

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 911 444**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2019** **PCT/EP2019/050453**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2019** **WO19137960**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2019** **E 19701034 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.02.2022** **EP 3738166**

54 Título: **Sales de metal alcalino con aniones lipófilos para baterías alcalinas**

30 Prioridad:

10.01.2018 EP 18382009

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

19.05.2022

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN CENTRO DE INVESTIGACIÓN
COOPERATIVA DE ENERGÍAS ALTERNATIVAS,
CIC ENERGIGUNE FUNDAZIOA (100.0%)
Parque Tecnológico de Álava Albert Einstein 48
Edificio CIC
01510 Vitoria-Gasteiz, Araba, ES**

72 Inventor/es:

**ZHANG, HENG;
ARMAND, MICHEL;
LI, CHUNMEI y
RODRÍGUEZ MARTÍNEZ, LIDE MERCEDES**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 911 444 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

Sales de metal alcalino con aniones lipófilos para baterías alcalinas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de baterías de metal alcalino y más particularmente a materiales conductores adecuados como electrolitos que van a contenerse en las mismas.

Antecedentes

Los dispositivos de almacenamiento y conversión de energía están atrayendo un interés considerable ya que son sistemas muy prometedores para permitir la entrada de fuentes de generación de energía renovable intermitente y disminuir la dependencia de fuentes de energía convencionales y no renovables.

10 Entre el gran número de tecnologías de almacenamiento de energía, las baterías de metal, y más particularmente las baterías de litio, desempeñan un papel importante debido a su alta energía específica (energía por unidad de peso) y densidad de energía (energía por unidad de volumen).

15 El diseño de baterías de metal requiere una combinación apropiada de materiales de electrodos activos y composición de electrolito. En las baterías de iones de Li comerciales actuales, se usa como electrolito una disolución líquida de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) disuelto en una mezcla de carbonatos orgánicos cíclicos y lineales, tales como carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de etilmetilo (EMC). Por otro lado, el metal litio se ha investigado intensamente como ánodo para baterías recargables de metal litio. Sin embargo, el uso de metal litio en contacto con un electrolito líquido conduce desafortunadamente a problemas de seguridad asociados con la formación de electrodepositos de litio metálicos irregulares durante la recarga que finalmente provocan la formación de dendritas de Li responsables de los riesgos de explosión.

20 Durante las últimas décadas, se han sugerido varios electrolitos sólidos conductores de iones de Li prometedores, debido a su capacidad para aumentar la seguridad y la densidad de energía de las baterías de litio. En general, los electrolitos sólidos pueden clasificarse en dos clases: electrolitos cerámicos inorgánicos y electrolitos poliméricos sólidos orgánicos (también conocidos como SPE). Los electrolitos poliméricos sólidos son sistemas ampliamente estudiados para su aplicación en tecnología de metales alcalinos y de iones de metales alcalinos. De hecho, los materiales poliméricos son excelentes candidatos en términos de seguridad, procesamiento, simplicidad y coste.

25 Las sales de litio en combinación con una matriz polimérica polar sin disolventes orgánicos se usaron anteriormente para resolver la mayoría de los problemas de seguridad que se encuentran con los electrolitos líquidos. Estos electrolitos sólidos se consideran conductores de iones duales en los que tanto los cationes Li^+ como sus contraaniones son móviles.

30 En este sentido, el sistema conductor de iones duales más estudiado y usado es la sal bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ o LiTFSI), disuelta en una matriz polimérica aprótica de poli(óxido de etileno) (PEO). El PEO contiene sitios de coordinación de éter que permiten la disociación de sales, junto con una estructura macromolecular flexible que ayuda al transporte iónico.

35 Sin embargo, el desarrollo de estos SPE se ha visto obstaculizado principalmente por dos problemas: la incapacidad para diseñar un SPE que tenga tanto conductividad iónica como buenas propiedades mecánicas y el hecho de que el movimiento de los iones de litio transporta sólo una pequeña fracción ($1/5^\circ$) de la corriente iónica total, que conduce durante el funcionamiento de la batería a la formación de un fuerte gradiente de concentración con efectos nocivos, tales como un crecimiento dendrítico favorable y un suministro de energía limitada. De hecho, el número de transferencia de iones de Li (LTN) de estos SPE conductores de iones duales es generalmente inferior a 0,4. Por ejemplo, se encontró que el electrolito de la sal bis(fluorometanosulfonil)imida de litio ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ o LiFSI) y PEO tiene una conductividad iónica ligeramente más alta que el electrolito de LiTFSI/PEO , pero aún posee un bajo número de transferencia de iones de Li de aproximadamente 0,2 [Electrochimica Acta, 2014, 133, 529-538].

40 Además, la presencia de regiones cristalinas de PEO interfiere con el transporte de iones, lo que requiere una fase amorfa. Esto afecta a la conductividad iónica a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión. Por encima de dicha temperatura de fusión, la conductividad iónica aumenta fuertemente pero el PEO se convierte en un líquido viscoso y pierde su estabilidad dimensional.

45 Por tanto, la búsqueda de composiciones de electrolito que tengan una alta conductividad catiónica, así como propiedades mecánicas es deseable para la comunidad de baterías. Particularmente importante es la ausencia del efecto perjudicial de la polarización del anión y la baja tasa de crecimiento de las dendritas [Electrochimica Acta, 1995, 40, 2191; Energy & Environmental Science, 2014, 7, 513-537]. Hasta la fecha, se ha prestado una atención importante a la preparación de sales de polímeros que tienen aniones unidos covalentemente al polímero, a la estructura principal inorgánica o inmovilizados por aceptores de aniones.

50 Bouchet R. *et al* [Nature Materials, 2013, 12, 452] describe un electrolito polimérico de ion único basado en

copolímeros tribloque BAB polianiónicos autoensamblados para ajustar con precisión las propiedades mecánicas, así como la conductividad iónica y el número de transporte de litio al mismo tiempo. El bloque B es un polielectrolito a base de poli(trifluorometanosulfonilimida de estireno de litio) que está asociado a un bloque A central a base de poli(óxido de etileno) lineal. Por tanto, la sal de litio se asocia covalentemente al polímero polar en cada unidad monomérica de estireno formando un electrolito polimérico sólido de ion único.

Zhang, H. *et al.* [Chem. Soc. Rev., 2017, 46, 797-815] también da a conocer, entre otras estrategias para inmovilizar aniones, la polimerización de monómeros (estireno, (met)acrilatos de óxidos de oligoalquileno) que tienen unidos diferentes aniones tal como sulfonato o sulfonilimida.

El documento US 5.548.055 se refiere al uso de electrolitos poliméricos en los que el contraanión de la sal de litio se une covalentemente a cada una de las unidades monoméricas que constituyen una estructura principal de polímero de siloxano o a una de las unidades monoméricas de la estructura principal de copolímero.

Sin embargo, la estrategia para inmovilizar aniones mediante la unión covalente a una estructura principal de polímero implica una técnica de polimerización complicada y arduas etapas de injerto de aniones.

Por otro lado, los electrolitos líquidos usados ampliamente LiPF_6 en mezcla de disolvente de éster de carbonato también adolecen de un bajo número de transferencia de catión de litio de @ 0,3, limitando la capacidad de área de los electrodos a @ 2 mAh cm^{-2} . Podrían obtenerse energías específicas más altas si pudiera aumentarse la capacidad de área.

En vista de eso, todavía existe la necesidad de desarrollar composiciones de electrolito para baterías secundarias de litio y otros dispositivos de almacenamiento de energía con propiedades de seguridad y conductividades iónicas mejoradas. Por tanto, son muy deseables avances en nuevos métodos efectivos para lograr un alto número de transferencia de cationes.

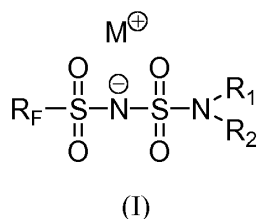
Breve descripción de la invención

Los autores de la presente invención han desarrollado una nueva composición de electrolito polimérico basada en una sal de metal alcalino con aniones lipófilos que tiene mayores conductividades iónicas debido a la distribución de carga negativa altamente deslocalizada en las partes aniónicas de la sulfonilimida perfluorada. Además, la alta conductividad catiónica de la composición de electrolito puede evitar el aumento de la resistividad interna, la pérdida de tensión y reacciones indeseables en la superficie del electrodo en el electrolito de iones duales.

La composición de electrolito de la invención puede prepararse mediante un procedimiento de alta eficacia que usa compuestos disponibles comercialmente y de bajo coste. Adicionalmente, puede llevarse a cabo en diferentes disolventes, lo que simplifica el aumento de escala a nivel industrial.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición de electrolito adecuada para una batería alcalina, comprendiendo dicha composición de electrolito:

a) al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I):



en la que,

M^+ es Li^+ , Na^+ o K^+ ;

R_F es $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, en el que n es un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 y 4;

R_1 es un grupo alquilo $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ y R_2 es un grupo alquilo $-\text{C}_{m'}\text{H}_{2m'+1}$, en los que m y m' son números enteros de modo que $36 \geq m + m' \geq 5$;

y

b) un disolvente electroquímico, en la que el disolvente electroquímico es cualquier compuesto líquido, sólido o en gel que puede almacenar y transportar iones, siempre que el compuesto sea de manera sustancial electroquímica y químicamente no reactivo con respecto al ánodo y al cátodo, y el compuesto facilite el transporte de iones entre el ánodo y el cátodo.

Un segundo aspecto de la invención se refiere a un método para preparar una composición de electrolito tal como se definió anteriormente, comprendiendo dicho método:

a) proporcionar al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I);

b) proporcionar un disolvente electroquímico; y

5 c) mezclar la al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I) con el disolvente electroquímico; o

alternativamente, disolver la al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I) con el disolvente electroquímico, en un disolvente volátil común que se evapora posteriormente.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a una batería alcalina que comprende una composición de electrolito tal como se definió anteriormente.

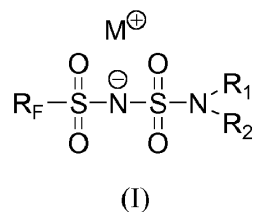
10 Breve descripción de la figura

Figura 1. Conductividades de iones de Li de electrolitos poliméricos a 70 °C (LiTFSI: comparativa; LiC6TFM: según la invención). "Total" se refiere a la conductividad iónica de la mezcla de la sal de Li con PEO, como la suma de la de los cationes de litio y la de los aniones correspondientes, mientras que ion de Li se refiere a la conductividad iónica debida a los cationes de litio sólo.

15 Descripción detallada de la invención

Tal como se mencionó anteriormente, el primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición de electrolito adecuada para una batería alcalina, comprendiendo dicha composición de electrolito:

a) al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I):



20 en la que,

M^+ es Li^+ , Na^+ o K^+ ;

R_F es $-C_nF_{2n+1}$, en el que n es un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 y 4;

R_1 es un grupo alquilo $-C_mH_{2m+1}$ y R_2 es un grupo alquilo $-C_{m'}H_{2m'+1}$, en los que m y m' son números enteros de modo que $36 \geq m + m' \geq 5$;

25 y

b) un disolvente electroquímico, en la que el disolvente electroquímico es cualquier compuesto líquido, sólido o en gel que puede almacenar y transportar iones, siempre que el compuesto sea de manera sustancial electroquímica y químicamente no reactivo con respecto al ánodo y al cátodo, y el compuesto facilite el transporte de iones entre el ánodo y el cátodo.

30 La composición de electrolito de la invención que tiene cationes lipófilos derivados de las sales de metal alcalino de fórmula (I) proporciona en general una conductividad iónica aumentada, así como una ciclabilidad de carga/descarga mejorada de baterías de iones, cuando se compara con otras composiciones de electrolito que tienen sales de metal alcalino convencionales. Particularmente, la composición de electrolito polimérico de la presente invención puede alcanzar fácilmente un alto número de transferencia de cationes, mayor de 0,5.

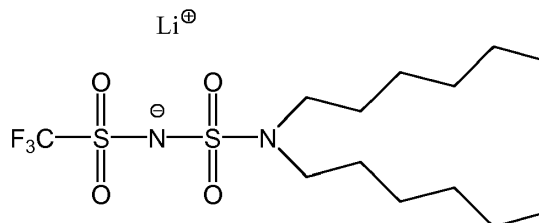
35 En una realización preferida, en la sal de metal alcalino de fórmula (I) R_F es CF_3 , es decir, el número entero n es 1.

En otra realización preferida, en la sal de metal alcalino de fórmula (I) R_1 es un grupo alquilo $-C_mH_{2m+1}$ y R_2 es un grupo alquilo $-C_{m'}H_{2m'+1}$, en los que m y m' son independientemente números enteros desde 3 hasta 10, más particularmente desde 5 hasta 8, incluso más preferiblemente m y m' son 6. En otra realización preferida, m + m' oscila entre 6 y 20, preferiblemente entre 6 y 16, más preferiblemente entre 6 y 12, y lo más preferiblemente m = m' = 6.

40 En otra realización preferida, en la sal de metal alcalino de fórmula (I) el catión M^+ es Li^+ . Incluso en otra realización preferida, en la sal de metal de fórmula (I), R_F es CF_3 ; M^+ es Li^+ ; R_1 es un grupo alquilo $-C_mH_{2m+1}$ y R_2 es un grupo

alquilo $-C_mH_{2m'+1}$, en los que m y m' son números enteros de modo que $36 \geq m + m' \geq 5$, preferiblemente $m + m'$ oscila entre 6 y 20, preferiblemente entre 6 y 16, más preferiblemente entre 6 y 12, y lo más preferiblemente $m = m' = 6$.

En la realización más preferida, la sal alcalina de fórmula (I) es:



denominada a continuación en el presente documento LiC_6TFM .

Tal como se mencionó anteriormente, la sal de metal alcalino de fórmula (I) se usa en la composición de electrolito de la invención en combinación con un disolvente electroquímico.

La composición de electrolito de la invención comprende al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I) y un disolvente electroquímico.

En el contexto de la presente invención por “disolvente electroquímico” se entiende un compuesto que puede mejorar la constante dieléctrica, la conductividad, especialmente a menor temperatura, contribuir a construir una película protectora interfacial favorable en la interfase (conocida por el experto en la técnica como “SEI”, interfase de electrolito sólido).

El disolvente electroquímico puede ser cualquier compuesto líquido, sólido o en gel que puede almacenar y transportar iones, siempre que el compuesto sea de manera sustancial electroquímica y químicamente no reactivo con respecto al ánodo y al cátodo, y el compuesto facilite el transporte de iones entre el ánodo y el cátodo.

Los disolventes electroquímicos incluyen, pero no se limitan a, disolventes orgánicos que comprenden un disolvente orgánico líquido, un disolvente orgánico en gel y un disolvente orgánico sólido; o compuestos iónicos que tienen un catión orgánico y un anión inorgánico tales como líquidos iónicos. La adición de polímeros da como resultado la formación de geles o disoluciones viscosas que tienen ventajas en cuanto al procesamiento en películas delgadas y el aumento de la seguridad general de la batería.

En una realización preferida, el disolvente electroquímico es un disolvente orgánico sólido, más particularmente un polímero conductor de iones. Ejemplos no limitativos de dichos polímeros conductores de iones son derivados de poli(óxido de etileno), derivados de poli(óxido de propileno), derivados de politetrahydrofurano (poliTHF), poli(fluoruro de vinilideno) y polímeros que incluyen grupos disociativos iónicos. También puede usarse una combinación que comprende al menos uno de los anteriores.

Más preferiblemente, el polímero conductor de iones es un polímero conductor de iones que tiene un segmento a base de óxido de alquileno.

La expresión “polímero conductor de iones que tiene un segmento a base de óxido de alquileno” tal como se usa en el presente documento se refiere a un polímero conductor de iones que tiene una unidad estructural de cadena de óxido de alquileno en la que están dispuestos de manera alternada grupos alquileno y grupos oxígeno del éter.

La unidad estructural de cadena de óxido de alquileno puede estar incluida en una cadena principal del polímero conductor de iones, o puede estar incluida, en una forma injertada, en el polímero conductor de iones. Por ejemplo, la unidad estructural de cadena de óxido de alquileno puede ser una unidad estructural de cadena de óxido de alquileno que tiene de 8 a 500.000 átomos de carbono, por ejemplo, de 40 a 250.000 átomos de carbono. En algunas realizaciones, la unidad estructural de cadena de óxido de alquileno puede estar ramificada o tener una estructura de peine.

El polímero conductor de iones puede incluir un polímero a base de siloxano o un polímero a base de acrilato, un polímero de poli(alqueno-alt-anhídrido maleico) al que se une el polímero a base de óxido de alquileno. El polímero conductor de iones puede comprender al menos uno seleccionado de una mezcla de polímeros a base de óxido de alquileno, una mezcla de polímeros a base de siloxano y una mezcla de polímeros a base de acrilato un polímero de poli(alqueno-alt-anhídrido maleico).

En una realización particular, el polímero conductor de iones puede ser al menos uno seleccionado de poli(óxido de etileno) (PEO), poli(óxido de propileno) (PPO), poli(óxido de butileno) (PBO), una mezcla de PEO-PPO, una mezcla de PEO-PBO, una mezcla de PEO-PPO-PBO, un copolímero de bloque de PEO-PPO, un copolímero de bloque de PEO-PBO, un copolímero de bloque de PEO-PPO-PBO, un copolímero de bloque de PBO-PEO-PBO, un copolímero

de bloque de PEO-PBO-PEO, poli(metacrilato de metilo) (PMMA) injertado con PEO, PMMA injertado con PPO y PMMA injertado con PBO, un polímero de poli(alqueno-alt-anhídrido maleico) injertado con PEO/PPO.

Más particularmente, el polímero conductor de iones puede ser al menos uno seleccionado de PEO, PPO, un polímero de poli(alqueno-alt-anhídrido maleico) injertado con PEO/PPO, una mezcla de PEO-PPO, un copolímero de bloque de PEO-PPO y un copolímero de bloque de PEO-PPO-PEO, un copolímero de bloque de poliestireno-PEO.

El polímero conductor de iones puede tener un peso molecular promedio en peso (M_w) de desde aproximadamente 100.000 Dalton hasta aproximadamente 7.000.000 Dalton. El peso molecular promedio en peso (M_w) del polímero conductor de iones puede ser, por ejemplo, de desde aproximadamente 200.000 Dalton hasta aproximadamente 7.000.000 Dalton, por ejemplo, desde aproximadamente 300.000 Dalton hasta aproximadamente 5.000.000 Dalton. El polímero conductor de iones que tiene el peso molecular promedio en peso (M_w) dentro de los intervalos descritos anteriormente tiene una longitud de cadena apropiada, es decir, un grado de polimerización apropiado y, por tanto, puede tener una conductividad iónica mejorada a temperatura ambiente. Sin embargo, el peso molecular promedio en peso (M_w) del polímero conductor de iones no está particularmente limitado a los intervalos anteriores y puede estar dentro de cualquier intervalo que mejore la conductividad iónica de la composición de electrolito o represente mejoras en las propiedades mecánicas.

En otra realización preferida, el disolvente electroquímico es un disolvente orgánico que comprende un disolvente orgánico líquido. Los ejemplos de estos disolventes electroquímicos incluyen, pero no se limitan a, familias tales como carbonatos, éteres, ésteres, nitrilos, amidas, sulfonas, sulfonamidas cíclicas.

En una realización preferida de la invención el disolvente electroquímico se selecciona de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), dimetilsulfona (DMS), $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ con $1 \leq n \leq 5$, etilmetilsulfona (EMS), tetrametilsulfona (TMS), succinonitrilo, adiponitrilo, glutaronitrilo, N-metiloxazolidinona, una tetraalquilsulfonamida de fórmula $\text{R}^5\text{R}^6\text{NSO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ en la que R^5 y R^6 son metilo o etilo, tetrametilurea, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMEU), 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU) y mezclas de los mismos.

En otra realización particular, la composición de electrolito de la invención comprende al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I) y un disolvente electroquímico.

La sal de metal alcalino de fórmula (I) y el disolvente electroquímico pueden ser cualquiera de los mencionados anteriormente en el presente documento.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición de electrolito tal como se definió anteriormente, comprendiendo dicho método:

- a) proporcionar al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I);
- b) proporcionar un disolvente electroquímico; y
- c) mezclar la al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I) con el disolvente electroquímico, o alternativamente, disolver la al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I) con el disolvente electroquímico, en un disolvente volátil común que se evapora posteriormente.

En una realización particular, la al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I) y el disolvente electroquímico se mezclan de manera física simplemente poniendo en contacto los componentes, opcionalmente con agitación con/o calentamiento de la mezcla.

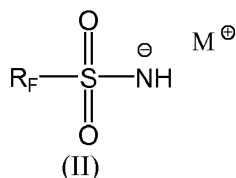
Alternativamente, la al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I), y los disolventes electroquímicos se disuelven en un disolvente volátil común que se evapora posteriormente.

Los ejemplos de disolventes volátiles incluyen, pero no se limitan a, agua, metanol, etanol, isopropanol, acetona, metil etil cetona, acetonitrilo, acetato de etilo, formiato de metilo o etilo, diclorometano. El experto en la técnica podrá elegir el disolvente o la mezcla de disolventes según las mejores propiedades requeridas en el producto final.

Las sales de metal alcalino de fórmula (I) pueden prepararse con alta eficacia mediante dos métodos de síntesis (de ahora en adelante métodos A y B).

El método A es un procedimiento de dos etapas que comprende:

- a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (II):

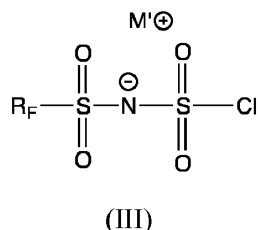


en la que:

R_F es $-C_nF_{2n+1}$, en el que n es un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 y 4; y

M^+ es Li^+ , Na^+ o K^+ .

- 5 con un cloruro de sulfuro, opcionalmente en presencia de una base de Lewis, para dar un compuesto de sulfonamida de fórmula (III):



en la que $M'^+ = H^+$, Li^+ , Na^+ , K^+ , una base orgánica protonada.

b) hacer reaccionar la sulfonimida de fórmula (III) obtenida en la etapa (a) con un compuesto de fórmula HNR_1R_2 en un disolvente no acuoso,

- 10 en la que R_1 es un grupo alquilo $-C_mH_{2m+1}$ y R_2 es un grupo alquilo $-C_{m'}H_{2m'+1}$,

en los que m y m' son números enteros de modo que $36 \geq m + m' \geq 5$;

para dar una sal alcalina de fórmula (I).

En una realización preferida, en el compuesto de fórmula (II) R_F es CF_3 .

En otra realización preferida, en el compuesto de fórmula (II) M^+ es Li^+ .

- 15 Incluso en otra realización preferida, en el compuesto de fórmula HNR_1R_2 , R_1 es un grupo alquilo $-C_mH_{2m+1}$ y R_2 es un grupo alquilo $-C_{m'}H_{2m'+1}$, en los que $m + m'$ oscila entre 6 y 20, preferiblemente entre 6 y 16, más preferiblemente entre 6 y 12, y lo más preferiblemente $m = m' = 6$. En otra realización preferida, en el compuesto de fórmula HNR_1R_2 , R_1 es un grupo alquilo $-C_mH_{2m+1}$ y R_2 es un grupo alquilo $-C_{m'}H_{2m'+1}$, en los que m y m' son independientemente números enteros desde 3 hasta 10, más particularmente desde 5 hasta 8, incluso más preferiblemente m y m' son 6.

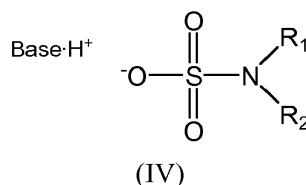
- 20 En otra realización preferida, la base de Lewis usada en la etapa (a) del método A es trietilamina o piridina.

Los ejemplos de disolventes no acuosos que van a usarse en la etapa (b) del método A incluyen acetonitrilo, γ -butirolactona (GBL), un carbonato cíclico (tal como carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), y carbonato de butileno), *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilsulfona (DMSO), sulfolano, clorobenceno, ciclopentanona, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, metanol, etanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, sus mono o dimetil éteres, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el disolvente no acuoso es acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida, dimetilsulfóxido o hexano.

- 25 Alternativamente, las sales de metal alcalino de fórmula (I) pueden prepararse mediante el método B. Dicho método comprende:

Alternativamente, las sales de metal alcalino de fórmula (I) pueden prepararse mediante el método B. Dicho método comprende:

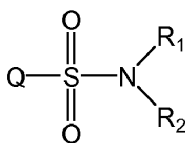
- 30 a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (IV):



en la que:

R_1 es un grupo alquilo $-C_mH_{2m+1}$ y R_2 es un grupo alquilo $-C_{m'}H_{2m'+1}$, en los que m y m' son números enteros de modo que $36 \geq m + m' \geq 5$;

- 35 con un agente de cloración o un agente de fluoración para dar un compuesto de sulfonamida de fórmula (V):



(III-2)

en la que Q es Cl o F y R₁ y R₂ son tal como se definen para el compuesto de fórmula (V);

b) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (V) con un compuesto de fórmula (II) tal como se definió anteriormente en presencia de una base de Lewis para dar un compuesto de fórmula (I).

- 5 En una realización preferida, en los compuestos de fórmula (IV) y (V), R₁ es un grupo alquilo -C_mH_{2m+1} y R₂ es un grupo alquilo -C_{m'}H_{2m'+1}, en los que m + m' oscila entre 6 y 20, preferiblemente entre 6 y 16, más preferiblemente entre 6 y 12, y lo más preferiblemente m = m' = 6. En otra realización preferida, m y m' son independientemente números enteros desde 3 hasta 10, más particularmente desde 5 hasta 8, incluso más preferiblemente m y m' son 6.

En otra realización preferida, en el compuesto de fórmula (V), Q es Cl.

- 10 En una realización preferida, en el compuesto de fórmula (IV) R_F es CF₃.

En otra realización preferida, en el compuesto de fórmula (IV) M⁺ es Li⁺.

- 15 Agentes fluorados y de cloración que van a hacerse reaccionar con compuestos de fórmula (IV) en la etapa (a) del método B son aminas cloradas, sulfonamidas cloradas, isocianuratos clorados, cetonas cloradas, ésteres clorados, cloruros de oxalilo, aminas fluoradas, sulfonamidas fluoradas, isocianuratos fluorados, cetonas fluoradas, fluoruro de oxalilo y similares. Preferiblemente, el agente clorado se selecciona de SO₂Cl, ClC(O)C(O)Cl y (CCl₃)₂CO, CCl₃OCOCl.

En otra realización preferida, la base de Lewis usada en la etapa (b) del método B es trietilamina o piridina.

Pueden prepararse de manera directa compuestos de fórmula (IV) mediante la sulfonación de HNR₁R₂ con SO₃ en presencia de una base de Lewis, tal como trietilamina o piridina.

- 20 En otra realización particular, la razón molar de sal de metal alcalino de fórmula (I) con respecto a disolvente electroquímico varía entre 1:1 y 1:20, más preferiblemente entre 1:1 y 1:10.

La composición de electrolito de la invención tiene características, tales como las mencionadas anteriormente, que la hacen adecuada para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía, más particularmente en baterías alcalinas.

- 25 Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende una composición de electrolito tal como se definió anteriormente.

- 30 El término "dispositivo de almacenamiento de energía" abarca cualquier dispositivo que almacene o retenga energía eléctrica, e incluye una batería, un condensador de alta capacidad o un condensador de alta capacidad de batería asimétrico (híbrido). Más particularmente, el dispositivo de almacenamiento de energía es una batería alcalina. El término batería también abarca celdas individuales.

En realidad, un aspecto adicional de la invención se refiere a una batería de metal alcalino que comprende: a) una composición de electrolito tal como se definió anteriormente; b) al menos un electrodo negativo; y c) al menos un electrodo positivo.

- 35 Preferiblemente, la batería de metal alcalino es una batería de litio o de sodio. Más preferiblemente, la batería de litio es una batería de litio secundaria y la batería de sodio es una batería de sodio secundaria.

Las baterías de litio abarcan tanto las baterías de iones de litio como las baterías de metal litio, mientras que las baterías de sodio abarcan tanto las baterías de iones de sodio como las baterías de metal sodio.

- 40 Las baterías secundarias de litio o sodio son baterías de litio o sodio que son recargables. La combinación del electrolito y el electrodo negativo de tales baterías debe ser tal que permita tanto la electrodeposición/aleación (o intercalación) de litio o sodio en el electrodo (es decir, la carga) como la separación/desaleación (o desintercalación) de litio o sodio del electrodo (es decir, descarga).

Incluso más preferiblemente, la batería de litio es una batería de litio secundaria.

Más particularmente, la batería comprende: a) una composición de electrolito que comprende a.1) al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I) tal como se definió anteriormente, y a.2) un disolvente electroquímico tal como se

definió anteriormente; b) al menos un electrodo negativo; y c) al menos un electrodo positivo.

Debe señalarse que los términos ánodo y cátodo, tal como se usan comúnmente en la bibliografía sobre baterías, pueden ser confusos y engañosos, particularmente en relación con las baterías recargables/secundarias y este es el motivo para incluir los términos electrodo negativo y electrodo positivo en la composición de la batería de la invención ya que confieren una denominación más correcta.

El electrodo negativo corresponde a lo que se denomina habitualmente ánodo, y el electrodo positivo corresponde a lo que se denomina habitualmente cátodo. Hablando con precisión, el electrodo negativo es solo un ánodo (el electrodo en el que tiene lugar una reacción de oxidación) durante el proceso de descarga. Durante la recarga, el electrodo negativo funciona como un cátodo (el electrodo en el que tiene lugar una reacción de reducción). En consecuencia, el electrodo positivo funciona como cátodo sólo durante la descarga. Durante la recarga, el electrodo positivo funciona como un ánodo. Por tanto, tal como se usa en toda esta solicitud, los términos electrodos negativo y positivo se emplean y deben leerse de acuerdo con la terminología de este párrafo.

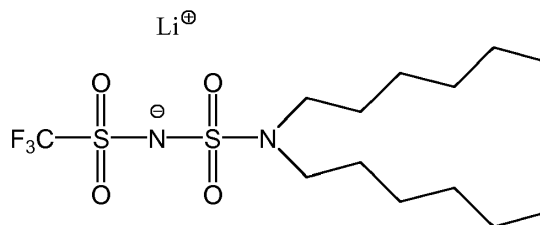
Además, la batería de la invención puede incluir un colector de corriente de lámina metálica para conducir la corriente hacia y desde los electrodos positivo y negativo.

En una realización particular, la invención se refiere a una batería de litio que comprende: a) una composición de electrolito tal como se definió anteriormente y; b) al menos un electrodo negativo; y c) al menos un electrodo positivo. Más preferiblemente, la batería de litio es una batería de litio secundaria/recargable.

Más particularmente, la batería de litio comprende: a) una composición de electrolito que comprende a.1) al menos una sal alcalina de fórmula (I) tal como se definió anteriormente en la que el catión M^+ es Li^+ , y a.2) un disolvente electroquímico tal como se definió anteriormente; b) al menos un electrodo negativo; y c) al menos un electrodo positivo.

En esta realización particular se prefiere que en la sal alcalina de fórmula (I) R_F sea CF_3 ; y R_1 sea un grupo alquilo $-C_mH_{2m+1}$ y R_2 sea un grupo alquilo $-C_{m'}H_{2m'+1}$, en los que m y m' oscilan entre 6 y 20, preferiblemente entre 6 y 16, más preferiblemente entre 6 y 12, incluso más preferiblemente m y m' son 6.

En la realización más preferida, la sal alcalina de fórmula (I) es:



El disolvente electroquímico se selecciona preferiblemente de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC), dimetil éteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dimetilsulfona (DMS), etilmetilsulfona (EMS), tetrametilsulfona (TMS), succinonitrilo, adiponitrilo, glutaronitrilo, N-metioxazolidinona, una tetraalquilsulfonamida de fórmula $R^5R^6NSO_2NR^5R^6$ en la que R^5 y R^6 son metilo o etilo, y mezclas de los mismos.

El electrodo negativo de la batería de litio de la invención comprende habitualmente un sustrato metálico y un material del electrodo negativo.

El sustrato metálico también puede tener el papel de colector de corriente en la batería. El sustrato metálico puede ser cualquier metal o aleación adecuados y, por ejemplo, puede estar formado por uno o más de los metales Ti, Al, W, Cu o Ni, acero inoxidable o papel carbón.

El material del electrodo negativo puede ser grafito, carbono natural o artificial, no grafitico; metal litio; un material de formación de aleación de litio, o un material de intercalación de litio. El litio puede reducirse sobre/en cualquiera de estos materiales de manera electroquímica en el dispositivo.

En una realización preferida, el material del electrodo negativo se selecciona de grafito, natural o artificial, puro o mezclado con carbono no grafitico; y un material de intercalación de litio. Más preferiblemente, el material del electrodo negativo se selecciona de grafito, natural o artificial, puro o mezclado con carbono no grafitico; tereftalato de litio, $Li_{1+x}VO_2$ ($0 \leq x \leq 1$), $Li_4Ti_5O_{12}$, $Li_{3+x}FeN_2$ ($-1 \leq x \leq 1$), $Li_{5+x}TiN_3$ ($0 \leq x \leq 1$), la mezcla de tres fases $2(1-z)LiH + (1-z)Mg + zMgH_2$ ($0 < z \leq 1$).

El material del electrodo negativo puede formarse *in situ* o como una película nativa. El término "película nativa" se entiende bien en la técnica y se refiere a una película superficial que se forma sobre la superficie del electrodo tras la exposición a un entorno controlado antes de ponerse en contacto con el electrolito. La identidad exacta de la película

dependerá de las condiciones bajo las cuales se forme, y el término abarca estas variaciones. En el caso particular de usar grafito como material del electrodo negativo, se forma como una película nativa. El material del electrodo negativo puede formarse alternativamente *in situ*, por reacción de la superficie del electrodo negativo con el electrolito. Sin embargo, se prefiere el uso de una película nativa.

- 5 El electrodo positivo debe estar fabricado de un material adecuado para proporcionar una alta densidad de energía sin comprometer la seguridad ahora aumentada por la composición de electrolito de la invención. El electrodo positivo puede formarse a partir de cualquier material de intercalación de litio típico, tal como óxidos de metales de transición y sus compuestos de litio.

10 En una realización particular, el material del electrodo positivo se selecciona de óxidos de litio estratificados Li_xTMO_2 (TM = Co, Ni, Mn); espinelas Li_xMnO_4 , en los que en ambos casos puede reemplazarse una fracción de menos del 15 % de los elementos de transición (TM, Mn) por Al, Mg o Li; fosfatos de litio $\text{Li}_x\text{M}''\text{PO}_4$ (M'' = Fe, Mn), en los que puede reemplazarse una fracción de menos del 10 % del elemento de transición (M'') por Mg; fluorofosfatos de litio $\text{Li}_{1+x}\text{FePO}_4\text{F}$ o $\text{Li}_x\text{FePO}_3\text{F}_2$; fluorosulfato de litio $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$; en los que en todos los casos $0 \leq x \leq 1$, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el material del electrodo positivo se selecciona de $\text{Li}_x\text{M}''\text{PO}_4$ y $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$.

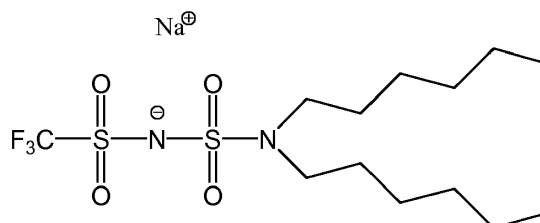
- 15 Tal como se conoce en la técnica, el material compuesto de óxido de metal de transición puede mezclarse con un aglomerante tal como un aglomerante polimérico y cualquier aditivo conductor antes de aplicarlo a o conformarlo en un colector de corriente de forma apropiada.

20 En otra realización particular, la invención se refiere a una batería de sodio que comprende: a) una composición de electrolito tal como se definió anteriormente y; b) al menos un electrodo negativo; y c) al menos un electrodo positivo. Más preferiblemente, la batería de sodio es una batería de sodio secundaria/recargable.

Más particularmente, la batería de sodio comprende: a) una composición de electrolito que comprende a.1) al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I) en la que el catión M^+ es Na^+ , y a.2) un disolvente electroquímico; b) al menos un electrodo negativo; y c) al menos un electrodo positivo.

- 25 En esta realización particular se prefiere que en la sal alcalina de fórmula (I) R_F sea CF_3 ; R_1 sea un grupo alquilo $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ y R_2 sea un grupo alquilo $-\text{C}_{m'}\text{H}_{2m'+1}$, en los que m y m' oscilan entre 6 y 20, preferiblemente entre 6 y 16, más preferiblemente entre 6 y 12, incluso más preferiblemente m y m' son 6.

En la realización más preferida, la sal alcalina de fórmula (I) es:



- 30 El codisolvente se selecciona preferiblemente de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), dimetilsulfona (DMS), etilmetilsulfona (EMS), tetrametilsulfona (TMS), $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ con $1 \leq n \leq 5$, succinonitrilo, adiponitrilo, glutaronitrilo, N-metiloxazolidinona, una tetraalquilsulfonamida de fórmula $\text{R}^5\text{R}^6\text{NSO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ en la que R^5 y R^6 son metilo o etilo, tetrametilurea, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMEU), 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU) y mezclas de los mismos.

- 35 El electrodo negativo de la batería de sodio de la invención habitualmente comprende un sustrato metálico y un material del electrodo negativo.

El sustrato metálico también puede tener el papel de colector de corriente en la batería. El sustrato metálico puede ser cualquier metal o aleación adecuada y, por ejemplo, puede estar formado por uno o más de los metales Ti, Al, W, Cu, Ni o acero inoxidable. Estos metales pueden usarse como láminas obtenidas por laminación o depositadas sobre un sustrato de plástico mediante pulverización por evaporación o deposición química en fase vapor.

- 40 El material del electrodo negativo puede ser grafito, natural o artificial, puro o mezclado con carbono no grafitico; carbono no grafitico; metal sodio; un material de formación de aleación de sodio, o un material de intercalación de sodio. El sodio puede reducirse sobre/en cualquiera de estos materiales de manera electroquímica en el dispositivo.

- 45 En una realización preferida, el material del electrodo negativo se selecciona de grafito, natural o artificial, puro o mezclado con carbono no grafitico; carbono no grafitico; y un material de intercalación de sodio. Más preferiblemente, el material del electrodo negativo se selecciona de grafito natural o artificial, carbono duro.

En otra realización preferida, el electrodo negativo de la batería comprende, como componente principal, sodio metálico sólido o una aleación que comprende sodio metálico sólido. El contenido de sodio en el ánodo es mayor del

50 % en masa.

El electrodo negativo puede comprender además aditivos que incluyen un eliminador de oxígeno. Los eliminadores de oxígeno metálico adecuados incluyen uno o más de manganeso, vanadio, zirconio, aluminio o titanio.

5 El material del electrodo negativo puede formarse *in situ* o como una película nativa. El término "película nativa" se entiende bien en la técnica y se refiere a una película superficial que se forma sobre la superficie del electrodo tras la exposición a un entorno controlado antes de ponerse en contacto con el electrolito. La identidad exacta de la película dependerá de las condiciones bajo las cuales se forme, y el término abarca estas variaciones. En el caso particular de usar grafito como material del electrodo negativo, se forma como una película nativa. El material del electrodo negativo puede formarse alternativamente *in situ*, por reacción de la superficie del electrodo negativo con el electrolito. Sin embargo, se prefiere el uso de una película nativa.

El electrodo positivo debe estar fabricado de un material adecuado para proporcionar una alta densidad de energía sin comprometer la seguridad ahora aumentada por la composición de electrolito de la invención. El electrodo positivo puede formarse a partir de cualquier material de intercalación de sodio típico, tal como óxidos de metales de transición y sus compuestos de sodio.

15 En una realización particular, el material del electrodo positivo se selecciona de $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ de la estructura de olivina ($0 \leq x, y \leq 1$), $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_2$, NaFePO_4F , $\text{Na}_x\text{FePO}_3\text{F}_2$, $\text{Na}_z\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($0 \leq x, y \leq 1$; $0,1 \leq z \leq 1$), y mezclas de los mismos.

20 Tal como se conoce en la técnica, el material compuesto de óxido de metal de transición puede mezclarse con un aglomerante tal como un aglomerante polimérico y cualquier aditivo conductor antes de aplicarlo a o conformarlo en un colector de corriente de forma apropiada.

La invención también se refiere a un método para fabricar una batería que comprende: a) proporcionar una composición de electrolito tal como se definió anteriormente; b) proporcionar un electrodo positivo; c) proporcionar un electrodo negativo; d) proporcionar un alojamiento de celda; y e) ensamblar la composición de electrolito, el electrodo positivo y el electrodo negativo en el alojamiento de celda.

25 Este alojamiento de celda incluye terminales de electrodos que se extienden desde el interior hacia el exterior del alojamiento de celda. El colector de corriente del electrodo negativo está en comunicación eléctrica con el electrodo negativo, y el colector de corriente del electrodo positivo está en comunicación eléctrica con el electrodo positivo. Los materiales adecuados para el colector de corriente del electrodo negativo pueden incluir aluminio, tungsteno, titanio, níquel, cobre, molibdeno, y combinaciones de dos o más de los mismos. Otros materiales adecuados para el colector de corriente del electrodo negativo pueden incluir carbono. El colector de corriente del electrodo positivo puede ser un alambre, una paleta o una malla formada por aluminio, níquel, cobre, carbono o titanio. El colector de corriente puede estar chapado o revestido.

35 Las celdas de la presente invención pueden fabricarse en una variedad de tamaños y configuraciones de cualquier manera adecuada que sea conocida por los expertos en la técnica. Estas configuraciones de diseño de batería incluyen, pero no se limitan a, planas, prismáticas, enrolladas en espiral, plegadas en W, apiladas y similares. Las baterías pueden ser de cualquier tamaño o forma y pueden comprender una o más celdas según la invención que pueden estar encerradas en una carcasa rígida.

40 Las baterías metálicas de la invención pueden usarse como dispositivo de almacenamiento de energía, siendo recargables en una pluralidad de ciclos de carga-descarga. El dispositivo de almacenamiento de energía puede emplearse en una variedad de aplicaciones, y la pluralidad de ciclos de recarga depende de factores tales como corriente de carga y descarga, profundidad de descarga, límites de tensión de celda, y similares.

La presente invención se describirá ahora con mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1. Preparación de una composición de electrolito

45 Se preparó el electrolito polimérico sólido que comprende (trifluorometansulfonil)(*N*-dihexilsulfonil)imida de litio (LiC_6TfM) y PEO mediante el método de colada por disolvente. En un ejemplo típico, se disolvieron 200 mg de PEO en 10 ml de acetonitrilo, y luego se añadieron 91 mg de LiC_6TfM correspondientes a una razón molar de óxido de etileno (EO)/ Li^+ de 20/1 (es decir, concentración de sal). Se vertió la disolución viscosa resultante en una placa de Teflon y se dejó reposar a temperatura ambiente para evaporar el disolvente lentamente durante 12 h. Después de
50 eso, se obtuvieron las membranas de electrolito polimérico con un grosor controlado (de 10 a 300 μm) mediante prensado en caliente de la mezcla de sal de Li /PEO así obtenida. Finalmente, se secaron las membranas preparadas a 60 °C durante 24 horas a vacío (6 mPa) antes de su uso.

Con fines comparativos, se preparó el electrolito polimérico que comprende la sal de litio convencional, bis(trifluorometano)sulfonimida de litio (LiTFSI) y poli(óxido de etileno) siguiendo exactamente los procedimientos tal

como se describieron anteriormente, y se usó la misma EO/Li⁺ de 20/1.

Ejemplo 2. Mediciones de conductividades iónicas

Se llevaron a cabo las mediciones de conductividad iónica total en un potenciostato VMP3 (Biologic) mediante el método de impedancia compleja. Se intercalaron los electrolitos poliméricos que comprenden sal de litio (o bien LiC₆TFM o bien LiTFSI) y poli(óxido de etileno) (PEO) entre un par de electrodos de bloqueo de acero inoxidable. Antes de la medición, se calentó la celda intercalada hasta 80 °C durante 4 h para obtener un buen contacto, y luego se dejó reposar durante 24 h a temperatura ambiente (20-25 °C). Después de eso, se llevaron a cabo las mediciones entre 30 y 90 °C a un intervalo de 10 °C para el primer barrido de calentamiento. A cada temperatura de medición, se dejó que las celdas se equilibrasen durante al menos 1 h para un buen contacto. Se registraron los espectros de impedancia de CA en el intervalo de frecuencias de desde 1 hasta 10⁶ Hz. Se calculó la conductividad iónica (σ , en S cm⁻¹) a partir del valor de resistencia (R, en Siemens) del electrolito a granel obtenido en el diagrama de impedancias complejas, según la ecuación: $\sigma = L/(RS)$, en la que L (cm) es el grosor de la membrana del electrolito polimérico, y S (cm²) es el área de la membrana.

La conductividad de los iones de Li es el producto de la conductividad iónica total y el número de transferencia de iones de Li. Se midió el número de transferencia de iones de Li (T_{Li}^{+}) del electrolito polimérico a 70 °C mediante una medición de combinación de impedancia de CA y polarización de CC usando una celda simétrica de Li | electrolitos poliméricos | Li, tal como se describe por Bruce *et al.* (Polymer 1987, 28, 2324-2328). Se ensambló la celda en una cámara estanca con guantes (H₂O y O₂ < 0,1 ppm). Se controló la temperatura de la celda usando un horno electrotermostático (Lan technics, modelo DHG). En primer lugar, se calentó la celda hasta 70 °C durante 24 h para obtener un buen contacto entre el electrolito y los electrodos. Luego, se le aplicó a la celda a 70 °C una tensión de CC (ΔV , 10 mV en este estudio) hasta que se obtuvo una corriente constante (habitualmente 2-3 horas). Se midieron las corrientes inicial (I^0) y constante (I^s) (μA). Se registraron los espectros de impedancia de la celda en el intervalo de frecuencias de desde 10⁻² hasta 10⁶ Hz con una tensión de oscilación de 10 mV, antes y después de la polarización de CC, para obtener las resistencias inicial (R_b^0) y final (R_b^s) (Ω) del electrolito, y las resistencias inicial (R_i^0) y final (R_i^s) (Ω) de las capas interfaciales del electrodo de metal Li/electrolito. Basándose en estos valores para los parámetros anteriores, luego se calculó el número de transferencia de iones de Li (T_{Li}^{+}) mediante la ecuación 1:

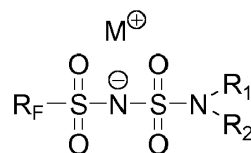
$$T_{Li}^{+} = \frac{I^s R_b^s [\Delta V - I^0 R_i^0]}{I^0 R_b^0 [\Delta V - I^s R_i^s]}$$

Ecuación 1

En la figura 1 se muestran los resultados de conductividad iónica total y conductividad de iones de Li.

Tal como puede observarse, las conductividades iónicas totales de la combinación sal lipófila/PEO son ligeramente inferiores a las del electrolito LiTFSI/PEO. Sin embargo, tal como se muestra claramente en la figura 1, la conductividad de iones de Li de la que se basa en la sal lipófila supera a los electrolitos poliméricos convencionales. Una alta conductividad de iones de Li es extremadamente importante y beneficiosa para mejorar la capacidad de velocidad y estabilidad de ciclo de las baterías de iones de Li tal como se informa por Bouchet, R *et al.* [Nature Materials, 2013, 12, 452-457]. Por tanto, la mayor conductividad de iones de Li mostrada por las sales lipófilas usadas en la invención mejora eficazmente la capacidad de velocidad y la duración de la vida útil por ciclo de las baterías de iones de Li.

- a) al menos una sal de metal alcalino de fórmula (I):



5

M^+ es Li^+ , Na^+ o K^+ :

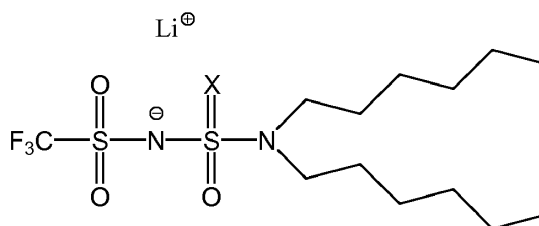
10

y

15

- 20

5. La composición de electrolito según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal de metal alcalino de fórmula (I) es:



25

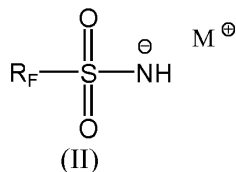
- 30

- b) proporcionar un disolvente electroquímico; y

35

- 13

a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (II):

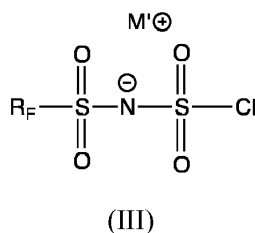


en la que:

R_F es $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, en el que n es un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 y 4; y

$\text{M}^\oplus$ es $\text{Li}^\oplus$, $\text{Na}^\oplus$ o $\text{K}^\oplus$.

con un cloruro de sulfurilo en presencia de una base de Lewis para dar un compuesto de sulfonamida de fórmula (III):



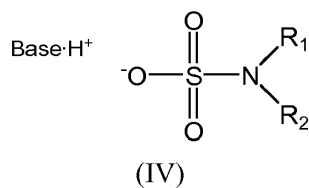
en la que R_F y $\text{M}^\oplus$ son tal como se definieron anteriormente; y $\text{M}'^\oplus = \text{H}^\oplus$, $\text{Li}^\oplus$, $\text{Na}^\oplus$, $\text{K}^\oplus$, una base orgánica protonada.

b) hacer reaccionar la sulfonamida de fórmula (III) obtenida en la etapa (a) con un compuesto de fórmula HNR_1R_2 en un disolvente no acuoso,

en el que R_1 es un grupo alquilo $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ y R_2 es un grupo alquilo $-\text{C}_{m'}\text{H}_{2m'+1}$, en los que m y m' son números enteros de modo que $36 \geq m + m' \geq 5$.

El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el metal alcalino de fórmula (I), se prepara mediante un procedimiento que comprende:

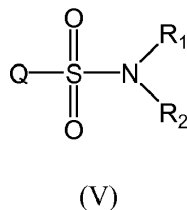
a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (IV):



en la que:

R_1 es un grupo alquilo $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ y R_2 es un grupo alquilo $-\text{C}_{m'}\text{H}_{2m'+1}$, en los que m y m' son números enteros de modo que $36 \geq m + m' \geq 5$;

con un agente de cloración o un agente fluorado para dar un compuesto de sulfonamida de fórmula (V):



en la que Q es Cl o F ; y

b) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (V) con un compuesto de fórmula (II) según la reivindicación 8 en presencia de una base de Lewis.

10. Una batería alcalina que comprende una composición de electrolito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

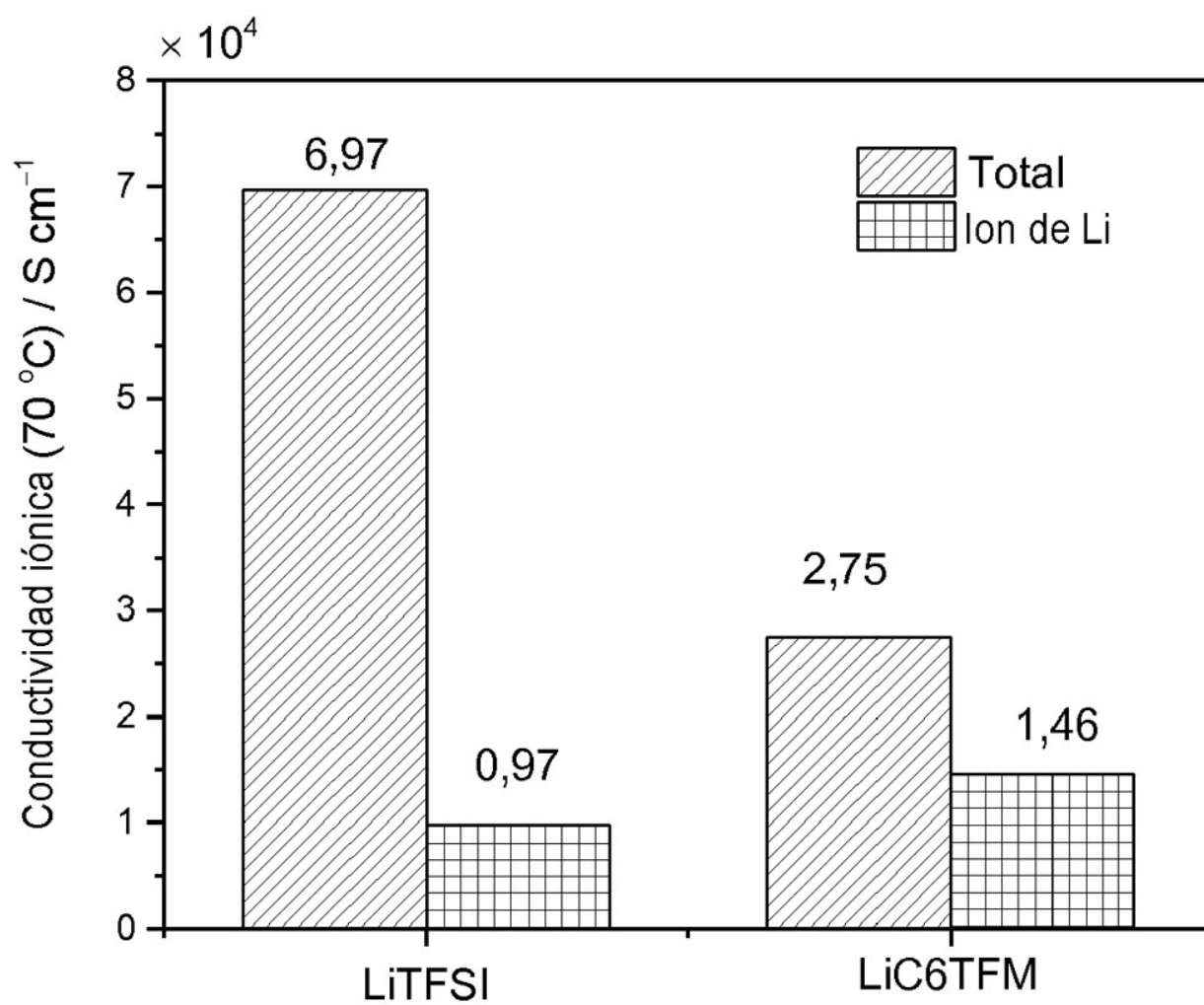


Figura 1