrolidinos, pirazolios no sustituidos o sustituidos tales como los dialquillpirazolios, piridinios no sustituidos o sustituidos, tales como los alquillpiridinios, fosfonios tales como los tetraalquillfosfonios, sulfonios, tales como trialilsulfonios.

J. Phys.Chem., C 2008, 112, 16708-16713 describe el uso de líquidos iónicos en acumuladores que comprenden un electrolito basado en grafito, comprendiendo estos líquidos iónicos un catión de N-metil-N-propilpirrolidinio.

También, en vista de lo ya existente, los autores de la presente invención se han fijado como meta poner a punto novedosos electrolitos que, además de presentar una buena conductividad iónica, permiten una estabilización de la interfase entre el electrodo y el electrolito, especialmente cuando estos electrolitos se utilizan en un dispositivo de almacenamiento electroquímico que comprende un electrodo que comprende grafito. Estos novedosos electrolitos, una vez incorporados a dichos dispositivos, también deben contribuir a minimizar la pérdida de capacidad durante la ciclación y conseguir un buen rendimiento de devolución de la energía almacenada durante la carga (es decir, en otras palabras, una buena eficiencia culómbica).

Exposición de la invención

De esta manera, la invención se refiere a un electrolito que comprenda al menos una sal de litio y al menos dos líquidos iónicos, de los que al menos uno es un líquido iónico resultante de la asociación de al menos un catión que responde a la siguiente fórmula (I):



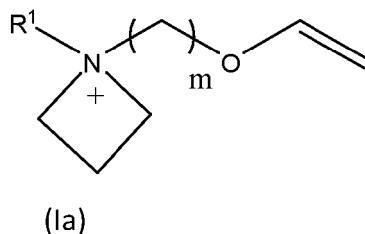
en la que:

- 5
- R¹ es un grupo hidrocarburo acíclico;
 - n es un número entero comprendido de 0 a 3;
 - m es un número entero comprendido de 1 a 4;

y al menos el anión Y.

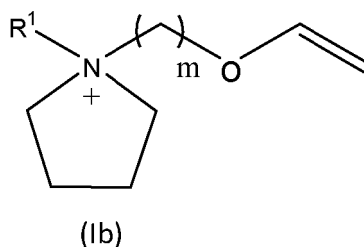
- 10
- Se entiende, según la formulación anterior, que la sal de litio anteriormente mencionada no es un líquido iónico y que los dos líquidos iónicos son líquidos iónicos diferentes, de los que al menos uno es un líquido iónico resultante de la asociación entre un catión de fórmula (I) y al menos un anión Y.
- 15
- Se entiende que el uno o varios cationes de fórmula (I) y el uno o varios aniones Y están asociados de manera que se garantice la electroneutralidad del líquido iónico resultante (en otras palabras, un líquido iónico en el que la una o varias cargas positivas de dichos uno o varios cationes equilibran la una o varias cargas negativas de dichos uno o varios aniones).
- 20
- Más detalladamente, el catión de fórmula (I) puede corresponder, dependiendo de los valores de n, a una de las fórmulas siguientes:

*para n=0, la fórmula (Ia) siguiente:



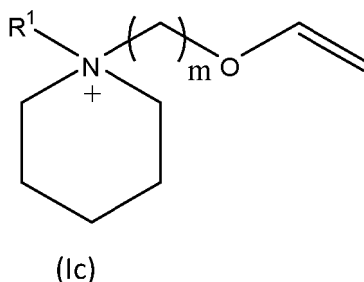
25

*para n=1, la fórmula (Ib) siguiente:

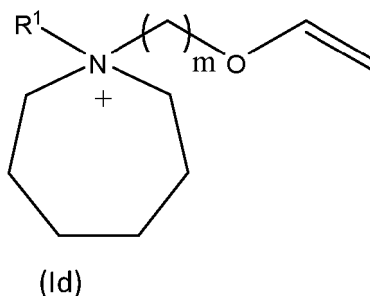


30

*para n=2, la fórmula (Ic) siguiente:



*para $n=3$, la fórmula (Id) siguiente:



5

De manera ventajosa, uno de los líquidos iónicos de los electrolitos de la invención es un líquido iónico, en el que el catión es un catión de fórmula (I) siendo n es igual a 1 (es decir, en otras palabras, un catión de fórmula (Ib)).

10 El grupo R^1 es un grupo hidrocarburo acíclico y, más específicamente, se puede tratar de un grupo hidrocarburo acíclico, lineal o ramificado, tal como un grupo alquilo, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Aún más específicamente, el grupo R^1 puede ser un grupo de fórmula $-C_pH_{2p+1}$, siendo p un número entero comprendido de 1 a 4, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n -propilo, un grupo isopropilo, un grupo n -butilo, un grupo isobutilo, un grupo $tert$ -butilo.

15

Como ejemplo, R^1 puede ser un grupo metilo.

Como ejemplo, m puede ser igual a 2.

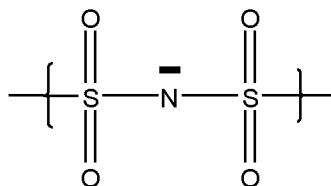
20 El anión Y puede ser un anión (en otras palabras, el contraión asociado al catión de fórmula (I)) seleccionado entre aniones halogenuro (por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro), anión nitrato, anión fosfato, aniones imiduro y, más específicamente, anión nitrato, anión fosfato o anión imiduro.

Más específicamente:

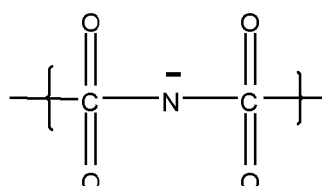
25

- cuando el anión es un anión nitrato, este responde a la fórmula NO_3^- ;
- cuando el anión es un anión fosfato, este responde a la fórmula PO_4^{3-} ;
- cuando el anión es un anión imiduro, eso significa, tradicionalmente, que incluye un radical imida, cuya carga negativa esté soportada por el átomo de nitrógeno, dicho átomo de nitrógeno está unido a dos grupos carbonilo o a dos grupo sulfonilo, pudiendo dicho radical imida estar representado por una de las fórmulas (II) y (III) siguientes:

30



(II)



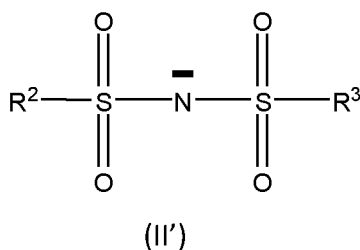
(III)

indicando los corchetes que los grupos $-SO_2-$ y $-CO_2-$ están unidos a otros grupos.

35

Ventajosamente, el anión es un anión imiduro, cuya carga negativa esté soportada por el átomo de nitrógeno, dicho átomo de nitrógeno está unido a dos grupos sulfonilo, pudiéndose representar un anión de ese tipo mediante la fórmula

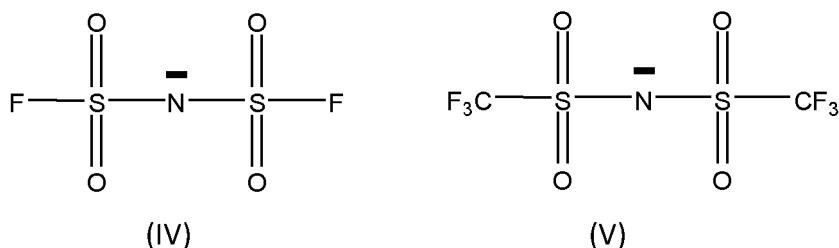
general (II') siguiente:



- 5 en la que R² y R³ representan, independientemente entre sí, un átomo de flúor o un grupo perfluorocarbonado.

Más específicamente, R² y R³ pueden representar, ambos, un átomo de flúor o, ambos, un grupo perfluorocarbonado, por ejemplo, un grupo perfluorometilo -CF₃.

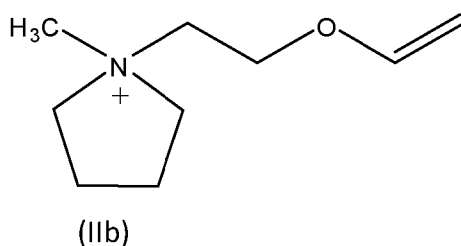
- 10 Los aniones imiduro concretos que responden a estas especificidades son los que tienen las fórmulas (IV) y (V) siguientes:



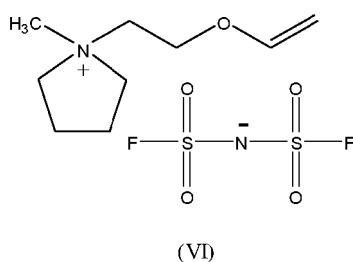
- 15 pudiendo estos aniones imiduro calificarse respectivamente como *bis*(fluorosulfonyl)imiduro y *bis*(trifluorometanosulfonyl)imiduro.

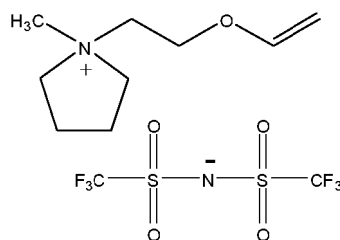
Aún más específicamente, uno de los líquidos iónicos de los electrolitos de la invención es un líquido iónico, en el que el catión es un catión de fórmula (I) siendo n es igual a 1 (es decir, en otras palabras, un catión de fórmula (Ib)) donde R¹ corresponde a un grupo metilo y siendo m igual a 2 y siendo el anión imiduro un anión *bis*(fluorosulfonyl)imiduro o *bis*(trifluorometanosulfonyl)imiduro.

En este caso, el catión responde a la siguiente fórmula (II):



Estos líquidos iónicos son por tanto el resultado de la asociación de un catión de fórmula (IIb) con un anión de fórmula (IV) o (V), respondiendo dichos líquidos iónicos a las respectivas fórmulas (VI) y (VII) siguientes:





(VII)

5 pudiendo nombrarse estos líquidos iónicos respectivamente *bis*(fluorosulfonil)imiduro de N-(metil)-(2-viniloxietil)pirrolidinio y *bis*(trifluorometanosulfonil)imiduro de N-(metil)-(2-viniloxietil)pirrolidinio.

10 Como se mencionó anteriormente, al menos uno de estos líquidos iónicos es un líquido iónico resultante de la asociación de al menos un catión que responde a la fórmula (I) anteriormente definida y de un anión Y, representando este uno o varios líquidos iónicos, ventajosamente, de 5 al 20 % del volumen total de los líquidos iónicos presentes en el electrolito, lo que significa, en este caso, que el electrolito comprende al menos otro líquido iónico cuya definición no responde a la misma definición en la que el catión responde a la fórmula (I) anterior y el anión es un anión Y.

15 También, en los electrolitos de la invención, al menos uno de estos líquidos iónicos puede ser un líquido iónico diferente de aquellos para los que se ha definido que el catión es un catión de fórmula (I) como se definió anteriormente y el anión es un anión Y.

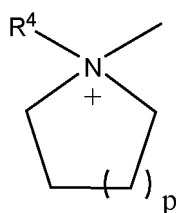
20 De manera más específica, en los electrolitos de la invención, al menos uno de estos líquidos iónicos es un líquido iónico resultante de la asociación entre un catión fosfonio, sulfonio, azetidinio, pirrolidinio o piperidinio y de un anión halogenuro, fosfato, nitrato o imiduro, entendiéndose que, cuando el catión es un catión azetidinio, pirrolidinio o piperidinio, el catión no responde a la fórmula (I) anteriormente definida.

Preferentemente, el anión es un anión imiduro.

Preferentemente, el catión es un catión pirrolidinio o piperidinio.

25 Cuando el catión es un catión azetidinio, pirrolidinio o piperidinio, se entiende que el catión no responde a la fórmula (I) anteriormente mencionada. Además, ventajosamente, este catión no comprende ningún grupo etilénico.

Un catión de ese tipo puede responder a la siguiente fórmula (VIII):



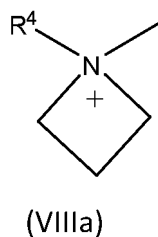
(VIII)

en la que:

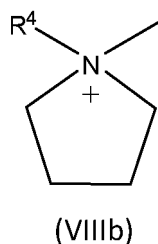
- R⁴ es un grupo hidrocarburo acíclico; y
- p es un número entero comprendido de 0 a 2.

Más detalladamente, el catión de fórmula (VIII) puede corresponder, dependiendo de los valores de p, a una de las fórmulas siguientes:

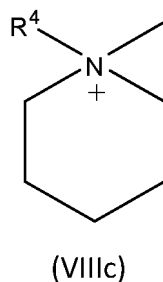
*para p=0, un catión azetidinio específico de la siguiente fórmula (VIIIa):



*para $p=1$, un catión pirrolidinio específico de la siguiente fórmula (VIIIb):



*para $p=2$, un catión piperidinio específico de la siguiente fórmula (VIIIc):



10 En lo que respecta a los aniones, pueden responder a las mismas definiciones que se han mencionado anteriormente con respecto a los líquidos iónicos que contienen un catión de fórmula (I).

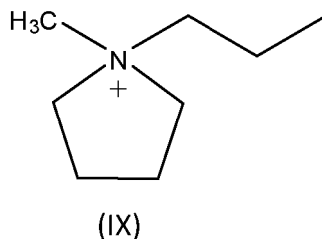
15 De manera ventajosa, uno de los líquidos iónicos de los electrolitos de la invención es un líquido iónico, en el que el catión es un catión de fórmula (VIII) siendo p igual a 1 (es decir, en otras palabras, un catión de fórmula (VIIIb)).

20 El grupo R^4 es un grupo hidrocarburo acíclico y, más específicamente, se puede tratar de un grupo hidrocarburo acíclico, lineal o ramificado, tal como un grupo alquilo, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Aún más específicamente, el grupo R^4 puede ser un grupo de fórmula $-C_pH_{2p+1}$, siendo p un número entero comprendido de 1 a 4, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *tert*-butilo.

Como ejemplo, R^4 puede ser un grupo *n*-propilo.

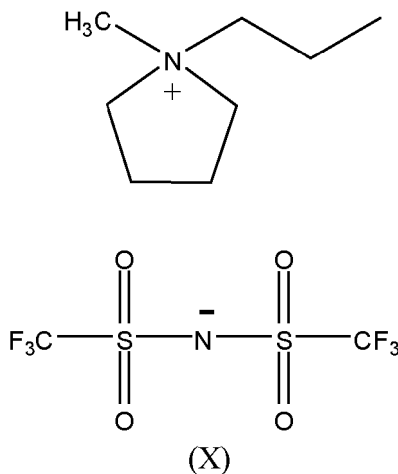
25 Aún más específicamente, uno de los líquidos iónicos de los electrolitos de la invención es un líquido iónico, en el que el catión es un catión de fórmula (VIII) siendo p igual a 1 (es decir, en otras palabras, un catión de fórmula (VIIIb)) donde R^4 corresponde a un grupo *n*-propilo y el anión imiduro es un anión *bis*(trifluorometanosulfonyl)imiduro.

En este caso, el catión responde a la siguiente fórmula (IX):



Este líquido iónico es por tanto el resultado de la asociación de un catión de fórmula (IX) con un anión de fórmula (V), respondiendo dicho líquido iónico a la siguiente fórmula (X):

5



10 pudiéndose nombrar este líquido iónico *bis*(trifluorometanosulfonil)imiduro de N,N-(metil)-(propil)-pirrolidinio.

Además, los electrolitos de la invención comprenden al menos una sal de litio.

15 Como ejemplos de sales de litio, se pueden citar hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), tetrafluoroborato de litio (LiBF₄), *bis*(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio (conocido con la abreviatura LiTFSI), hexafluoroarsenato de litio (LiAsF₆), nitrato de litio (LiNO₃) o también el perclorato de litio (LiClO₄).

La sal de litio también puede estar comprendida en los electrolitos de la invención en una cantidad de 0,1 a 2 moles de sal por litro de líquidos iónicos.

20

Según un modo de realización de la invención, los electrolitos particulares de la invención pueden comprender, incluso estar constituidos exclusivamente:

- 25 - por un líquido iónico resultante de la asociación de al menos un catión que responde a la fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente y de al menos un anión Y (por ejemplo, un líquido iónico resultante de la asociación entre un catión de fórmula (Ib) tal como se ha definido anteriormente y un anión imiduro);
- de un líquido iónico diferente de aquellos para los que el catión es un catión de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente y el anión es un anión Y, (por ejemplo, un líquido iónico resultante de la asociación entre un catión de fórmula (VIIIb) tal como se ha definido anteriormente y un anión imiduro); y
- 30 - una sal de litio.

Más específicamente, un electrolito particular según la invención es un electrolito que comprende:

- 35 - un líquido iónico de fórmula (VI) tal como se ha definido anteriormente;
- un líquido iónico de fórmula (X) tal como se ha definido anteriormente;
- un sal de litio *bis*(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio.

40 Los electrolitos de la invención presentan especialmente interés para los sistemas de almacenamiento electroquímico, en los que uno de los electrodos contiene grafito. En efecto, parece que la funcionalidad específica presente en el electrolito (con más detalle, la función viniloxi presente en el catión de fórmula (I)) es adecuado para polimerizarse en la superficie de un electrolito que contiene grafito y generar, de esta manera, una capa protectora, para eliminar, incluso suprimir, el fenómeno de exfoliación inherente a la puesta en contacto de un líquido iónico con el grafito.

Además, gracias a esta función viniloxi que incluye pares de electrones libres en el átomo de oxígeno, parece que la capa protectora formada sobre la superficie del electrodo también muestra buena capacidad para transmitir los iones litio a su espesor. Este fenómeno se traduce en una capacidad real del sistema de almacenamiento electroquímico más cercano de la capacidad nominal de un electrodo que contiene grafito, en comparación a un electrolito que contiene, como líquido iónico, solamente un líquido iónico convencional.

Así, la invención se refiere también a un dispositivo de almacenamiento electroquímico (por ejemplo, una batería o un acumulador) que comprende al menos una celda que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo separados entre sí por un separador que comprende, un electrolito según la invención. Más específicamente, el uno o más de dichos electrodos es un electrodo que comprende, como material activo, grafito.

Antes de pasar a una descripción más detallada de los dispositivos de almacenamiento electroquímico, se especifican las siguientes definiciones.

Por electrodo positivo, se entiende, tradicionalmente, tanto en lo que antecede como en lo sucesivo, el electrodo que actúa como cátodo, cuando el acumulador proporciona corriente (es decir, cuando está el proceso de descarga) y que actúa como ánodo cuando el acumulador está en proceso de carga.

Por electrodo negativo, se entiende, tradicionalmente, tanto en lo que antecede como en lo sucesivo, el electrodo que actúa como ánodo, cuando el acumulador proporciona corriente (es decir, cuando está el proceso de descarga) y que actúa como cátodo, cuando el acumulador está en proceso de carga.

Se precisa que cada uno de los electrodos incluye un material activo, es decir, un material que está directamente implicado en las reacciones de inserción y de desinserción del litio durante las reacciones de carga o descarga.

Además de la presencia de un material activo, el electrodo puede comprender un aglutinante polimérico, tal como el polifluoruro de vinilideno (conocido con la abreviatura PVDF), una mezcla de carboximetilcelulosa (conocida con la abreviatura CMC) con un caucho de tipo estireno-butadieno (conocido con la abreviatura SBR) o con ácido poliacrílico (conocido con la abreviatura PAA) así como uno o varios adyuvantes conductores de la electricidad, que pueden ser materiales carbonados tales como negro de carbono.

También, desde un punto de vista estructural, el electrodo se puede presentar en forma de un material compuesto que comprende una matriz de aglutinante(s) polimérico(s), tales como PVDF (por ejemplo, en cantidad de 1 al 10 % de la tinta depositada sobre el colector y precursor del material compuesto), en el que se dispersan las cargas compuestas por el material activo (por ejemplo, en cantidad de 80 al 95 % de masa de la tinta depositada en el colector y precursor del material compuesto) y opcionalmente el uno o más adyuvantes conductores de la electricidad, tal como el negro de carbono (por ejemplo, en cantidad de 1 al 8 % de la masa de la tinta depositada sobre el colector y precursor del material compuesto), estando depositado dicho material compuesto sobre un colector de corriente.

El colector de corriente puede ser un colector de cobre, cuando el electrodo sea un electrodo negativo, mientras que el colector de corriente puede ser un colector de aluminio, cuando el electrodo sea un electrodo positivo.

Más específicamente, el electrodo que comprende grafito puede ser el electrodo negativo, en cuyo caso, el dispositivo de almacenamiento electroquímico puede ser ventajosamente un acumulador de tipo ion litio.

En este caso, el electrodo positivo puede comprender, como material activo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ donde $0 < x < 1$, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ donde $0 < x < 1$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ donde $0 < x, y, z < 1$ y $x + y + z = 1$ o LiFePO_4 .

De acuerdo con otra variante, el electrodo que comprende grafito puede ser el electrodo positivo.

En este caso, el electrodo negativo puede ser una hoja metálica, tal como una hoja de litio, lo que significa, en este caso, que el electrodo no se presente en forma de material compuesto.

Alternativamente, el electrodo negativo puede comprender, como material activo, LiTiO_2 o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, pudiéndose presentar este electrodo negativo, en este caso, en forma de un material compuesto, como se ha definido anteriormente.

El separador puede ser un material poroso, tal como un material polimérico o un material de fibra de vidrio, adecuado para incluir en su porosidad los electrolitos de la invención. Se entiende que el separador debe poderse mojar y ser insoluble en los electrolitos de la invención. Un ejemplo de separador podría ser el Celgard 2400®.

Más específicamente, un dispositivo según la invención es un dispositivo, en el que el electrodo positivo comprende, como material activo, grafito y, en el que el electrodo negativo es un electrodo de litio metálico.

En cuanto al electrolito, puede ser un electrolito que comprenda:

- un líquido iónico de fórmula (VI) tal como se ha definido anteriormente;
- un líquido iónico de fórmula (X) tal como se ha definido anteriormente;
- un sal de litio *bis*(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio.

5

Con este tipo de dispositivo, se pueden alcanzar las siguientes prestaciones:

- Capacidad de primera descarga superior al 25 % de la capacidad teórica del electrodo negativo;
- Pérdida de capacidad para 10 ciclos menor del 50 % de la capacidad del primer ciclo;
- 10 - Eficiencia coulúmbica (energía proporcionada en la descarga) de al menos el 90 % en el décimo ciclo.

Otras características y ventajas de la invención surgirán del complemento de la descripción siguiente y que se refiere a las realizaciones particulares.

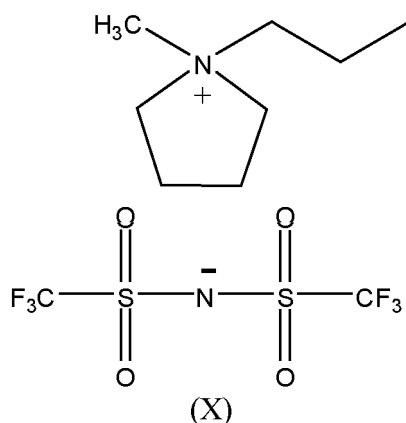
- 15 Por supuesto, este complemento de descripción solo se proporciona a título ilustrativo de la invención y en ningún caso constituye una limitación.

Exposición detallada de las realizaciones particulares

20 EJEMPLO 1

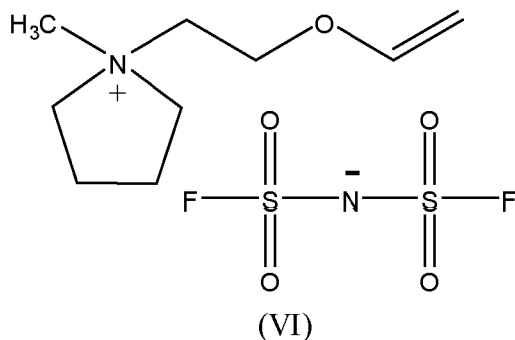
Este ejemplo ilustra la preparación de un electrolito según la invención.

- 25 Este electrolito se fabricó en una vitrina con guantes por mezclado de 0,9 ml de *bis*(trifluorometanosulfonil)imiduro de N,N-metilpropilpirrolidinio de la siguiente fórmula (X):



30

con 0,1 ml de *bis*(fluorosulfonil)imiduro de N,N-metil-(2-viniloxietil)pirrolidinio de la siguiente fórmula (VI):



y 0,2871 g de *bis*(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio (LiTFSI).

35 EJEMPLO COMPARATIVO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un electrolito no según la invención.

Este electrolito se fabricó en una vitrina con guantes por mezclado de 1,0 ml de *bis*(trifluorometanosulfonil)imiduro de N,N-metilpropilpirrolidinio con 0,2871 g de *bis*(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio (LiTFSI).

EJEMPLO 2

En este ejemplo, se evaluaron las prestaciones de los electrolitos mencionadas en el ejemplo 1 y en el ejemplo comparativo 1 para una aplicación de almacenamiento electroquímico. Para hacer esto, celdillas de ensayo (más específicamente, pilas botón de formato 2032) se ensamblaron previamente en una vitrina con guantes según el protocolo siguiente:

- Colocación de un cárter de pila 2032 (tapa inferior) provisto de una junta de estanqueidad;
- Inserción de un disco de acero inoxidable de un diámetro adecuado para el interior de la pila;
- Inserción de un disco de 16 mm de diámetro de un electrodo positivo que comprende, como material activo, grafito (96 %), negro de carbono Super P (1 %), un aglutinante que comprende carboximetilcelulosa (1 %) y un caucho de estireno/butadieno (2 %), con una capacidad de 1,4 mAh/cm², cuya cara que comprende el material esté orientada hacia arriba;
- Inserción de un separador Whatman de 16,5 mm de diámetro previamente empapado en 150 µl de uno de los electrolitos anteriormente mencionados;
- Inserción de un disco de litio de 16 mm de diámetro, que actúa como electrodo negativo;
- Inserción de un disco de acero inoxidable y de un resorte de compresión;
- Adición de una tapa superior, a continuación crimpado del conjunto.

Una vez realizado, las pilas botón se introducen en un banco de ciclación de tipo Biologie™ colocado en una estufa. A continuación se aplicaron las condiciones de ciclación siguientes:

- Temperatura de ensayo consignada a 45 °C;
- Realización de 10 ciclos sucesivos de carga/descarga mediante cronopotenciometría según los parámetros siguientes:
 - Carga de 1,5 V a 0,02 V en 10 horas (índice de carga C/10);
 - Carga de 0,02 V a 1,5 V en 10 horas (índice de descarga D/10);
- Realización de 10 ciclos sucesivos de carga/descarga mediante cronopotenciometría según los parámetros siguientes:
 - Carga de 1,5 V a 0,02 V en 5 horas (índice de carga C/5);
 - Descarga de 0,02 V a 1,5 V en 5 horas (índice de descarga D/5).

La evolución de las capacidades de las pilas medida según este protocolo, junto con la eficacia de devolución de la energía almacenada (eficiencia culómbica), se incluyen en las tablas siguientes para los diferentes electrolitos estudiados. *Ciclaciones a 45 °C, con un índice de descarga de D/10 (descarga completa en 10 horas)

Electrolito	% de la capacidad del electrodo de grafito* (ciclo 1 / ciclo 10)	Pérdida de capacidad** (%)	Eficiencia culómbica*** (%)
Ejemplo comparativo 1	3,2/0,9	71,7	97
Ejemplo 1	71,4/71,4	0	100
* capacidad del electrodo de grafito = 1,4 mAh/cm ² ** medida entre los ciclos 1 y 10 *** en el ciclo 10			

*Ciclaciones a 45 °C, con un índice de descarga de D/5 (descarga completa en 5 horas)

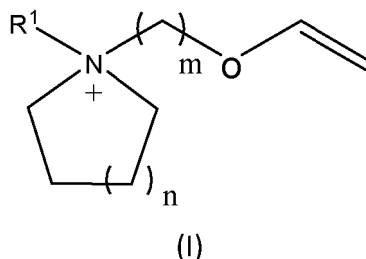
Electrolito	% de la capacidad del electrodo de grafito* (ciclo 1 / ciclo 10)	Pérdida de capacidad** (%)	Eficiencia culómbica*** (%)
Ejemplo comparativo 1	0,7/0,6	15,2	99
Ejemplo 1	70,3 / 69,3	1,5	100
* capacidad del electrodo de grafito = 1,4 mAh/cm ² ** medida entre los ciclos 1 y 10 *** en el ciclo 10			

Con respecto a estos resultados, en lo que respecta a la capacidad de la celdilla más cercana a la capacidad del

electrodo de grafito (hasta el 71,4 %), las bajas pérdidas de capacidad medidas (hasta el 0 % en 10 ciclos) y la eficiencia culómbica superior al 90 %, el electrolito de la invención presenta prestaciones rompedoras con respecto a los electrolitos basados en líquidos iónicos convencionales, lo que confirma el interés de los electrolitos de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Electrolito que comprende al menos una sal de litio y al menos dos líquidos iónicos, de los que al menos uno es un líquido iónico resultante de la asociación de al menos un catión que responde a la siguiente fórmula (I):

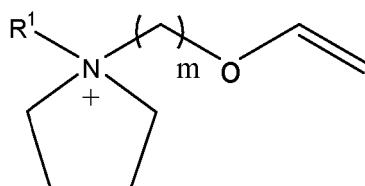


en la que:

- R¹ es un grupo hidrocarburo acíclico;
- n es un número entero comprendido entre 0 y 3;
- m es un número entero comprendido entre 1 y 4;

y al menos; un anión Y.

2. Electrolito según la reivindicación 1, en el que el catión de fórmula (I) responde a la fórmula específica (Ib) siguiente:



en la que R¹ y m son como se definen en la reivindicación 1.

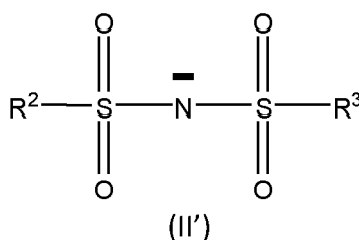
3. Electrolito según las reivindicaciones 1 o 2, en el que R¹ es un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

4. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que m es igual a 2.

5. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Y es un anión seleccionado entre anión nitrato, anión fosfato, aniones imiduro.

6. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Y es un anión seleccionado entre aniones imiduro.

7. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el anión Y es un anión imiduro que responde a la siguiente fórmula (II):



en la que R² y R³ representan, independientemente entre sí, un átomo de flúor, un grupo perfluorocarbonado.

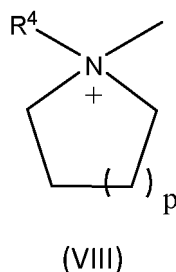
8. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos uno de estos líquidos iónicos es un líquido iónico resultante de la asociación entre un catión fosfonio, sulfonio, azetidinio, pirrolidinio o piperidinio y

de un anión halogenuro, fosfato, nitrato o imiduro, entendiéndose que, cuando el catión es un catión azetidinio, pirrolidinio o piperidinio, el catión no responde a la fórmula (I) definida en la reivindicación 1.

9. Electrolito según la reivindicación 8, en el que el catión es un catión pirrolidinio o piperidinio.

5

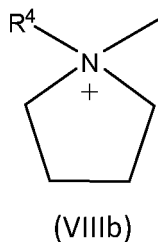
10. Electrolito según las reivindicaciones 8 o 9, en el que el catión responde a la siguiente fórmula (VIII):



10 en la que:

- R⁴ es un grupo hidrocarburo acíclico; y
- p es un número entero comprendido entre 0 y 2.

15 11. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el catión responde a la fórmula (VIIIb):



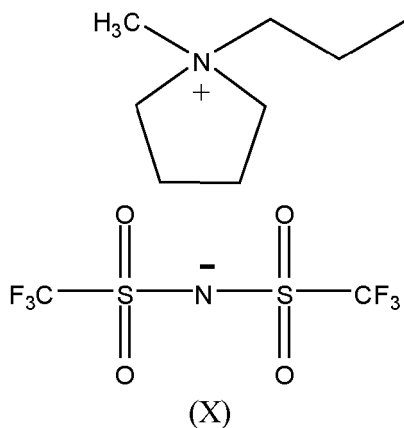
en la que R⁴ es tal como se define en la reivindicación 10.

20

12. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el anión es un anión imiduro.

13. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que el líquido iónico responde a la siguiente fórmula (X):

25



14. Dispositivo de almacenamiento electroquímico que comprende al menos una celda que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo separados entre sí por un separador que comprende, un electrolito tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

30

15. Dispositivo de almacenamiento electroquímico según la reivindicación 14, en el que uno al menos de los electrodos es un electrodo que comprende, como material activo, grafito.