

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 542**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0562 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2016** **PCT/AU2016/051172**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.06.2017** **WO17091854**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2016** **E 16869406 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2024** **EP 3384549**

54 Título: **Composición de electrolito de ion sodio**

30 Prioridad:

30.11.2015 AU 2015904962

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

26.08.2024

73 Titular/es:

DEAKIN UNIVERSITY (50.0%)
1 Gheringhap Street
Geelong, Victoria 3220, AU y
MONASH UNIVERSITY (50.0%)

72 Inventor/es:

FORSYTH, MARIA;
HILDER, MATTHIAS;
HOWLETT, PATRICK C;
MAKHLOOGHIAZAD, FAEZEH y
MACFARLANE, DOUGLAS ROBERT

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 977 542 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

Composición de electrolito de ion sodio

5 Campo de la invención

La invención se refiere en general a composiciones de electrolito. En particular, la invención se refiere a una composición de electrolito de ion sodio para la utilización en una celda electroquímica y a una celda electroquímica que comprende la composición de electrolito de ion sodio.

10

Antecedentes de la invención

Las composiciones de electrolito son componentes esenciales de las celdas electroquímicas en el aspecto de que proporcionan el medio a través del cual se intercambia la carga eléctrica entre los electrodos de la celda. Al ser electrónicamente aislantes pero iónicamente conductoras, las composiciones de electrolito facilitan la transferencia exclusiva de cargas positivas entre electrodos al proporcionar una ruta separada y aislada para los cationes respecto a los electrones.

15

La búsqueda de composiciones de electrolito eficaces y eficientes, por lo tanto, resulta esencial para la provisión de celdas electroquímicas capaces de proporcionar elevadas densidades de corriente de una manera estable y segura.

20

Existen numerosas composiciones de electrolito conocidas en la técnica. Entre ellas, en los últimos años los líquidos iónicos a base de nitrógeno (N-IL, por sus siglas en inglés) han atraído un creciente interés por su elevada conductividad iónica y bajo coste. En particular, los N-IL basados en el litio han centrado últimamente los esfuerzos de investigación como electrolitos alternativos en las ubicuas celdas de ion litio actuales.

25

Sin embargo, la preocupación sobre el suministro en el futuro de litio en vista de la creciente demanda y la incómoda localización geográfica de los depósitos de mineral de litio conocidos han contribuido recientemente a desplazar el foco de la investigación de las celdas y electrolitos basados en el litio a las alternativas basadas en el sodio. Los depósitos de mineral de sodio son vastos, alcanzables a bajo coste y geográficamente bien distribuidos. Además, dadas las similitudes entre la química y el formato de las celdas basadas en el litio y en las basadas en el sodio, existe el potencial de que la tecnología de celdas basada en el sodio sirva para actualizar la tecnología actual utilizada para fabricar industrialmente las celdas basadas en el litio.

30

De acuerdo con lo anterior, se ha propuesto una variedad de N-IL basados en sodio como composiciones de electrolito para el uso en las celdas de sodio. Sin embargo, las desventajas inherentes de las composiciones de electrolito propuestas siguen siendo problemáticas, estando limitada la aplicabilidad comercial por cuestiones de seguridad relacionadas con la inflamabilidad y la elevada volatilidad.

35

Chen, F. et al.: Chemistry of Materials, vol. 27, páginas 2666 a 2672 da a conocer un estudio sobre la dinámica molecular de un cristal plástico iónico orgánico (OIPC, por sus siglas en inglés) que comprende hexafluorofosfato de dietil(metil)(isobutil)fosfonio dopado con Na y Li a concentraciones de dopado de 0,93 y 8,3 % molar.

40

Por lo tanto, sigue existiendo la oportunidad de abordar o mejorar una o más desventajas o inconvenientes asociados a las composiciones de electrolito actuales con el fin de permitir su aplicabilidad práctica y comercial.

45

Sumario de la invención

Por lo tanto, la presente invención proporciona una composición de electrolito de ion sodio para la utilización en una celda electroquímica según las reivindicaciones, en la que la composición de electrolito comprende una mezcla de una sal de fosfonio y una sal sódica, en la que la composición de electrolito se presenta como un sólido hasta por lo menos 25 °C.

50

La composición de electrolito de acuerdo con la invención inesperadamente puede estar presente como un sólido hasta por lo menos 25 °C y en un amplio abanico de concentraciones de sal sódica, manteniendo simultáneamente una elevada conductividad iónica.

55

Al presentarse como un sólido a temperaturas de hasta por lo menos 25 °C, la composición de electrolito de la presente invención ventajosamente presenta una baja volatilidad. Como resultado, presenta menor tendencia a problemas de inflamabilidad que los electrolitos líquidos convencionales.

60

Además, al presentarse como un sólido a temperaturas de hasta por lo menos 25 °C en un amplio abanico de concentraciones de sal sódica, las composiciones de electrolito de la presente invención ventajosamente ofrecen una elevada conductividad iónica a temperatura más baja respecto a los electrolitos de estado sólido convencionales. Como resultado, las celdas electroquímicas basadas en los electrolitos de la presente invención pueden operar a temperaturas más bajas que las células de estado sólido convencionales.

65

Por ejemplo, las celdas electroquímicas de estado sólido convencionales están basadas en un electrolito cerámico de estado sólido y normalmente operan a temperaturas elevadas (~300 °C), alcanzando una conductividad suficientemente elevada en el electrolito. Lo anterior, a su vez, ha limitado dichas células al uso principalmente en aplicaciones industriales. En contraste, las células que utilizan la composición de electrolito de la presente invención pueden operar y sostener ventajosamente elevadas densidades de corriente en un abanico más amplio de temperaturas (incluyendo la temperatura ambiente) que las celdas de sodio de estado sólido convencionales. Lo anterior ventajosamente amplía la aplicación de las celdas que utilizan la composición de electrolito de la presente invención a más aplicaciones comerciales.

Desde el punto de vista de la producción, la posibilidad de conseguir una elevada conductividad iónica en un amplio abanico de concentraciones de metal hace que los electrolitos de la presente invención resulten fáciles de fabricar, en el aspecto de que las tolerancias de la composición no son estrictas. Lo anterior hace que los electrolitos de la presente invención resulten particularmente atractivos en comparación, por ejemplo, con los electrolitos basados en litio correspondientes. En efecto, estos últimos es conocido que se presentan en forma de un sólido solo a concentraciones de litio que son excesivamente bajas o excesivamente altas para proporcionar una conductividad iónica elevada. Lo anterior restringe efectivamente el rango de concentraciones de litio adecuadas que proporcionan electrolitos de estado sólido útiles en la práctica, lo que exige por lo tanto una fabricación precisa.

De acuerdo con lo anterior, las composiciones de la invención ventajosamente proporcionan electrolitos electroquímicamente estables que combinan las ventajas prácticas asociadas a los electrolitos sólidos (p. ej., una seguridad incrementada, facilidad de fabricación y manipulación, y factores de forma flexibles) con características electrolíticas atractivas para aplicaciones en dispositivos eléctricos de estado sólido.

En una realización, la sal de fosfonio es un cristal plástico iónico orgánico (OIPC) basado en el fosfonio. Una característica de los OIPC es que experimentan por lo menos una transición sólido-sólido estimulada por la temperatura dentro de su intervalo de temperaturas subfusión. Como resultado, la utilización de OIPC basados en fosfonio puede proporcionar ventajosamente composiciones de electrolitos que, a una concentración dada de sal sódica, se presentan como sólidos a temperaturas más altas que las composiciones obtenidas utilizando sales de fosfonio no OIPC.

En consecuencia, la utilización de OIPC permitir obtener composiciones de electrolito que presentan una conductividad iónica elevada y se presentan como un sólido también a temperaturas elevadas.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención también proporciona una composición de electrolito de ion sodio para la utilización en una celda electroquímica, en donde la composición de electrolito comprende una mezcla de OIPC basada en fosfonio y una sal sódica, en la que la composición de electrolito se presenta como un sólido hasta por lo menos 25 °C.

La presente invención proporciona, además, una celda electroquímica de sodio que comprende un electrodo negativo y una composición de electrolito de ion sodio según la invención. El experto en la materia apreciará que la celda según la presente invención generalmente comprenderá por lo menos un electrodo, tal como un contraelectrodo o un electrodo positivo.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención comprende un contraelectrodo. En dichas realizaciones, puede hacerse referencia a la celda como estando en una configuración de media celda y el electrodo negativo funciona como un electrodo de trabajo. Ventajosamente, cuando se encuentra en una configuración de media celda, la celda de la invención puede encontrar aplicación como dispositivo diagnóstico o de ensayo para electrodos positivos. Por ejemplo, la celda de la invención puede utilizarse como un dispositivo de ensayo para identificar electrodos positivos adecuados para la utilización en una configuración de celda completa.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención comprende un electrodo positivo. En dichas realizaciones, puede hacerse referencia a que la celda está en una configuración de celda completa. En dicha configuración, la capacidad de (i) soportar una densidad de corriente elevada en el electrodo negativo, y (ii) sostener un número elevado de ciclos de polarización o carga/descarga, hace que las celdas resulten adecuadas para la producción de baterías recargables de sodio de alta capacidad y ciclo estable.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención proporciona, además, una batería recargable de sodio que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y una composición de electrolito de ion sodio según las reivindicaciones.

Se describen en más detalle posteriormente aspectos y realizaciones adicionales de la invención.

Breve descripción de los dibujos

A continuación se describen realizaciones de la invención haciendo referencia a los dibujos no limitativos siguientes, en los que:

- 5 La figura 1 muestra la estructura química de la bis(trifluorometilsulfonil)amida de trimetil-isobutil-fosfonio pura (o P_{11114} [TFSI], por sus siglas en inglés).
- La figura 2 muestra el diagrama de fases para la composición de electrolito P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI].
- La figura 3 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de (a)
- 10 composiciones de electrolito P_{11114} [TFSI], and P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI] puras con concentraciones de sodio de (b) 5 % molar, (c) 20 % molar, (d) 25 % molar, (e) 30 % molar, (f) 40 % molar y (g) 50 % molar.
- La figura 4 muestra patrones de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) medidos en las composiciones de electrolito P_{11114} [TFSI] y P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI] puras con concentraciones de sodio de 20 % molar, 25 % molar y 50 % molar.
- 15 La figura 5 muestra la conductividad iónica de composiciones de electrolito P_{11114} [TFSI] and P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI] puro con concentraciones de sodio de 0 % molar, 5 % molar, 20 % molar, 25 % molar, 50 % molar y 75 % molar.
- La figura 6 muestra los registros de DSC medidos para las composiciones de electrolito P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI] con concentraciones de sodio de 25 % molar, 50 % molar y 90 % molar.
- La figura 7 muestra voltamperogramas cíclicos obtenidos utilizando composiciones de electrolito P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI] con una concentración de sodio de 25 % molar a 50 °C y una tasa de barrido de 10 mV.
- 20 La figura 8 muestra datos de ciclado electroquímico medidos en una celda simétrica de sodio (electrodos de sodio) utilizando composiciones de electrolito P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI] con concentraciones de sodio de 25 % molar y 50 % molar, a 25 °C y a 50 °C; (a) 25 % molar, 25 °C, pasos de polarización de 7 min (4-177 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$); (b) 25 % molar, 50 °C, pasos de polarización de 7 min (4-177 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$); (c) 25 % molar, 25 °C, corrientes aplicadas variadas de (10-1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ según se indica) y duración de paso ajustada para proporcionar 0,004 mAh o mantenerse dentro de los
- 25 límites de polarización de voltaje del instrumento de $\pm 5\text{V}$;
- La figura 9 muestra datos de ciclado electroquímico medidos en una celda híbrida (configuración de celda completa, sodio como electrodo negativo y condensador de carbono como electrodo positivo) utilizando una composición de electrodo P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI] con concentración de sodio de 50 % molar, a 25 °C; (a) perfil de voltaje de celda y (b) capacidad de carga/descarga y % de eficiencia vs. número de ciclo, 50 % molar, 25 °C, 2-4 V, 17 mA/g; (c) perfil de voltaje de celda y (d) capacidad de carga/descarga y % de eficiencia vs. número de ciclo, 50 % molar, 25 °C, 3-5 V, 17 mA/g (largo plazo).
- 30 La figura 10 muestra los datos de ciclado electroquímico medidos en una celda híbrida (configuración de celda completa, sodio como electrodo negativo y condensador de carbono como electrodo positivo) utilizando una composición de electrodo P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI] con una concentración de sodio de 50 % molar, a 50 °C ciclado entre 2 y 4 V; (a) perfil de voltaje de celda y (b) capacidad de carga/descarga y % de eficiencia vs. número de ciclo (40, 80 y 200 mA/g); (c) perfil de voltaje de celda y (d) capacidad de carga/descarga y % de eficiencia vs. número de ciclo (ciclado a largo plazo a 80 mA/g).
- La figura 11 muestra los datos de ciclado electroquímico medidos en una celda híbrida (configuración de celda completa, sodio como electrodo negativo y condensador de carbono como electrodo positivo) utilizando una composición de electrodo P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI] con una concentración de sodio de 75 % molar, a 50 °C ciclado entre 2 y 4 V; (a) perfil de voltaje de celda y (b) capacidad de carga/descarga y % de eficiencia vs. número de ciclo (40, 80 y 200 mA/g); (c) perfil de voltaje de celda y (d) capacidad de carga/descarga y % de eficiencia vs. número de ciclo (ciclado a largo plazo a 40 mA/g).
- 40 La figura 12 muestra datos de ciclado electroquímico medidos en una celda simétrica de sodio (electrodos de sodio) utilizando una bis(trifluorometilsulfonil)amida de metil-triisobutil-fosfonio (o P_{11444} [FSI]) mezclada con la composición de electrolito Na[FSI] con una concentración de sodio de 90 % molar, ciclado a 25 °C a densidades de corriente de 0,1 a 1 mA/cm² (ciclos de 10 min o dentro de los límites de polarización de voltaje del instrumento de $\pm 5\text{V}$).
- 45 La figura 13 muestra datos de ciclado electroquímico medidos en una celda simétrica de sodio (electrodos de sodio) utilizando una composición de electrolito P_{11444} [FSI]/Na[FSI] con una concentración de sodio de 90 % molar, ciclada a 25 °C a densidades de corriente de 0,1 mA/cm² (pasos de polarización de 1 h).
- La figura 14 muestra datos de ciclado electroquímico medidos en una celda simétrica de sodio (electrodos de sodio) utilizando una composición de electrolito P_{11444} [FSI]/Na[FSI] con una concentración de sodio de 90 % molar ciclada a 50 °C a diferentes densidades de corriente de 0,1 a 1 mA/cm² (pasos de polarización de 12 min o dentro de los límites de polarización de voltaje del instrumento de $\pm 5\text{V}$).
- 50 La figura 15 muestra el ciclado electroquímico de una celda simétrica de sodio (electrodos de sodio) utilizando una composición de electrolito P_{11444} [FSI]/Na[FSI] con una concentración de sodio de 90 % molar, medida a 25 °C con densidades de corriente de 0,01 mA/cm² (pasos de polarización de 1 h).
- 55 La figura 16 muestra datos de ciclado electroquímico medidos en una celda simétrica de sodio (electrodos de sodio) utilizando una composición de electrolito P_{11444} [FSI]/Na[FSI] con una concentración de sodio de 90 % molar ciclada a 25 °C a diferentes densidades de corriente partiendo de corrientes elevadas, de entre 0,5 y 0,05 mA/cm² (pasos de polarización de 10 min o dentro de los límites de polarización de voltaje del instrumento de $\pm 5\text{V}$).
- 60 La figura 17 muestra datos de electrodeposición y desprendimiento de metal de sodio medidos en una celda simétrica de sodio (electrodos de sodio) utilizando una composición de electrolito P_{11444} [FSI]/Na[FSI] con una concentración
- 65

de sodio de 45 % molar (Na[FSI]) y que comprende un separador de polietileno. Los datos se obtuvieron a 0,5 mA cm⁻² para la polarización durante 1 h en 12 ciclos; la figura 18 muestra datos de ciclado de una celda de ion sodio utilizando metal sodio como un ánodo, NaFePO₄ (NFP) como cátodo y una composición de electrodo P₁₁₄₄₄[FSI]/Na[FSI] con una concentración de sodio de 45 % molar. Las celdas se ciclaron 5 veces a 50 °C a tasas de corriente de C/10, C/5, C/2 y C/1 utilizando límites de corte de voltaje de 1,75-4,0 V. a) Capacidades de descarga a C/10 (ciclo 1-5), C/5 (ciclo 6-10), C/2 (ciclo 11-15), C/1 (ciclo 16-20), b) perfil de capacidad de voltaje a C/10, C/5, C/2 y C/1 (se muestra el 1º ciclo).

La figura 19 muestra el ciclado galvanostático a 23 °C de una celda simétrica de sodio (electrodos de sodio) utilizando una composición de electrolito P₁₁₄₄₄FSI/Na[PF6] con una concentración de sodio de 20 % molar. Los datos se midieron utilizando una densidad de corriente de 0,1 mAcm⁻², a intervalos de 10 y 30 minutos, y

La figura 20 muestra datos de ciclado galvanostático respecto a una celda simétrica de sodio utilizando una composición de electrolito P₁₁₄₄₄[TFSI]/ Na[TFSI] con una concentración de sodio de 50 % molar, ciclado a 0,05 mAcm⁻² durante 30 min a 50 °C.

Algunas figuras contienen representaciones o entidades en color. Las versiones coloreadas de las figuras están disponibles bajo petición.

Descripción detallada de la invención

La composición de electrolito de ion sodio según la presente invención comprende una mezcla de sal de fosfonio y una sal de sodio según las reivindicaciones.

La expresión «sal de fosfonio» se refiere a una sal constituida de un catión fosfonio y un contraanión. La expresión «catión de fosfonio» se refiere a un catión que contiene fósforo y que presenta una carga positiva, y la expresión «contraanión» se refiere a un ion cargado negativamente que se asocia al catión fosfonio para proporcionar neutralidad de carga de la sal de fosfonio resultante.

No existe ninguna limitación particular respecto a la naturaleza química y estado físico de la sal de fosfonio que puede utilizarse, con la condición de que la mezcla de sales de fosfonio y de sodio produzca una composición de electrolito que se presente como un sólido hasta por lo menos 25 °C.

Por ejemplo, la sal de fosfonio puede ser un líquido a 25 °C y, una vez mezclada con la sal de sodio, proporciona una composición que se presenta como un sólido hasta por lo menos 25 °C.

En una realización, la sal de fosfonio comprende un catión de fosfonio de fórmula general [PR₃R¹]⁴⁺, en la que cada R es igual o diferente y se selecciona independientemente de alquilo sustituido opcionalmente y arilo sustituido opcionalmente, o en que se selecciona un grupo R de alquilo sustituido opcionalmente y arilo sustituido opcionalmente, y los restantes dos grupos R junto con P forman un anillo heterocíclico sustituido opcionalmente, y R¹ se selecciona de H, alquilo sustituido opcionalmente y arilo sustituido opcionalmente.

Entre los ejemplos de cationes fosfonio adecuados se incluyen tetra(alquil C₁₋₂₀)fosfonio, tri(alquil C₁₋₉)mono(alquil C₁₀₋₂₀)fosfonio, tetra(aril C₆₋₂₄)fosfonio, fosfolanio, fosfinanio y fosforinanio.

La sal de fosfonio comprende un contraanión. Con la condición de que se cumplan los requisitos de la invención, no existe ninguna limitación en particular respecto al tipo de contraanión que puede utilizarse. Entre los ejemplos de contraiones adecuados se incluyen BF₄⁻, PF₆⁻, N(CN)₂⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, OCN⁻, SCN⁻, dicianometanida, carbamoil ciano(nitroso)metanida, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, C(CN)₃⁻, B(CN)₄⁻, (C₂F₅)₃PF₃⁻, alquil-SO₃⁻, perfluoroalquil-SO₃⁻, aril-SO₃⁻, I⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, sulfato, sulfito, nitrato, trifluorometanosulfonato, p-toluenosulfonato, bis(oxalato)borato, acetato, formato, galato, glicolato, BF₃(CN)⁻, BF₂(CN)₂⁻, BF(CN)₃⁻, BF₃(R)⁻, BF₂(R)₂⁻, BF(R)₃⁻ en donde R es un grupo alquilo (por ejemplo, metilo, etilo o propilo), sulfonilamidas cíclicas, bis(salicilato)borato, perfluoroalquiltrifluoroborato, cloruro, bromuro y aniones complejos de metal de transición (por ejemplo, [Tb(hexafluoroacetilacetato)₄]).

En una realización, la sal de fosfonio es un cristal plástico iónico orgánico (OIPC) basado en el fosfonio. La expresión «cristal plástico iónico orgánico basado en fosfonio» utilizada en la presente memoria pretende referirse a una sal que: (i) contiene un catión de fosfonio y un contraanión, (ii) es un cristal plástico y (iii) presenta una conductividad iónica de por lo menos 10⁻⁹ S/cm cuando se encuentra en su fase subfusión.

Ahora se ha encontrado que la utilización de sales OIPC basadas en fosfonio puede potenciar ventajosamente las características de sólido de las composiciones de electrolito según la invención. Sin respaldo teórico, se cree que al someterlas a un incremento de temperatura, una sal OIPC basada en fosfonio puede experimentar un incremento de entropía mediante una transición de fase sólido-sólido. Lo anterior contrasta con las sales de fosfonio no OIPC, que al someterse a un incremento de temperatura, normalmente experimentarían un incremento de entropía mediante una transición de fase sólido-líquido.

La capacidad de la sal OIPC basada en fosfonio de experimentar un incremento de entropía mediante transición de

fase sólido-sólido se cree que en efecto extiende el intervalo de temperaturas en el que las composiciones de electrolito según la invención pueden mostrar características de sólido a una concentración dada de sal de sodio. Especialmente, la utilización de sales OIPC basadas en fosfonio puede proporcionar ventajosamente composiciones de electrolito que presentan elevada conductividad iónica y que se presentan como un sólido en un intervalo de temperaturas extendido.

En el contexto de ser un «cristal plástico iónico orgánico basado en fosfonio», la expresión «cristal plástico» pretende indicar que el OIPC basado en fosfonio muestra por lo menos una transición de fase sólido-sólido controlada por temperatura antes de la fusión. En algunos casos, dichas transiciones de fase pueden resultar difíciles de observar o la fase de temperatura más baja puede resultar difícil de formar. En dichos casos, las propiedades de cristal plástico pueden estar indicadas por la conductividad iónica del material en su fase subfusión.

La expresión «transición de fase sólido-sólido» se refiere a una reorganización activada por la temperatura de la estructura de malla cristalina y/o una reorganización de las estructuras moleculares de los iones constituyentes, o partes de la estructura molecular, del OIPC basado en fosfonio. En la técnica, las diferentes fases sólidas de un OIPC también se denominan «fases de rotador» y la transición de fase sólido-sólido de un OIPC por consiguiente se denomina «transición de fase de rotador». Dichas transiciones están asociadas a un inicio activado por temperatura de los movimientos rotacionales o traslacionales de los iones (o partes de los iones) que resultan en una transformación progresiva de la estructura de la sal desde una primera organización de la malla a una segunda organización. La segunda organización se caracteriza por un desorden incrementado, por ejemplo un trastorno rotacional en el que la totalidad o parte del ion está en movimiento rotacional. Cuando está en una fase plástica, un OIPC es más mecánicamente plástico.

El experto en la materia conocerá técnicas que pueden adoptarse para medir y caracterizar una transición de fase sólido-sólido de un OIPC basado en fosfonio. Para el propósito de la presente solicitud, la técnica de elección es la calorimetría diferencial de barrido (CDB). Tal como conocerá el experto en la materia, la caracterización de CDB normalmente se lleva a cabo mediante escaneo lineal de la temperatura de la muestra a través de un intervalo de valores, y permite obtener un gráfico del flujo térmico de entrada o salida del OIPC basado en fosfonio frente a una muestra de referencia. A partir de lo anterior, también puede determinarse la capacidad térmica, las temperaturas de transición, la entalpía de transición, la entropía y el punto de fusión del OIPC basado en fosfonio.

En general, un gráfico de CDB permite visualizar las transiciones de fase de un material en la forma de un discontinuidad del flujo térmico, frente a una referencia, a temperaturas específicas, por ejemplo en la forma de una punta en la señal de flujo térmico. De acuerdo con lo anterior, para el propósito de la presente solicitud, una transición de fase sólido-sólido del OIPC basado en fosfonio se caracteriza por un gráfico de CDB en el que se observa una discontinuidad (p. ej., un pico) del flujo térmico en el intervalo de temperaturas subfusión. Para evitar dudas, dicha discontinuidad será adicional a, y diferente de, la discontinuidad que surge de la transición sólido-líquido del OIPC basado en fosfonio (es decir, la fusión).

En el contexto de ser un «cristal plástico iónico orgánico basado en fosfonio», la expresión «conductividad iónica de por lo menos 10^{-9} S/cm cuando está en fase subfusión» se refiere al valor de conductividad iónica que se determina mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) de acuerdo con el procedimiento siguiente. El OIPC basado en fosfonio en primer lugar se conforma en un pellet (nominalmente de 1 mm de grosor y 13 mm de diámetro) bajo condiciones de sequedad; después, se interpone entre dos electrodos de bloqueo de acero inoxidable que se unen entre sí y sellan herméticamente. La conductividad iónica se mide mediante EIS utilizando un analizador de respuestas de frecuencia con un software de medición de la impedancia (que estaría disponible para el experto en la materia). Se recogen datos en un intervalo de frecuencias de 10 MHz a 0,1 Hz y a una temperatura la que el OIPC basado en fosfonio es sólido y en la fase subfusión. La temperatura de la celda se controla utilizando un controlador de temperatura de alta precisión (con una precisión mejor que ± 1 °C), en el que se mide la temperatura utilizando un termopar en estrecha proximidad a los electrodos de bloqueo. La muestra se calienta (normalmente a $<0,5$ °C/mi) y se equilibra térmicamente (normalmente durante 5 a 20 minutos) antes de la medición de impedancia en cada punto de temperatura. Para evitar dudas, el experto en la materia sería capaz de concebir en la práctica las condiciones adecuadas de tasa de calentamiento y duración del equilibrado térmico basándose en la consistencia física del material de la muestra. Por ejemplo, los OIPC de consistencia blanda sometidos a mediciones de EIS en alambre, en las que el número de muestras es mucho mayor, ya no necesitarán etapas de equilibrado térmico (p. ej., hasta 20 minutos), mientras que con los OIPC de consistencia más firme sometidos a mediciones de EIS en placa, con menor cantidad de material, será suficiente una etapa de equilibrado térmico más corta (solo 5 minutos).

Con la condición de que la combinación de un catión y contraanión dados resulte en un OIPC basado en fosfonio que: (i) contenga un catión de fosfonio y un contraanión, (ii) sea un cristal plástico y (iii) presente una conductividad iónica de por lo menos 10^{-9} S/cm cuando está en su fase subfusión, no existe ninguna limitación particular respecto al tipo de catión de fosfonio y contraanión asociado que puedan utilizarse.

Entre los ejemplos de OIPC basados en fosfonio adecuados para la utilización en la invención se incluyen dietil(metil)(isobutil)fosfonio bis(fluorosulfonil)amida, tetrafluoroborato de dietil(metil)(isobutil)fosfonio, hexafluorofosfato de dietil(metil)(isobutil)fosfonio, meti(trietil)fosfonio bis(fluorosulfonil)amida, metil(trietil)fosfonio

bis(trifluorometilsulfonyl)amida, hexafluorofosfato de triisobutil(metil)fosfonio, triisobutil(metil)fosfonio bis(fluorosulfonyl)amida, tetrafluoroborato de triisobutil(metil)fosfonio, tiocianato de triisobutil(metil)fosfonio, trietil(metil)fosfonio bis(fluorosulfonyl)imida, tri(isobutil)fosfonio bis(trifluorometanosulfonyl)amida, metanosulfonato de tri(isobutil)fosfonio, trifluorometanosulfonato de tri(isobutil)fosfonio, nitrato de tri(isobutil)fosfonio, y combinaciones de los mismos.

La composición de electrolito de sodio de la presente invención comprende, además, una sal sódica. La sal sódica está presente en la forma de una mezcla con la sal de fosfonio.

La referencia que la composición comprende una «mezcla» de una sal de fosfonio y una sal de sodio se refiere a que la composición se encuentra en una forma de una combinación íntima de sus constituyentes. Se entenderá que dicha combinación puede ser homogénea o heterogénea dependiendo de factores tales como la naturaleza de los constituyentes, sus cantidades relativas y la temperatura.

Al ser «homogéneo», se entenderá que la combinación presenta las mismas propiedades químicas y físicas en todo su volumen. Lo anterior incluye, por ejemplo, casos en los que la mezcla se encuentra en la forma de una solución sólida de los constituyentes, así como casos en que la mezcla se encuentra en la forma de un compuesto iónico que presenta una estructura cristalográfica clara respecto a la de los constituyentes. Al ser «heterogéneo», se entenderá que la combinación presenta propiedades químicas y/o físicas discretas en todo su volumen. Lo anterior incluye, por ejemplo, casos en que la mezcla presenta múltiples fases que pueden ser fases sólidas discretas, o fases sólido-líquido en las que la fase sólida por sí misma puede ser una solución de sólido.

Con la condición de que la composición de electrolito de la invención se presente como un sólido hasta por lo menos 25 °C, no existe ninguna limitación particular respecto a la naturaleza de la sal de sodio que puede utilizarse.

Una característica habitual de las sales de sodio adecuadas para la utilización en la composición de electrolito de la invención es la de presentar un anión al que se puede hacer referencia como poseyendo una estructura «globular». El término «globular» referido a la estructura se refiere a que el anión presenta una forma configuracional que presenta simetría esférica en torno a su centro mediante rotación en torno a un eje. Una característica adicional del anión de sales de sodio adecuado para la utilización en la composición de electrolito de la invención es que posee una carga negativa difusa o móvil que es capaz de residir o promediarse en toda la estructura del anión.

Entre los ejemplos de sales de sodio para la utilización en la composición de la invención se incluyen bis(trifluorometanosulfonyl)imida sódica (Na[TFSI]), (bis(fluorosulfonyl)imida sódica (Na[FSI]), triflato sódico (NaOTf), perclorato sódico (NaClO₄), dicianamida sódica (NaDCA), cianato sódico (NaOCN), tetrafluoroborato sódico (NaBF₄), hexafluorofosfato sódico (NaPF₆) y combinaciones de los mismos.

El experto en la materia será capaz de seleccionar una combinación adecuada de una sal de fosfonio y sal de sodio que proporcione una composición se presente como un sólido hasta por lo menos 25 °C.

La referencia a que la composición de electrolito se presenta «como un sólido» hasta por lo menos 25 °C se refiere a que la composición de electrolito en su globalidad hasta por lo menos 25 °C se caracteriza por una rigidez estructural suficiente para soportar su propio peso y mantener su forma en la ausencia de factores externos, tales como constricciones (p. ej., un recipiente) o fuerzas aplicadas. Con la condición de que la composición de electrolito se presente como un sólido, una fracción de la composición de electrolito puede encontrarse, sin embargo, en la fase líquida.

En algunas realizaciones, la composición de electrolito de la invención se presenta como un sólido hasta por lo menos 30 °C, por lo menos 40 °C, por lo menos 50 °C, por lo menos 60 °C, por lo menos 70 °C, por lo menos 80 °C, por lo menos 90 °C, por lo menos 100 °C, por lo menos 110 °C, por lo menos 120 °C, por lo menos 130 °C, por lo menos 140 °C, por lo menos 150 °C, por lo menos 160 °C, por lo menos 170 °C, por lo menos 180 °C, por lo menos 190 °C, por lo menos 200 °C, por lo menos 210 °C, por lo menos 220 °C, por lo menos 230 °C, por lo menos 240 °C, or por lo menos 250 °C. En algunas realizaciones, la composición de electrolito de la composición se presenta como un sólido hasta una temperatura de por lo menos 300 °C o por lo menos 350 °C.

En algunas realizaciones, la composición de electrolito de la invención es sólida en toda la composición. La referencia a que la composición de electrolito es «sólida en toda la composición» se refiere a que todo el volumen de la composición de electrolito se encuentra en el estado sólido.

De acuerdo con lo anterior, en algunas realizaciones, la composición de electrolito de la invención es sólida en toda la composición hasta por lo menos 30 °C, por lo menos 40 °C, por lo menos 50 °C, por lo menos 60 °C, por lo menos 70 °C, por lo menos 80 °C, por lo menos 90 °C, por lo menos 100 °C, por lo menos 110 °C, por lo menos 120 °C, por lo menos 130 °C, por lo menos 140 °C, por lo menos 150 °C, por lo menos 160 °C, por lo menos 170 °C, por lo menos 180 °C, por lo menos 190 °C, por lo menos 200 °C, por lo menos 210 °C, por lo menos 220 °C, por lo menos 230 °C, por lo menos 240 °C, o por lo menos 250 °C. En algunas realizaciones, la composición de electrolito de la invención es sólida en toda la composición hasta una temperatura de por lo menos 300 °C o por lo menos 350 °C.

En otras realizaciones, una fracción de la composición de electrolito de la invención se encuentra en la fase líquida. No hay ninguna limitación respecto a la extensión de la fracción de composición de electrolito que se encuentra en la fase líquida, con la condición de que la composición de electrolito se presente como un sólido hasta por lo menos 25 °C. El experto en la materia será capaz de determinar los valores adecuados de fracción de volumen que se encuentra en la fase líquida para una composición de electrolito dada basándose en el diagrama de fases de la composición específica.

La presente de un volumen fraccional de líquido dentro del volumen de la composición de electrolito proporciona ventajosamente composiciones de electrolito que presentan una conductividad iónica más elevada que los electrolitos de estado sólido convencionales. Sin respaldo teórico, se cree que el volumen fraccional de líquido dentro de la composición de electrolito facilita la movilidad de las cargas dentro de la composición al proporcionar rutas preferentes para la transferencia de iones sodio en todo el volumen de la composición de electrolito.

En algunas realizaciones, la temperatura a la que la composición de electrolito de la invención puede presentar una fracción de volumen que se encuentra en la fase líquida es hasta por lo menos 30 °C, por lo menos 40 °C, por lo menos 50 °C, por lo menos 60 °C, por lo menos 70 °C, por lo menos 80 °C, por lo menos 90 °C, por lo menos 100 °C, por lo menos 110 °C, por lo menos 120 °C, por lo menos 130 °C, por lo menos 140 °C, por lo menos 150 °C, por lo menos 160 °C, por lo menos 170 °C, por lo menos 180 °C, por lo menos 190 °C, por lo menos 200 °C, por lo menos 210 °C, por lo menos 220 °C, por lo menos 230 °C, por lo menos 240 °C, por lo menos 250 °C, por lo menos 300 °C, o por lo menos 350 °C.

La composición de electrolito de la invención puede presentarse ventajosamente como un sólido hasta por lo menos 25 °C en un amplio intervalo de concentraciones de sodio.

No existe ninguna limitación particular respecto a la concentración de sodio en la composición de electrolito de la invención, con la condición de que la composición de electrolito se presente como un sólido hasta 25 °C. En algunas realizaciones, el sodio se encuentra presente a una concentración de por lo menos 10 % molar, por lo menos 15 % molar, por lo menos 20 % molar, por lo menos 25 % molar, por lo menos 30 % molar, por lo menos 35 % molar, por lo menos 40 % molar, por lo menos 45 % molar, por lo menos 50 % molar, por lo menos 55 % molar, por lo menos 60 % molar, por lo menos 65 % molar, por lo menos 70 % molar, por lo menos 75 % molar, por lo menos 80 % molar, por lo menos 85 % molar, por lo menos 90 % molar, o por lo menos 95 % molar respecto al número total de moles de sal de fosfonio y sal de sodio en combinación.

El sodio se encuentra presente a una concentración de entre aproximadamente 10 % molar y aproximadamente 95 % molar, de entre aproximadamente 20 % molar y aproximadamente 95 % molar, de entre aproximadamente 30 % molar y aproximadamente 95 % molar, de entre aproximadamente 35 % molar y aproximadamente 95 % molar, de entre aproximadamente 40 % molar y aproximadamente 95 % molar, de entre aproximadamente 45 % molar y aproximadamente 95 % molar, de entre aproximadamente 50 % molar y aproximadamente 95 % molar, de entre aproximadamente 55 % molar y aproximadamente 95 % molar, de entre aproximadamente 60 % molar y aproximadamente 95 % molar, de entre aproximadamente 65 % molar y aproximadamente 95 % molar, de entre aproximadamente 70 % molar y aproximadamente 95 % molar, de entre aproximadamente 75 % molar y aproximadamente 95 % molar, de entre aproximadamente 80 % molar y aproximadamente 95 % molar, o de entre aproximadamente 85 % molar y aproximadamente 95 % molar, respecto al número total de moles de sal de fosfonio y sal de sodio en combinación.

El sodio también puede encontrarse presente a una concentración de entre aproximadamente 10 % molar y aproximadamente 85 % molar, entre aproximadamente 15 % molar y aproximadamente 85 % molar, entre aproximadamente 20 % molar y aproximadamente 85 % molar, entre aproximadamente 30 % molar y aproximadamente 85 % molar, entre aproximadamente 35 % molar y aproximadamente 85 % molar, entre aproximadamente 40 % molar y aproximadamente 85 % molar, entre aproximadamente 45 % molar y aproximadamente 85 % molar, entre aproximadamente 50 % molar y aproximadamente 85 % molar, entre aproximadamente 55 % molar y aproximadamente 85 % molar, entre aproximadamente 60 % molar y aproximadamente 85 % molar, entre aproximadamente 65 % molar y aproximadamente 85 % molar, entre aproximadamente 70 % molar y aproximadamente 85 % molar, entre aproximadamente 75 % molar y aproximadamente 85 % molar, o entre aproximadamente 80 % molar y aproximadamente 85 % molar, respecto al número total de moles de sal de fosfonio y sal de sodio en combinación.

El sodio también puede encontrarse presente a una concentración de entre aproximadamente 10 % molar y aproximadamente 75 % molar, de entre aproximadamente 15 % molar y aproximadamente 75 % molar, de entre aproximadamente 20 % molar y aproximadamente 75 % molar, de entre aproximadamente 30 % molar y aproximadamente 75 % molar, de entre aproximadamente 35 % molar y aproximadamente 75 % molar, de entre aproximadamente 40 % molar y aproximadamente 75 % molar, de entre aproximadamente 45 % molar y aproximadamente 75 % molar, de entre aproximadamente 50 % molar y aproximadamente 75 % molar, de entre aproximadamente 55 % molar y aproximadamente 75 % molar, de entre aproximadamente 60 % molar y aproximadamente 75 % molar, de entre aproximadamente 65 % molar y aproximadamente 75 % molar, de entre

aproximadamente 70 % molar y aproximadamente 75 % molar, respecto al número total de moles de sal de fosfonio y sal de sodio en combinación.

La composición de electrolito de la invención puede presentar una conductividad iónica de por lo menos 10^{-9} S/cm cuando se encuentra en fase subfusión. En algunas realizaciones, la conductividad iónica de la composición de electrolito es de por lo menos 10^{-9} S/cm, por lo menos 10^{-8} S/cm, por lo menos 10^{-7} S/cm, por lo menos 10^{-6} S/cm, por lo menos 10^{-5} S/cm, por lo menos 10^{-4} S/cm, por lo menos 10^{-3} S/cm, por lo menos 10^{-2} S/cm o por lo menos 10^{-1} S/cm.

La presente invención proporciona, además, una celda electroquímica de sodio que comprende un electrodo negativo y una composición de electrolito de ion sodio tal como se describe en la presente memoria.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión «celda electroquímica de sodio» pretende referirse a una celda que convierte la energía química en energía eléctrica o que convierte energía eléctrica en energía química basándose en la interacción específica entre iones sodio y el electrodo negativo. Entre los ejemplos de dichas interacciones se incluyen la oxidación/reducción química, la intercalación y la aleación/desaleación. Tal como se entenderá en la técnica, dichas interacciones específicas también implican la migración colectiva de electrones dentro del electrodo negativo, que por lo tanto puede generar corriente eléctrica en un circuito eléctrico externo conectado al electrodo negativo.

En el contexto de la presente invención, el término «intercalación» utilizado en la presente memoria se refiere a la inserción reversible de iones sodio en la malla huésped de un electrodo, por ejemplo entre capas atómicas presentes inherentemente en la estructura de malla del electrodo o en localizaciones intersticiales dentro de la estructura de malla del electrodo.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión «oxidación/reducción» se refiere a reacciones químicas en la que los átomos (incluyendo átomos diferentes del sodio) presentan su estado de oxidación como consecuencia de la transferencia de electrones entre especies. En el presente contexto, «oxidación/reducción» comprende un cambio reversible del estado de oxidación del sodio, así como un cambio en el estado de oxidación de una especie que forma el material de electrodo que acompaña a una interacción (p. ej., absorción/desorción) entre el electrodo y los iones de sodio.

En el contexto de la presente invención, la expresión «aleación/desaleación» utilizada en la presente memoria indica un mecanismo que proporciona la amalgama reversible e íntima de los iones de sodio dentro de la estructura atómica del electrodo.

Tal como se utiliza en la presente memoria, y como conocerá el experto en la materia, la expresión «electrodo negativo» se refiere al electrodo en el que los electrones salen de la celda durante la descarga como consecuencia de una interacción entre el electrodo y los iones de sodio del tipo descrito en la presente memoria. En referencia a su funcionalidad durante la descarga, el electrodo negativo también se denomina comúnmente en la técnica, «ánodo».

Un electrodo negativo de la celda según la invención no se encuentra limitado a ningún material de electrodo particular, con la condición de que cuando está en contacto eléctrico con la composición de electrolito de ion sodio de la invención, permite la interacción específica entre los iones de sodio y el electrodo negativo tal como se indica en la presente memoria.

De acuerdo con lo anterior, el electrodo negativo puede comprender (o estar constituido de) materiales que pueden intercalar reversiblemente iones sodio dentro de su estructura atómica, interactuar con iones de sodio (p. ej., absorción/desorción) mediante la promoción de reacciones de oxidación/reducción, o la promoción de reacciones de aleación/desaleación con el sodio.

Las expresiones «el electrodo negativo puede comprender» y «el electrodo negativo puede estar constituido de» pretenden referirse a la composición del electrodo negativo de por sí, en ausencia de la composición de electrolito.

Entre los ejemplos de material que puede comprender (o del que puede estar constituido) el electrodo negativo se incluyen grafito expandido, carbono duro (carbono no grafitizable), óxidos de metal de transición de bajo potencial y fosfatos, tales como $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ de tipo NASICON; vanadatos, tales como óxidos con capas de vanadio (p. ej., $\text{O}_3\text{-NaVO}_2$ y $\text{P}_2\text{-Na}_{0.7}\text{VO}_2$); titanatos, tales como $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, TiNb_2O_7 , $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ y compuestos de titanatos/negro de carbón; materiales de aleación, tales como antimonio, estaño, fósforo y sus combinaciones (p. ej., aleaciones de Sn-Sb); compuestos basados en el estaño, tales como polvos/resina de estaño (p. ej., poliácrlato), compuestos basados en antimonio microcristalinos, tales como electrodos microcristalinos de antimonio-negro de carbón, fósforo amorfo, sodio (incluyendo sodio sólido), y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el electrodo negativo comprende sodio. En otras realizaciones, el electrodo negativo consiste esencialmente en sodio. En todavía otras realizaciones, el electrodo negativo comprende metal sodio. En todavía otras realizaciones, el electrodo negativo consiste esencialmente en metal sodio. En algunas realizaciones, el

metal sodio se encuentra en un estado sólido. Nuevamente, lo anterior es en el contexto de la composición del electrodo negativo de por sí, en ausencia de material electrolítico.

- 5 En otras realizaciones, el electrodo negativo comprende sodio y carbono. Por conveniencia, en la presente memoria también se hará referencia a un electrodo que comprende sodio y carbono como un electrodo que comprende un «compuesto de sodio/carbono».

10 Entre otros ejemplos de material que puede comprender (o de los que puede estar constituido) el electrodo negativo se incluyen los dados a conocer en Dipan Kundu, Elahe Talaie, Victor Duffort y Linda F. Nazar, *The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage*, *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2015, volumen 54, páginas 3431; Veronica Palomares, Paula Serras, Irune Villaluenga, Karina B. Hueso, Javier Carretero-Gonzalez y Teofilo Rojo, *Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems*, *Energy & Environmental Science* 2012, volumen 5, página 5884; Gebrekidan Gebresilassie Eshetu, Michel Armand, Bruno Scrosati y Stefano Passerini, *Energy Storage Materials Synthesized from Ionic Liquids* *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2014, volumen 53, página 13342; N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi y S. Komaba, *Chemical Review* 2014, volumen 114, página 11636, el contenido de los cuales se incluye en la presente memoria en su totalidad.

20 En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención soporta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 700 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 900 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 1.100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 1.200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 1.300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 1.400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 1.600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 1.700 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 1.800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo menos 1.900 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, o por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

25 En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención soporta una densidad de corriente en el electrodo negativo de hasta 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

30 En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención soporta una densidad de corriente en el electrodo negativo de entre 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 700 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 900 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.700 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.900 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, o de entre 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

40 En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención soporta una densidad de corriente en el electrodo negativo de entre 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 700 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 900 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.700 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, o de entre 1.900 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

50 En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención soporta una densidad de corriente en el electrodo negativo de entre 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 700 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 900 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de entre 1.300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, o de entre 1.400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

55 Mediante la especificación de que la celda «soporta» una determinada densidad de corriente en el electrodo negativo se hace referencia a que la celda de por sí alcanza esa densidad de corriente característica durante un estado en el que está fluyendo la corriente eléctrica por el electrodo negativo. Tal como se conocido de la técnica, se hace referencia habitualmente a dichas características intrínsecas de una celda electroquímica en el contexto de la celda durante su funcionamiento. Sin embargo, mediante la especificación de que la celda de por sí alcanza esa característica no se pretende que ello constituya una limitación de la celda durante su uso. Con la condición de que la celda pueda alcanzar la característica, la celda evidentemente «soportará» esa característica, sea durante el uso o no.

65 En otras palabras, determinadas realizaciones de la celda de la invención se refieren a celdas electroquímicas de sodio que son capaces de soportar una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En el presente contexto, la referencia a que la celda «soporta» o es «capaz de soportar» una determinada densidad de corriente en el electrodo negativo se refiere a que, en un estado en el que está fluyendo la corriente eléctrica por el electrodo negativo, la celda permite que fluya una densidad de corriente determinada por el electrodo negativo sin comprometer la integridad electroquímica de la celda.

De acuerdo con lo anterior, las expresiones referidas a que la celda «soporta» o «es capaz de soportar» una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ se refieren a la capacidad de la celda de por sí de alcanzar la densidad de corriente característica cuando, por ejemplo, la celda está conectada a un componente eléctrico externo o parte de un circuito eléctrico que proporciona o consume energía eléctrica, tal como una alimentación eléctrica o una carga eléctrica. El experto en la materia podría buscar fácilmente fuentes de alimentación o cargas eléctricas que generaría, al conectarlas a la celda de la invención, corriente eléctrica que fluye por el electrodo negativo.

Una celda según la invención evidentemente soportará la densidad de corriente característica cuando esté en uso.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión «densidad de corriente en el electrodo negativo» se refiere a la densidad de corriente en el electrodo negativo que resulta de la reacción de oxidación/reducción reversible de Na^+/Na . El experto en la materia será capaz de determinar si la densidad de corriente generada en el electrodo negativo resulta de la reacción de oxidación/reducción de Na^+/Na (y no otras fuentes de corriente, p. ej., la corrosión) si la densidad de corriente medida resulta en un voltaje de la celda sostenida y consistente durante por lo menos diez ciclos de polarización de un minuto.

La celda según la invención puede configurarse y utilizarse de manera que la corriente eléctrica fluya por el electrodo negativo en sentidos opuestos de una manera cíclica. Lo anterior puede conseguirse sometiendo la celda a ciclos de polarización, en los que la corriente eléctrica de una densidad determinada fluye por el electrodo negativo en sentidos contrarios alternantes. Como resultado, puede observarse un potencial eléctrico de signo alternante.

En el presente contexto, se pretende que un único ciclo de polarización se refiera a un ciclo de dos etapas que comprende: etapa 1, en la que la corriente eléctrica de una determinada densidad fluye por el electrodo negativo a lo largo de un sentido inicial, y etapa 2, en la que la corriente eléctrica se conmuta a fluir por el electrodo negativo en sentido contrario al sentido inicial.

En algunas realizaciones, la celda según la invención puede experimentar ventajosamente dichos ciclos de polarización, manteniendo simultáneamente una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Tal como entenderá el experto en la materia, también se hará referencia a una celda que experimente ciclos de polarización a una determinada densidad de corriente como una celda que es capaz de «sostener» dicha densidad de corriente.

No existe ninguna limitación especial respecto a la duración de cada ciclo de polarización, siempre que resulte en una transferencia de carga de por lo menos $0,005 \text{ mAh}/\text{cm}^2$.

En algunas realizaciones, la duración de cada ciclo de polarización es tal que proporciona una transferencia de carga de por lo menos aproximadamente $0,005 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, por lo menos aproximadamente $0,01 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, por lo menos aproximadamente $0,02 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, por lo menos aproximadamente $0,05 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, por lo menos aproximadamente $0,1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, por lo menos aproximadamente $0,2 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, por lo menos aproximadamente $0,5 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, por lo menos aproximadamente $1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, por lo menos aproximadamente $2 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, por lo menos aproximadamente $3 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, por lo menos aproximadamente $4 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, por lo menos aproximadamente $5 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, o por lo menos aproximadamente $6 \text{ mAh}/\text{cm}^2$.

En algunas realizaciones, la duración de cada ciclo de polarización es tal que proporciona una transferencia de carga de entre aproximadamente $0,005 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $0,01 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $0,02 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $0,05 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $0,1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $0,2 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $0,5 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $2 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $3 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $4 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $5 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $6 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$.

En algunas realizaciones, la duración de cada ciclo de polarización es tal que proporciona una transferencia de carga de entre aproximadamente $0,005 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $4 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $0,01 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $4 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $0,02 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $4 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $0,05 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $4 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $0,1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $4 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre aproximadamente $0,2 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ y aproximadamente $4 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, de entre

500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de polarización, o de por lo menos 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de polarización.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención soporta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de polarización, o de por lo menos 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de polarización, o de por lo menos 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de polarización, o de por lo menos 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de polarización, o de por lo menos 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de polarización, o de por lo menos 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de polarización.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención soporta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de polarización, o de por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de polarización, o de por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de polarización, o de por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de polarización, o de por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de polarización, o de por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de polarización.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención soporta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de polarización, o de por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de polarización, o de por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de polarización, o de por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de polarización, o de por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de polarización, o de por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de polarización.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención soporta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de polarización, o de por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de polarización, o de por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de polarización, o de por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de polarización, o de por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de polarización, o de por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de polarización.

En otras realizaciones, cuando la celda está en uso, fluye corriente eléctrica por el electrodo negativo en sentidos contrarios de una manera cíclica como resultado de que la celda experimenta un ciclo de carga/descarga. El experto en la materia conocerá el significado técnico de la expresión «ciclo de carga/descarga» y cómo llevar a cabo dicho procedimiento.

Por ejemplo, un ciclo de carga/descarga puede ser la carga/descarga llevada a cabo para activar una batería recargable después del montaje. Tal como conocerá el experto en la materia, lo anterior se refiere al procedimiento adoptado para formar/activar un electrodo negativo mediante rutinas de carga/descarga bajo condiciones controladas de voltaje, temperatura y ambiente, que se lleva a cabo con la intención de inducir la formación de la capa de interfase sólido-electrolito (SEI, por sus siglas en inglés) en el electrodo negativo.

De acuerdo con lo anterior, en algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención, al experimentar un ciclo de carga/descarga, presenta una densidad de carga en el electrodo negativo de por lo menos 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención, al experimentar un ciclo de carga/descarga, presenta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de carga/descarga.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención, al experimentar un ciclo de carga/descarga, presenta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de carga/descarga.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención, al experimentar un ciclo de carga/descarga, presenta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de carga/descarga.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención, al experimentar un ciclo de carga/descarga, presenta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de carga/descarga.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención, al experimentar un ciclo de carga/descarga, presenta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de carga/descarga.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención, al experimentar un ciclo de carga/descarga, presenta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de carga/descarga.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención, al experimentar un ciclo de carga/descarga, presenta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de carga/descarga.

En otras realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención, al experimentar un ciclo de carga/descarga, presenta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de carga/descarga.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención, al experimentar un ciclo de carga/descarga, presenta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 1.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de carga/descarga.

En otras realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención, al experimentar un ciclo de carga/descarga, presenta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 1.500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de carga/descarga.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención, al experimentar un ciclo de carga/descarga, presenta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 20 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 50 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 100 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 500 ciclos de carga/descarga, o de por lo menos 2.000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 1.000 ciclos de carga/descarga.

Ventajosamente, la celda según la invención funciona con una composición de electrolito que se presenta como sólido a temperatura ambiente. Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión «temperatura ambiente» se entenderá que comprende un intervalo de temperaturas de entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 25 °C, con una media de aproximadamente 23 °C.

Con la condición de que la composición de electrolito se presente como sólido hasta 25 °C, no existe ninguna limitación respecto a la temperatura a la que funcione la celda de la invención. En algunas realizaciones, la celda según la invención es capaz de funcionar a temperaturas de entre -20°C y 250°C, por ejemplo de entre -10°C y 200°C, de entre

0°C y 200°C, de entre 0°C y 150°C, de entre 0°C y 125°C, de entre 0°C y 100°C, de entre 0°C y 75°C, de entre 0°C y 50°C, o de entre 0°C y 25°C.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención comprende un contraelectrodo. En dichas realizaciones, puede hacerse referencia a la celda de la invención como estando en una configuración de media celda.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión «configuración de media celda» se refiere a una configuración de la celda en la que los electrodos soportan una diferencia de potencial pequeña (p. ej., inferior a aproximadamente 1 V) durante la polarización y de la que solo puede extraerse carga eléctrica durante la descarga a un voltaje negativo de la celda.

Tal como entenderá el experto en la materia, una configuración de media celda incluye celdas en configuraciones de 2 electrodos, 3 electrodos y un número mayor de configuraciones de electrodo. Cuando se encuentra en una configuración de media celda, la celda de la invención puede resultar adecuada para el uso como un dispositivo diagnóstico o de ensayo. Por ejemplo, cuando se encuentra en una configuración de media celda, la celda de la invención puede ayudar a medir las características electroquímicas del electrolito, o a identificar los electrodos positivos adecuados para el uso en una configuración de celda completa según la invención.

En algunas realizaciones, la celda electroquímica de sodio de la invención comprende un electrodo positivo. En dichas realizaciones, puede hacerse referencia a que la celda está en una configuración de celda completa. Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión «configuración de celda completa» se refiere a una configuración de la celda en la que los electrodos positivo y negativo soportan una diferencia de potencial sustancial (p. ej., superior a aproximadamente 0,1 V) después de la carga y de la que puede extraerse carga eléctrica durante la descarga a un voltaje positivo de la celda.

Tal como se utiliza en la presente memoria, y como conocerá el experto en la materia, la expresión «electrodo positivo» se refiere al electrodo en el que los electrones entran en la celda durante la descarga. En referencia a su funcionalidad durante la descarga, el electrodo positivo también se denomina comúnmente en la técnica, «cátodo».

Un electrodo positivo puede comprender (o estar constituido de) materiales que pueden intercalar reversiblemente iones sodio dentro de su estructura de malla, absorber/desorber iones e sodio mediante reacciones reversibles de oxidación/reducción, o promover reacciones de aleación/desaleación con el sodio, tal como se describen en la presente memoria. La expresión «el electrodo positivo puede comprender» pretende referirse a la composición del electrodo positivo de por sí, en ausencia de la composición de electrolito.

Un electrodo positivo de la celda según la invención no se encuentra limitado a ningún material de electrodo particular, con la condición de que cuando está en contacto eléctrico con la composición de electrolito de ion sodio de la invención, permita la interacción específica entre los iones de sodio y el electrodo positivo tal como se indica en la presente memoria.

Entre los ejemplos de material que puede comprender (o del que puede estar constituido) el electrodo positivo se incluyen óxidos de metal de transición de sodio en capas (de tipo AMO₂, incluyendo las soluciones sólidas de NaCoO₂, NaFeO₂, NaMnO₂ y NaNiO₂). Estos normalmente se designan como 03 (apilado ABCABC), P2 (apilado ABBA) y P3 (apilado ABBCA), donde Na⁺ adopta entornos de coordinación prismáticos (es decir, =P) u octaédricos (es decir, =O). Entre ellos se incluyen P2-Na_{0,66}Co_{0,66}Mn_{0,33}O₂, P2-Na_{0,66}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂, P2-Na_{5/6}[Li_{1/4}Mn_{3/4}]O₂, Na_{0,45}Ni_{0,22}Co_{0,11}Mn_{0,66}O₂. También pueden utilizarse materiales «polianiónicos» de sodio como materiales de electrodo positivo; entre ellos se incluyen NaFePO₄ de tipo olivina, fluorofosfatos y pirofosfatos, fases de tipo Nasicon de fórmula general Na₂M₂(XO₄)₃ (M=metal de transición y X=P, S, p. ej., Na₃V₂(PO₄)₃, Na₃V₂(PO₄)₂F₃), fluorosulfatos y sulfatos (p. ej., NaF₂SO₄F y Na₂M(SO₄)₂·4H₂O (M=Mg, Fe, Co, Ni)), ferrofosfatos (p. ej., Na₂FeP₂O₇) y silicatos. También se han utilizado análogos de azul prúsico como electrodos positivos (es decir, Na_{2-x}M_A[M_B(CN)₆]_y·zH₂O; M_A y M_B son metales de transición y existen vacantes de hexaciano-metalato).

En algunas realizaciones, el electrodo positivo es un condensador, por ejemplo un condensador de carbono. El electrodo de carbono utilizado en la celda electroquímica como electrodo condensador positivo se prepara en forma de un material compuesto mediante un método de moldeo y deposición del tipo utilizado habitualmente para preparar electrodos de película sólida delgada. El electrodo positivo compuesto de carbono se somete a una corriente de carga sustancialmente igual y contraria a la corriente de carga del electrodo negativo de sodio en el límite de voltaje especificado.

Una celda electroquímica de sodio de la invención cuando se encuentra en una configuración de celda completa, también puede soportar una densidad de corriente en el electrodo negativo que presente valores indicados en la presente memoria.

Una celda electroquímica de sodio de la invención, cuando se encuentra en una configuración de celda completa y sometida a ciclos de polarización o carga/descarga tal como se describen en la presente memoria, también puede soportar una densidad de corriente en el electrodo negativo que presenta valores indicados en la presente memoria.

En una configuración de celda completa, la celda de la invención ventajosamente puede encontrar aplicación como un dispositivo de almacenamiento de energía, por ejemplo como batería recargable de sodio. La densidad de corriente específica que la celda de la invención soporta ventajosamente proporciona una batería recargable de sodio con alta capacidad de descarga y que soporte tasas de carga-descarga de corriente elevada.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención proporciona, además, una batería recargable de sodio que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y una composición de electrolito de ion sodio tal como se describe en la presente memoria.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término «alquilo», utilizado solo o en términos compuestos, describe un grupo compuesto de por lo menos un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno, y denota un alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico, por ejemplo, alquilo C₁₋₂₀, p. ej., C₁₋₁₀ o C₁₋₆. Entre los ejemplos de alquilo de cadena lineal y ramificada se incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetil-propilo, hexilo, 4-metilpentilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1,1,2-trimetilpropilo, heptilo, 5-metilhexilo, 1-metilhexilo, 2,2-dimetilpentilo, 3,3-dimetilpentilo, 4,4-dimetilpentilo, 1,2-dimetilpentilo, 1,3-dimetilpentilo, 1,4-dimetilpentilo, 1,2,3-trimetilbutilo, 1,1,2-trimetilbutilo, 1,1,3-trimetilbutilo, octilo, 6-metilheptilo, 1-metilheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, nonilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-metiloctilo, 1-, 2-, 3-, 4- o 5-etilheptilo, 1-, 2- o 3-propilhexilo, decilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- y 8-metilnonilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- o 6-etiloctilo, 1-, 2-, 3- o 4-propilheptilo, undecilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- o 9-metildecilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-etilnonilo, 1-, 2-, 3-, 4- o 5-propiloctilo, 1-, 2- o 3-butilheptilo, 1-pentilhexilo, dodecilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- o 10-metilundecilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- o 8-etildecilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- o 6-propilnonilo, 1-, 2-, 3- o 4-butiloctilo, 1-2-pentilheptilo y similares. Entre los ejemplos de alquilo cíclico se incluyen grupos de alquilo mono- o policíclico, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo y similares. En donde un grupo alquilo se denomina en general «propilo», «butilo», etc., se entenderá que ello puede referirse a cualquier isómero lineal, ramificado y cíclico, en su caso. Puede sustituirse opcionalmente un grupo alquilo con uno o más sustituyentes, entre los que se incluyen sustituyentes en los que se ha sustituido un carbono por un heteroátomo (tal como O, N y S), tal como se define en la presente memoria.

El término «arilo» (o «carboarilo») denota cualquier residuo individual, polinuclear, conjugado y fusionado de sistemas de anillos hidrocarburo aromático (p. ej., C₆₋₂₄ o C₆₋₁₈). Entre los ejemplos de arilo se incluyen fenilo, bifenilo, terfenilo, cuaterfenilo, naftilo, tetrahydronaftilo, antraceno, dihidroantraceno, benzantraceno, dibenzantraceno, fenantreno, fluoreno, pireno, idenilo, azuleno y criseno. Entre los arilo preferentes se incluyen fenilo y naftilo. Un grupo arilo puede o no sustituirse opcionalmente con uno o más sustituyentes opcionales, entre los que se incluyen sustituyentes en los que se ha sustituido un carbono por un heteroátomo (tal como O, N o S), tal como se define en la presente memoria. El término «arileno» pretende denotar la forma divalente de arilo.

En la presente especificación, «sustituido opcionalmente» se considera que se refiere a un grupo que puede o no sustituirse o fusionarse (de manera que forme un grupo policíclico condensado) con uno, dos, tres o más grupos orgánicos e inorgánicos, incluyendo aquellos seleccionados de: grupos sal de fosfonio (tal como se define en la presente memoria), alquilo, alquenilo, alquinilo, carbocicilo, arilo, heterocicilo, heteroarilo, acilo, aralquilo, alcarilo, alquilheterocicilo, alquilheteroarilo, alquilcarbocicilo, halo, haloalquilo, haloalquenilo, haloalquinilo, haloarilo, halocarbocicilo, haloheterocicilo, haloheteroarilo, haloacilo, haloarilalquilo, hidroxi, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, hidroxialquinilo, hidroxicarbocicilo, hidroxiarilo, hidroxiheterocicilo, hidroxiheteroarilo, hidroxiacilo, hidroxialarilo, alcoxialquilo, alcoxialquenilo, alcoxialquinilo, alcoxicarbocicilo, alcoxiarilo, alcoxiheterocicilo, alcoxiheteroarilo, alcoxiacilo, alcoxialarilo, alcoxi, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, carbocicilo, alcoxilo, heteroarilo, heterocicilo, alcoxilo, haloalcoxi, haloalquenilo, haloalquinilo, haloarilo, halocarbocicilo, haloaralquilo, haloheteroarilo, haloheterocicilo, haloacilo, nitro, nitroalquilo, nitroalquenilo, nitroalquinilo, nitroarilo, nitroheterocicilo, nitroheteroarilo, nitrocarbocicilo, nitroacilo, nitroaralquilo, amino (NH_2), alquilamino, dialquilamino, alquenilamino, alquinilamino, arilamino, diarilamino, aralquilamino, diaralquilamino, acilamino, diacilamino, heterociclamino, heteroarilamino, carboxi, carboxiéster, amido, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, alquilsulfenilo, arilsulfenilo, tio, alquilitio, alquenilitio, alquinilitio, arilitio, aralquilitio, carbocicilitio, heterocicilitio, heteroarilitio, acilitio, sulfóxido, sulfonilo, sulfonamida, aminoalquilo, aminoalquenilo, aminoalquinilo, aminocarbocicilo, aminoarilo, aminoheterocicilo, aminoheteroarilo, aminoacilo, aminoaralquilo, tioalquilo, tioalquenilo, tioalquinilo, tiocarbocicilo, tioarilo, tioheterocicilo, tioheteroarilo, tioacilo, tioaralquilo, carboxialquilo, carboxialquenilo, carboxialquinilo, carboxicarbocicilo, carboxiarilo, carboxiheterocicilo, carboxiheteroarilo, carboxiacilo, carboxiaralquilo, carboxiesteralquilo, carboxiesteralquenilo, carboxiesteralquinilo, carboxiestercarbocicilo, carboxiesterarilo, carboxiesterheterocicilo, carboxiesterheteroarilo, carboxiesteracilo, carboxiesteraralquilo, amidoalquilo, amidoalquenilo, amidoalquinilo, amidocarbocicilo, amidoarilo, amidoheterocicilo, amidoheteroarilo, amidoacilo, amidoaralquilo, formilalquilo, formilalquenilo, formilalquinilo, formilcarbocicilo, formilarilo, formilheterocicilo, formilheteroarilo, formilacilo, formilaralquilo, acilalquilo, acilalquenilo, acilalquinilo, acilcarbocicilo, acilarilo, acilheterocicilo, acilheteroarilo, acilacilo, acilaralquilo, sulfóxido-alquilo, sulfóxido-alquenilo, sulfóxido-alquinilo, sulfóxido-carbocicilo, sulfóxido-arilo, sulfóxido-heterocicilo, sulfóxido-heteroarilo, sulfóxido-acilo, sulfóxido-aralquilo, sulfonilalquilo, sulfonilalquenilo, sulfonilalquinilo, sulfonilcarbocicilo, sulfonilarilo, sulfonilheterocicilo, sulfonilheteroarilo, sulfonilacilo, sulfonilaralquilo, sulfonamidoalquilo, sulfonamidoalquenilo, sulfonamidoalquinilo, sulfonamidocarbocicilo, sulfonamidoarilo, sulfonamidoheterocicilo, sulfonamidoheteroarilo, sulfonamidoacilo, sulfonamidoaralquilo, nitroalquilo, nitroalquenilo, nitroalquinilo,

nitrocarbociclilo, nitroarilo, nitroheterociclilo, nitroheteroarilo, nitroacilo, nitroaralquilo, ciano, sulfato y fosfato. También puede considerarse que la sustitución opcional se refiere al caso en que un grupo $-CH_2-$ en una cadena o anillo se sustituye con un grupo seleccionado de entre $-O-$, $-S-$, $-NR^a-$, $-C(O)-$ (es decir, carbonilo), $-C(O)O-$ (es decir, éster) y $-C(O)NR^a-$ (es decir, amida), donde R^a es tal como se define en la presente memoria, tal como alquilo o arilo.

Entre los ejemplos de sustituyentes opcionales se incluyen alquilo (p. ej., alquilo C_{1-6} , tales como metilo, etilo, propilo, butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo), hidroxialquilo (p. ej., hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropil), alcoxialquilo (p. ej., metoximetilo, metoxietilo, metoxipropilo, etoximetilo, etoxietilo, etoxipropilo, etc.) alcoxi (p. ej., alcoxi C_{1-6} , tal como metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, ciclopropoxi y ciclobutoxi), halo, trifluorometilo, triclorometilo, tribromometilo, hidroxi, fenilo (que puede sustituirse adicionalmente con, p. ej., alquilo C_{1-6} , halo, hidroxi, hidroxialquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , ciano, nitro $OC(O)$ -alquilo C_{1-6} y amino), bencilo (en el que bencilo mismo puede sustituirse adicionalmente, p. ej., con alquilo C_{1-6} , halo, hidroxi, hidroxialquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , ciano, nitro $OC(O)$ -alquilo C_{1-6} y amino), fenoxi (en el que el fenilo mismo puede sustituirse adicionalmente, p. ej., con alquilo C_{1-6} , halo, hidroxi, hidroxialquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , ciano, nitro $OC(O)$ -alquilo C_{1-6} y amino), benciloxi (en el que el bencilo mismo puede sustituirse adicionalmente con, p. ej., alquilo C_{1-6} , halo, hidroxi, hidroxialquilo C_{1-6} , C_{1-6} alcoxi, haloalquilo C_{1-6} , ciano, nitro $OC(O)$ -alquilo C_{1-6} y amino), amino, alquiloamino (p. ej., alquilo C_{1-6} , tal como metilamino, etilamino, propilamino, etc), dialquiloamino (e.g. alquilo C_{1-6} , tal como dimetilamino, dietilamino, dipropilamino), acilamino (p. ej., $NHC(O)CH_3$), fenilamino (en el que el fenilo mismo puede sustituirse adicionalmente, con, p. ej., alquilo C_{1-6} , halo, hidroxi, hidroxialquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , ciano, nitro $OC(O)$ -alquilo C_{1-6} y amino), nitro, formilo, $-C(O)$ -alquilo (p. ej., alquilo C_{1-6} , tal como acetilo), $O-C(O)$ -alquilo (p. ej., alquilo C_{1-6} , tal como acetiloxi), benzoilo (en el que el grupo fenilo mismo puede estar sustituido adicionalmente con, p. ej., alquilo C_{1-6} , halo, hidroxi hidroxialquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , ciano, nitro $OC(O)$ -alquilo C_{1-6} y amino), sustitución de CH_2 con $C=O$, CO_2H , alquilo- CO_2a (p. ej., alquilo C_{1-6} , tal como éster de metilo, éster de etilo, éster de propilo o éster de butilo), CO_2 -fenilo (en el que el fenilo mismo puede estar adicionalmente sustituido con, p. ej., alquilo C_{1-6} , halo, hidroxi, hidroxil-alquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , ciano, nitro $OC(O)$ -alquilo C_{1-6} y amino), $CONH_2$, $CONH$ -fenilo (en el que el fenilo mismo puede estar adicionalmente sustituido con, p. ej., alquilo C_{1-6} , halo, hidroxi, hidroxil-alquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , ciano, nitro- $OC(O)$ -alquilo C_{1-6} y amino), $CONH$ -bencilo (en el que el bencilo mismo puede estar adicionalmente sustituido con, p. ej., alquilo C_{1-6} , halo, hidroxi-hidroxil-alquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , ciano, nitro $OC(O)$ -alquilo C_{1-6} y amino), $CONH$ -alquilo (p. ej., alquilo C_{1-6} , tal como éster de metilo, éster de etilo, éster de propilo y amida de butilo) $CONH$ -dialquilo (p. ej., alquilo C_{1-6}) aminoalquilo (p. ej., HN -alquilo C_{1-6} , alquil C_{1-6} - HN -alquilo C_{1-6} y (alquil C_{1-6}) $_2N$ -alquilo C_{1-6}), tioalquilo (p. ej., HS -alquilo C_{1-6}), carboxialquilo (p. ej., HO_2C -alquilo C_{1-6}), carboxiesterolquilo (p. ej., alquil C_{1-6} - O_2C -alquilo C_{1-6}), amidoalquilo (p. ej., $H_2N(O)C$ -alquilo C_{1-6} , H (alquil $C_{1-6})N(O)C$ -alquilo C_{1-6}), formilalquilo (p. ej., OHC -alquilo C_{1-6}), acilalquilo (p. ej., alquil C_{1-6} -(O) C -alquilo C_{1-6}), nitroalquilo (p. ej., O_2N -alquilo C_{1-6}), sulfoxidealquilo (p. ej., $R^f(O)S$ -alquilo C_{1-6} , en el que R^f es tal como se define en la presente memoria, por ejemplo, alquilo, tal como alquil C_{1-6} -(O) S -alquilo C_{1-6}), sulfonilalquilo (p. ej., $R^f(O)_2S$ -alquilo C_{1-6} , en el que R^f es tal como se define en la presente memoria, por ejemplo, alquilo, tal como alquil C_{1-6} -(O) $_2S$ -alquilo C_{1-6}), sulfonamidoalquilo (p. ej., $_2HR^fN(O)S$ -alquilo C_{1-6} en el que R^f es tal como se define en la presente memoria, por ejemplo, alquilo, tal como H (alquil $C_{1-6})N(O)S$ -alquilo C_{1-6}).

El término «alqueno» tal como se utiliza en la presente memoria denota grupos formados de residuos hidrocarburo de cadena lineal, ramificada o cíclica que contienen por lo menos un doble enlace carbono-carbono, incluyendo grupos alquilo o cicloalquilo etilénicamente mono-, di- o poliinsaturados tal como se ha definido anteriormente, preferentemente alqueno C_{2-20} (p. ej., C_{2-10} o C_{2-6}). Entre los ejemplos de alqueno se incluyen vinilo, alilo, 1-metilvinilo, butenilo, iso-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-pentenilo, ciclopentenilo, 1-metil-ciclopentenilo, 1-hexenilo, 3-hexenilo, ciclohexenilo, 1-heptenilo, 3-heptenilo, 1-octenilo, ciclooctenilo, 1-nonenilo, 2-nonenilo, 3-nonenilo, 1-decenilo, 3-decenilo, 1,3-butadienilo, 1,4-pentadienilo, 1,3-ciclopentadienilo, 1,3-hexadienilo, 1,4-hexadienilo, 1,3-ciclohexadienilo, 1,4-ciclohexadienilo, 1,3-cicloheptadienilo, 1,3,5-cicloheptatrienilo y 1,3,5,7-ciclooctatetraenilo. Un grupo alqueno puede sustituirse opcionalmente con uno o más sustituyentes opcionales tal como se definen en la presente memoria.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término «alquino» denota grupos formados de residuos hidrocarburo de cadena lineal, ramificada o cíclica que contienen por lo menos un triple enlace carbono-carbono, incluyendo grupos alquilo o cicloalquilo etilénicamente mono-, di- o poliinsaturados tal como se ha definido anteriormente. A menos que el número de átomos de carbono esté especificado, el término preferentemente se refiere a alquino C_{2-20} (p. ej., C_{2-10} o C_{2-6}). Entre los ejemplos se incluyen isómeros etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo y butinilo, e isómeros pentinilo. Un grupo alquino puede sustituirse opcionalmente con uno o más sustituyentes opcionales tal como se definen en la presente memoria.

El término «halógeno» («halo») denota flúor, cloro, bromo o yodo (flúor, cloro, bromo o yodo). Los halógenos preferentes son cloro, bromo o yodo.

El término «carbociclilo» incluye cualquiera de los residuos hidrocarburo monocíclicos, policíclicos, fusionados o conjugados no aromáticos, preferentemente C_{3-20} (p. ej., C_{3-10} o C_{3-8}). Los anillos pueden estar saturados, p. ej., cicloalquilo, o pueden poseer uno o más dobles enlaces (cicloalqueno) y/o uno o más triples enlaces (cicloalquino). Son fracciones carbociclilo particularmente preferentes, los sistemas de anillos de 5-6 elementos o de 9-10 elementos. Entre los ejemplos adecuados se incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo,

ciclononilo, ciclodecilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo, ciclopentadienilo, ciclohexadienilo, ciclooctatetraenilo, indanilo, decalinilo y indenilo. Un grupo carbociclilo puede sustituirse opcionalmente con uno o más sustituyentes opcionales tal como se definen en la presente memoria. El término «carbocicileno» pretende denotar la forma divalente de carbociclilo.

El término «heterociclilo» o «heterocíclico» utilizado solo o en términos de compuesto incluye cualquiera de entre residuos hidrocarburo monocíclicos, policíclicos, fusionados o conjugados, preferentemente C_{3-20} (p. ej., C_{3-10} o C_{3-8}) en donde uno o más átomos de carbono se han sustituido por un heteroátomo de manera que proporcionan un residuo no aromático. Entre los heteroátomos adecuados se incluyen O, N, S, P y Se. En donde se han sustituido dos o más átomos de carbono, ello puede ser por dos o más del mismo heteroátomo o por heteroátomos diferentes. El grupo heterociclilo puede estar saturado o parcialmente insaturado, es decir, poseer uno o más dobles enlaces. Un heterociclilo particularmente preferente es un heterociclilo de 5-6 y 9-10 elementos. Entre los ejemplos adecuados de grupos heterociclilo pueden incluirse aziridinilo, oxiranilo, tiranilo, azetidino, oxetanilo, tietanilo, 2H-pirrolilo, pirrolidinilo, pirrolino, piperidilo, piperazinilo, morfolinilo, indolinilo, imidazolidinilo, imidazolinilo, pirazolidinilo, tiomorfolinilo, dioxanilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo, tetrahidropirrolilo, tetrahidrothiofenilo, pirazolinilo, dioxalanilo, thiazolidinilo, isoxazolidinilo, dihidropiranilo, oxazinilo, tiazinilo, tiomorfolinilo, oxatiano, ditiano, trioxanilo, tiadiazinilo, dithiazinilo, tritiano, azepinilo, oxepinilo, tiepinilo, indenilo, indanilo, 3H-indolilo, isoindolinilo, 4H-quinolazinilo, cremenilo, cromanilo, isocromanilo, piranilo y dihidropiranilo. Un grupo heterociclilo puede sustituirse opcionalmente con uno o más sustituyentes opcionales tal como se definen en la presente memoria. El término «heterocicileno» pretende denotar la forma divalente de heterociclilo.

El término «heteroarilo» incluye cualquiera de los residuos hidrocarburo monocíclicos, policíclicos, fusionados o conjugados, en los que uno o más átomos de carbono se han sustituido por un heteroátomo para proporcionar un residuo aromático. Los heteroarilos preferentes presentan 3 a 20 átomos anulares, p. ej., 3 a 10. Los heteroarilos particularmente preferentes son sistemas de anillos bicíclicos de 5-6 y 9-10 elementos. Entre los heteroátomos adecuados se incluyen O, N, S, P y Se, particularmente O, N y S. En donde se sustituyen dos o más átomos de carbono, ello puede ser por dos o más del mismo heteroátomo o por heteroátomos diferentes. Entre los ejemplos adecuados de grupos heteroarilo pueden incluirse piridilo, pirrolilo, tienilo, imidazolilo, furanilo, benzotienilo, isobenzotienilo, benzofuranilo, isobenzofuranilo, indolilo, isoindolilo, pirazolilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, indolizínilo, quinolilo, isoquinolilo, ftalazinilo, 1,5-naftiridinilo, quinozalínilo, quinazolinilo, quinolinilo, oxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, isoxazolilo, triazolilo, oxadiazolilo, oxatriazolilo, triazinilo y furazanilo. Un grupo heteroarilo puede sustituirse opcionalmente con uno o más sustituyentes opcionales tal como se definen en la presente memoria. El término «heteroarileno» pretende denotar la forma divalente de heteroarilo.

El término «acilo», solo o en términos de compuesto denota un grupo que contiene la fracción $C=O$ (y no es un ácido carboxílico, éster o amida). Entre los acilo preferentes se incluyen $C(O)-R^e$, en el que R^e es hidrógeno o un residuo alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, carbociclilo o heterociclilo. Entre los ejemplos de acilo se incluyen formilo, alcanilo de cadena lineal o ramificada (p. ej., C_{1-20}), tal como acetilo, propanoilo, butanoilo, 2-metilpropanoilo, pentanoilo, 2,2-dimetilpropanoilo, hexanoilo, heptanoilo, octanoilo, nonanoilo, decanoilo, undecanoilo, dodecanoilo, tridecanoilo, tetradecanoilo, pentadecanoilo, hexadecanoilo, heptadecanoilo, octadecanoilo, nonadecanoilo e icosanoilo; cicloalquilcarbonilo, tal como ciclopropilcarbonil, ciclobutilcarbonilo, ciclopentilcarbonilo y ciclohexilcarbonilo; aroilo, tal como benzoilo, toluoilo y naftoilo; aralcanilo, tal como fenilalcanilo (p. ej., fenilacetilo, fenilpropanoilo, fenilbutanoilo, fenilisobutililo, fenilpentanoilo y fenilhexanoilo) y naftilalcanilo (p. ej., naftilacetilo, naftilpropanoilo y naftilbutanoilo); aralquenoilo, tal como fenilalquenoilo (p. ej., fenilpropenoilo, fenilbutenoilo, fenilmetacrililo, fenilpentenoilo y fenilhexenoilo y naftilalquenoilo (p. ej., naftilpropenoilo, naftilbutenoilo y naftilpentenoilo); ariloxialcanilo, tal como fenoxiacetilo y fenoxipropionilo; arioltiocarbamoilo, tal como feniltiocarbamoilo; ariilgloxiloilo, tal como fenilgloxiloilo y naftilgloxiloilo; ariilsulfonilo, tal como fenilsulfonilo y naftilsulfonilo; heterociclicarbonilo; heterociclicaralcanilo, tal como tienilacetilo, tienilpropanoilo, tienilbutanoilo, tienilpentanoilo, tienilhexanoilo, tiazolilacetilo, tiadiazolilacetilo y tetrazolilacetilo, heterociclicaralquenoilo, tal como heterociclicaralquenoilo, heterociclicaralquenoilo, heterociclicaralquenoilo y heterociclicaralquenoilo y heterociclicaralquenoilo, tal como tiazolilgloxiloilo y tienilgloxiloilo. El residuo R^e puede sustituirse opcionalmente tal como se ha indicado en la presente memoria.

El término «sulfóxido», solo o en un término de compuesto, se refiere a un grupo $-S(O)R^f$ en el que R^f se selecciona de entre hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, heterociclilo, carbociclilo y aralquilo. Entre los ejemplos de R^f preferente se incluyen alquilo C_{1-20} , fenilo y bencilo.

El término «sulfonilo», solo o en un término de compuesto, se refiere a un grupo $S(O)_2-R^f$, en el que R^f se selecciona de entre hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, heterociclilo, carbociclilo y aralquilo. Entre los ejemplos de R^f preferente se incluyen alquilo C_{1-20} , fenilo y bencilo.

El término «sulfonamida», solo o en un término de compuesto, se refiere a un grupo $S(O)NR^fR^f$, en el que cada R^f se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, heterociclilo, carbociclilo y aralquilo. Entre los ejemplos de R^f preferente se incluyen alquilo C_{1-20} , fenilo y bencilo. En una realización preferente por lo menos un R^f es hidrógeno. En otra forma, ambos R^f son hidrógeno.

El término «amino» se utiliza en el presente documento en su sentido más amplio en la técnica e incluye grupos de la fórmula NR^aR^b , en la que R^a y R^b pueden seleccionarse independientemente de entre hidrógeno, alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo, carbociclilo, heteroarilo, heterociclilo, arilalquilo y acilo. R^a y R^b , junto con el nitrógeno al que están unidos, también pueden formar un sistema de anillos monocíclico o policíclico, p. ej., un anillo de 3 a 10 elementos, o sistemas de 5-6 y 9-10 elementos. Entre los ejemplos de amino se incluyen NH_2 , NH -alquilo (p. ej., alquilo C_{1-20}), NH -arilo (p. ej., NH -fenilo), NH -aralquilo (p. ej., NH -bencilo), NH -acilo (p. ej., $\text{NHC}(\text{O})$ -alquilo C_{1-20} , $\text{NHC}(\text{O})$ -fenilo), N -alquilalquilo (en el que cada fenilo, por ejemplo C_{1-20} , puede ser igual o diferente) y anillos de 5 o 6 elementos, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos iguales o diferentes (p. ej., O, N y S).

El término «amido» se utiliza en el presente documento en su sentido más amplio tal como se entiende en la técnica e incluye grupos que presentan la fórmula $\text{C}(\text{O})\text{NR}^a\text{R}^b$, en la que R^a y R^b son tal como se ha definido anteriormente. Entre los ejemplos de amido se incluyen $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ -alquilo (p. ej., alquilo C_{1-20}), $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ -arilo (p. ej., $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ -fenilo), $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ -aralquilo (p. ej., $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ -bencilo), $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ -acilo (p. ej., $\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})$ -alquilo C_{1-20} , $\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})$ -fenilo), $\text{C}(\text{O})\text{N}$ -alquilalquilo (en el que cada alquilo, por ejemplo C_{1-20} , puede ser igual o diferente) y anillos de 5 o 6 elementos, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos iguales o diferentes (p. ej., O, N y S).

El término «éster de carboxi» se utiliza en el presente documento en su sentido más amplio e incluye grupos que presentan la fórmula CO_2R^g , en la que R^g puede seleccionarse de grupos que incluyen alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo, carbociclilo, heteroarilo, heterociclilo, aralquilo y acilo. Entre los ejemplos de éster de carboxi se incluyen CO_2 -alquilo C_{1-20} , CO_2 -arilo (p. ej., CO_2 -fenilo), CO_2 -aralquilo (p. ej., CO_2 -bencilo).

El término «heteroátomo» o «hetero» tal como se utiliza en la presente memoria en su sentido más amplio se refiere a cualquier átomo aparte de un átomo de carbono que puede ser un elemento de un grupo orgánico cíclico. Entre los ejemplos particulares de heteroátomos se incluyen nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo, boro, silicio, selenio y telurio, más particularmente nitrógeno, oxígeno y azufre.

Para sustituyentes monovalentes, los términos escritos como «[grupo A][grupo B]» se refieren a grupo A cuando está unido mediante una forma divalente de grupo B. Por ejemplo, «[grupo A][alquilo]» se refiere a un grupo A particular (tal como hidroxilo, amino, etc.) cuando está unido mediante alquilo divalente, es decir, alquilenilo (p. ej., hidroxietileno se pretende que denote $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-$). De esta manera, los términos escritos como «[grupo]oxi» se refieren a un grupo particular cuando está unido mediante oxígeno, por ejemplo, los términos «alcoxi» o «alquiloxi», «alquenoxi» o «alquinoxio», «alquinoxio» o «alquinoxio», «ariloxi» y «aciloxi», respectivamente denotan grupo alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo y acilo, tal como se ha definido anteriormente en la presente memoria cuando están unidos mediante oxígeno. De manera similar, términos escritos como «[grupo]tio» se refieren a un grupo particular cuando está unido mediante azufre, por ejemplo, los términos «alquiltio», «alquiltio», «alquiltio» y «ariltio», respectivamente denotan el grupo alquilo, alquenoilo, alquinilo y arilo, tal como se han definido anteriormente en la presente memoria cuando están unidos mediante azufre.

En algunos casos, el sustituyente puede ser una cadena con carga (p. ej., en polímeros de ácido sulfónico, es decir, PAMPS). Por ejemplo, el sustituyente puede poseer un grupo con carga positiva (p. ej., fosfonio o amonio), generando de esta manera un catión de doble carga.

A continuación se describe la presente invención haciendo referencia a los ejemplos no limitativos siguientes.

Ejemplos

Composición de electrolito de trimetil-isobutil-fosfonio [TFSI]/Na[TFSI]

Como el OIPC basado en fosfonio se utilizó la bis(trifluorometilsulfonil)amida de trimetil-isobutil-fosfonio (o $\text{P}_{1114}[\text{TFSI}]$) sintetizada por Cytec Canada Inc. Se secó el OIPC al vacío a 80 °C durante tres días, utilizando hidruro sódico (NaH) para eliminar la humedad. Se comprobó que el contenido de agua no excediese de 50 ppm mediante titulación de Karl Fischer. Se obtuvo bis(trifluorometilsulfonil)amida sódica ($\text{Na}[\text{TFSI}]$, pureza: 99,998 %) de Solvioni y se utilizó sin modificación. Se prepararon varias composiciones de electrolito $\text{P}_{1114}[\text{TFSI}]/\text{Na}[\text{TFSI}]$ que contenían una concentración creciente de sodio, mediante la combinación de la cantidad adecuada de sal de sodio y OIPC. Tras obtener las mezclas homogéneas, se mantuvieron en el horno de vacío durante 5 horas y después se almacenaron las muestras en viales sellados herméticamente bajo una atmósfera de argón dentro de una caja de guantes.

EJEMPLO 1

Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

Se utilizó un instrumento Mettler Toledo DSC1. La calorimetría de barrido diferencial (CBD) utiliza el software STAReV6.10 para analizar la entalpía (de transición) y el inicio (de transición) (temperatura), así como la temperatura máxima de cualesquiera transiciones de fase (transiciones sólido-sólido, sólido-líquido y líquido-sólido). El instrumento presentaba dos recipientes de aluminio, uno de los cuales era para muestras, que contenía 3 a 5 mg de muestra, y el

otro era un recipiente vacío, utilizado como referencia. Ambos recipientes se mantuvieron dentro de un soporte al que estaba conectado un calentador y un enfriador. Todas las muestras se prepararon dentro de la caja de guantes debido a la sensibilidad a la humedad de las muestras.

El instrumento se calibró utilizando un patrón de ciclohexano y un patrón de iridio. Se aplicó una tasa de barrido de 2 °C/min para cambiar la temperatura de -60 °C a 70 °C para algunas composiciones y hasta 250 °C para otras composiciones de muestra. Se aplicaron tres escaneos de temperatura: para una composición (20 % molar de Na[TFSI]), el primer barrido fue diferente a los barridos siguientes debido a la historia térmica y, de esta manera, se informa del segundo y tercer barridos (se muestran los datos reproducibles). Por consistencia, se informa el segundo barrido de todas las muestras.

Datos de CBD para la composición de electrolito P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI]

La adición de Na[TFSI] al OIPC puro redujo el punto de fusión del sistema mixto en comparación con los materiales puros. El diagrama de fases correspondiente para el sistema binario P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI], extraído de análisis cuidadosos de datos de CBD, así como la monitorización del punto de fusión visual de algunas composiciones, se presentan en la figura 2.

El diagrama de fases presenta tres características principales: (1) la presencia de una fase cristalina de sales mixtas a 20 % molar de Na[TFSI] con una estequiometría de 4/1(P_{11114} [TFSI]/ Na[TFSI]), C en el diagrama de fases, (2) la presencia de una transición eutéctica a 35 °C con composición eutéctica 5 % molar en la que la composición de electrolito experimenta una transición $L \rightarrow (A + C)$ (siendo A una fase rica en OIPC y siendo C el compuesto intermedio) y (3) la presencia de una fusión incongruente de dicha nueva fase cristalina a 45 °C, que es el resultado de una reacción peritética ($(L + B') \rightarrow C$ en la que B' es la fase rica en sal de sodio). Bajo la transición eutéctica se forma dos fases sólidas diferenciadas, una de las cuales pertenece a la fase rica en OIPC y la otra es el compuesto intermedio C.

La Tabla 1 enumera las temperaturas de transición (± 1 °C) y los cambios de entalpía (margen de error: ± 10 %) del OIPC basado en fosfonio puro y las composiciones de electrolito que contienen hasta 50 % molar de sodio.

Tabla 1: temperatura de transición de fases y cambio de entalpía correspondiente de la composición de electrolito P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI]

Sodio (% molar)	T_e (°C)	ΔH (J/g)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
0	-	-	40	41,31
5	37	37	-	-
10	37	27	40	3
15	37	18,45	43	22
18	36	5	45	35
20	36	10	46	27
25	37	15	45	52
30	36	7	45	38
35	36	5	45	21
40	37	8	45	18
50	32	4	41	16

El diagrama de fases de la figura 2 y los datos en la Tabla 1 permiten apreciar que para todas las concentraciones de sodio, la temperatura de fusión de la composición de electrolito es de por lo menos 40 °C. De esta manera, para todas las concentraciones de sodio, la composición de electrolito P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI] se presenta como un sólido hasta por lo menos 25 °C.

EJEMPLO 2

Microscopía de barrido electrónico (SEM).

Se llevó a cabo SEM utilizando un SEM de mesa JCM-5000 Neoscope (Jeol Ltd.). Se aplicaron muestras de polvos sobre la cinta de carbono dentro de la caja de guantes y se transfirieron al interior del contenedor. Para reducir la exposición de las muestras al aire, se enjuagaron con gas N_2 durante la transferencia a la cámara de vacío. Se utilizó un voltaje de aceleración de keV al adquirir las imágenes.

Se obtuvieron imágenes de SEM de diversas composiciones de $(1-x) P_{11114}$ [TFSI]- (x) Na[TFSI]. La imagen de SEM de OIPC puro (figura 3(a)) muestra claramente las propiedades plásticas de este material, en el que se observan planos de deslizamiento tal como se observó en ejemplos anteriores de OIPC. En la composición eutéctica (concentración de sodio de 5 % molar, figura 3(b)) se observaron dos fases diferentes, una de las cuales pertenece al OIPC puro (o solución sólida rica en OIPC) y una segunda fase que probablemente es la fase de compuesto intermedio. A una

concentración de sodio de 20 % molar (figura 3(c)), se obtuvo una fase enriquecida en compuesto que era consistente con los registros de CBD. A una concentración de sodio de 25 % molar (figura 3(d)), se observaron dos fases claras que se atribuyen a la fase enriquecida en sodio y la fase de compuesto.

- 5 A partir de las imágenes de SEM, la fracción en volumen de la fase B se incrementa a concentraciones superiores a 25 % molar de contenido de sodio (figura 3(e)-(g)). Ello es confirmación de que se forma una segunda fase rica en sodio al incrementar la sal sódica.

EJEMPLO 3

Difracción de rayos X (XRD).

Se utilizó la difracción de rayos X de los polvos en sincrotrón (SXR, por sus siglas en inglés) para identificar la estructura cristalográfica de P_{11114} [TFSI] puro y varias composiciones de electrolito P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI]. Las muestras de polvos se cargaron en capilares de vidrio de 300 mm bajo una atmósfera de argón dentro de la caja de guantes y el extremo abierto de los capilares se selló a la llama. Se llevaron a cabo las mediciones a tres temperaturas para cada muestra. Las variaciones de temperaturas se aplicaron a una tasa de barrido de 2 °C/min y las muestras se mantuvieron durante un tiempo isotérmico de 5 minutos a la temperatura diana antes de la adquisición.

Datos de XRD de composiciones de electrolito P_{11114} [TFSI]/Na[TFSI]

Se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X para cristal plástico P_{11114} [TFSI] puro a las temperaturas de 293, 298 y 100 °; y composiciones de electrolito que contenían 20, 25 y 50 % molar de Na[TFSI] a temperaturas correspondientes a antes de la transición de fase sólido-sólido y antes y después de la transición peritética identificada en el diagrama de fases, anteriormente. Los patrones de difracción de OIPC puro cambian antes y después de la transición de fase sólido-sólido a -60 °C (no mostrados). Específicamente, se observaron desplazamientos de pico hacia ángulos más bajo a temperaturas de ensayo incrementadas. Lo anterior es indicativo de cambios en la estructura cristalina para el material puro con la transformación de fase II a fase I, observada a partir de los registros de CBD. La SXR confirmó que los desplazamientos pico estaban relacionados con la creación de desorden orientacional y/o rotacional en el OIPC. Los patrones de difracción de los sistemas binarios son más complejos que para el OIPC puro (figura 4).

La SXR de las composiciones de electrolito se caracteriza por el desplazamiento de picos a ángulos menores y la desaparición de determinados picos al pasar a través de transiciones de fase sólido-sólido observadas en el CBD. El número decreciente de reflexiones es bastante evidente para las composiciones a 25 % y 50 % molar sobre la transición peritética. Lo anterior es indicativo de que, en la transición peritética, una fracción de la composición se licúa para formar una fase líquida que habita la composición de electrolito, tal como se espera del diagrama de fases.

Los patrones de difracción mostrados en la figura 4 comparan los picos de difracción del OIPC puro con los de composiciones de electrolito que contienen 20 % y 50 % molar de sodio (a 293 °C) y 25 % molar (a 298 °K). El registro de XRD de la composición a 20 % molar de sodio difiere de la del OIPC puro. Específicamente, se observaron numerosas reflexiones adicionales en el difractograma medido para la composición a 20 % molar de sodio. Dichos picos adicionales tampoco son completamente coincidentes con el Na[TFSI] puro (no mostrado). Estos resultados confirman la presencia de una nueva se en la composición a 20 % molar de sodio, que es nuevamente consistente con el diagrama de fases binario de la figura 2. En el caso de las composiciones a 25 % y 50 % molar de sodio, los gráficos de difracción muestran una distribución similar de picos que presentan la misma intensidad relativa, aunque ligeramente desplazados en ángulo. Además, solo los picos principales que aparecen en los gráficos de las composiciones con 25 % y 50 % molar de sodio aparentemente se presentan en el gráfico de la composición de sodio 20 % molar, aunque en ángulos desplazados. Lo anterior es indicativo de que las composiciones con 25 % y 50 % molar de sodio contienen ambas fases, la de 20 % molar (y) y la enriquecida en sal sódica.

EJEMPLO 4

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

La conductividad iónica de las composiciones de electrolito OIPC puro y de OIPC/Na se midieron mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por su siglas en inglés).

EIS es la respuesta de una celda electroquímica, medida como una corriente alterna, a un potencial aplicado de CA sinusoidal. La EIS mide la impedancia de la celda en un abanico de frecuencias. Los datos adquiridos mediante esta técnica se expresan gráficamente en un gráfico de Bode o un gráfico de Nyquist. Un gráfico de Nyquist presenta la parte imaginaria de la impedancia frente a la parte real y permite observar si hay múltiples procedimientos en la muestra. Se determinó la resistencia de la muestra a partir del punto de contacto de la impedancia con el eje x (parte real de la impedancia, donde el componente imaginario es nulo) de un gráfico de Nyquist (no mostrado). A partir de dicho valor de resistencia se calculó la conductividad según la ecuación siguiente:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{A} = G^* \times \frac{1}{\sigma}$$

en la que R es la resistencia del electrolito, que se midió a partir del gráfico de Nyquist en Ω ; σ es la conductividad, en

5 S cm⁻¹ y la cantidad $\frac{l}{A}$ o G^* se denomina constante de la celda, mostrada mediante el símbolo G^* y se determina mediante medición de la resistencia de la celda que contiene una solución patrón cuya conductividad ya está definida por la ecuación:

$$G^* = R \times \sigma.$$

10 Tras medir la constante de celda y la resistencia de la solución, se calculó la conductividad de la solución mediante la ecuación siguiente:

$$\sigma = \frac{G^*}{R}$$

15 Se llevaron a cabo mediciones de EIS utilizando una celda sumergible que consistía en dos alambres de platino recubiertos de vidrio y sumergidos en las muestras en el estado líquido. Todo el procedimiento de preparación de cada muestra para las mediciones de celda de inmersión se llevó a cabo dentro de la caja de guantes y la medición de la conductividad se llevó a cabo tras el sellado de la celda de inmersión bajo una atmósfera de argón.

20 Antes de medir la conductividad, se obtuvo la constante de la celda (G^*) mediante calibración de la celda con solución de KCl 0,01 M a 25 °C. Se midió la conductividad iónica utilizando un analizador Biologic MTZ-35. Se recogieron los datos en un intervalo de frecuencias de 10 MHz a 1 Hz con una amplitud de voltaje de 0,1 V y en un intervalo de temperaturas de -20 °C a 70 °C a intervalos de 10 °C. Antes de realizar las mediciones de impedancia, las muestras se mantuvieron a cada temperatura durante 20 minutos para estabilizarlas a cada temperatura objetivo. La celda de inmersión se introdujo en un bloque de latón calefactado que estaba conectado a un controlador de temperatura

25 Eurotherm 2204 para controlar las temperaturas. Se consiguió reducir la temperatura a una inferior a la ambiente mediante la utilización de N₂ líquido o gránulos de hielo seco.

Conductividad iónica de composición de electrolito P₁₁₁₁₄[TFSI]/Na[TFSI]

30 La conductividad iónica dependiente de la temperatura del P₁₁₁₁₄[TFSI] puro y sus mezclas con Na[TFSI] se presentan en la figura 5 para composiciones de electrolito que contienen 0, 5, 20, 25, 50 y 75 % molar de sodio.

35 Se observó que la conductividad se incrementaba constantemente a mayor temperatura. En el caso de OIPC puro, la conductividad se incrementaba gradualmente desde 10^{-8.5} S/cm a 15 °C hasta 10^{-4.8} S/cm a 40 °C. Tras el punto de fusión a 40 °C, la conductividad se incrementa rápidamente, alcanzando 10^{-2.3} S/cm. Con la adición de 5 % molar de Na[TFSI] al OIPC P₁₁₁₁₄[TFSI] puro, la conductividad se incrementa en todo el intervalo de temperaturas, con un incremento rápido a 36 °C, que lo más probablemente se debe a la transición eutéctica, que resulta en la formación de una fase líquida fraccional que habita la composición de electrolito.

40 También se observó un incremento rápido similar de conductividad a 36 °C para las otras composiciones de electrolito (20, 25 y 50 % molar de sodio). Sin embargo, según el diagrama de fases, estas no experimentan una transición eutéctica. Por el contrario, dicha elevación de conductividad sigue la transición de fase sólido-sólido que se observó en los registros de CBD y se indica en el diagrama de fases. Además, se observó un incremento de dos etapas de la conductividad en las composiciones que contenían 20, 25 y 50 % molar de sodio. La primera etapa de conductividad se atribuye a la transición de fase sólido-sólido, tal como se ha comentado anteriormente, y la segunda (45 °C) está relacionada con la transición peritética. Las composiciones de electrolito con 25 % y 50 % molar de sodio muestran una conductividad iónica más alta a temperaturas inferiores a 36 °C (inferiores a la temperatura eutéctica y de transición de fases sólido-sólido) en comparación con el OIPC puro y composiciones con 5 % y 20 % molar de sodio (se obtiene una conductividad iónica aproximadamente 3 órdenes de magnitud más alta a 30 °C que con OIPC puro).

50 La composición de electrolito con 50 % molar de sodio muestra una conductividad más baja a temperaturas más allá del punto peritético que la composición con 25 % molar de sodio. Lo anterior se debe a que a estas temperaturas la composición con 50 % molar de sodio es mayoritariamente sólida en comparación con la composición con 25 % molar de sodio, que está habitada por una fase líquida según el diagrama de fases. Lo anterior nuevamente apoya que la formación de una fracción de fase líquida que habita la composición de electrolito resulta beneficiosa para el transporte de cargas, resultando en composiciones de electrolito con conductividad iónica mejorada.

55 Los gráficos a)-c) en la figura 6 muestran el registro de CBD de las composiciones correspondientes, [P₁₁₁₁₄][TFSI], 25 % molar (figura 6(a)), 50 % molar (figura 6(b)) y [P₁₄₄₄][FSI] y 90 % molar de sodio (figura 6(c)). La correlación de los datos de conductividad (mostrados en la figura 5) con el análisis térmico en las figuras 6(a) y 6(b) destaca la dependencia de la conductividad de estas mezclas respecto del comportamiento de fase térmica.

La figura 6(c) en particular muestra datos obtenidos 2 semanas después de la síntesis del electrolito y confirma la estabilidad de la composición de electrolito con una concentración alta de sodio, de 90 % molar.

5 EJEMPLO 5

Voltametría cíclica (VC)

Se llevó a cabo voltametría cíclica (VC) para investigar la capacidad de la composición de electrolito $P_{11114}[TFSI]/Na[TFSI]$ para sostener el ciclado electroquímico del ion diano (en este caso, $Na^+ + 1e^- \rightarrow Na$). Se utilizó la VC para someter a ensayo el comportamiento redox de la composición de electrolito con 25 % molar de sodio, observando que esta composición muestra la conductividad más alta en el estado sólido.

Se utilizó un potenciostato SP-200 BioLogic y todo el procedimiento, incluyendo la preparación de la celda y las mediciones electroquímicas, se llevó a cabo en una caja de guantes llena de argón. Se utilizó una configuración de celda de tres electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia) para medir los voltamogramas cíclicos. Se utilizó un electrodo de Cu de 3 mm de diámetro como un electrodo de trabajo y Pt como contraelectrodo y electrodo de referencia. Se utilizó una tasa de barrido de 10 mV/s. Antes de cada experimento, se pulió la superficie del electrodo de trabajo con polvos de alúmina de 0,5 mm sobre un paño de pulido y se enjuagaron en agua destilada y etanol antes de secar en el horno a 70 °C durante una hora. Tanto el electrodo de referencia como el contraelectrodo se enjuagaron con agua destilada y etanol y posteriormente se secaron en un horno a 70 °C durante una hora.

Datos de VC de composiciones de electrolito $P_{11114}[TFSI]/Na[TFSI]$

Los voltamogramas cíclicos que muestra la deposición de sodio y redisolución del sodio para la composición de electrolito con 25 % molar de sodio a 50 °C se muestran en la figura 7. El rápido incremento de la corriente catódica a -3,2 V vs Pt corresponde al depósito del sodio, mientras que los picos anódicos en el barrido inverso son característicos de la disolución del metal sodio.

La Tabla 2 detalla la eficiencia coulombica del sodio calculada para múltiples ciclos de ensayo. Los datos muestran que con un número creciente de ciclos, las eficiencias coulombicas se incrementaron de 30 % a 63 % tras el primer ciclo hasta el segundo ciclo. Este comportamiento puede estar relacionado con la formación de película sólida de interfaz de electrolito (SEI, por sus siglas en inglés) sobre el electrodo que normalmente se forma durante el primer ciclo (carga).

Tabla 2: la eficiencia coulombica del sodio de algunos ciclos se calculó a partir de la integración de los picos de reducción (Q_{red}) y de oxidación (Q_{ox})

Número de ciclos	Eficiencia (%) (Q_{ox} / Q_{red}) $\times 100$
1º ciclo	30
2º ciclo	63
3º ciclo	72
4º ciclo	69
5º ciclo	65

Los datos muestran que las reacciones de reducción y oxidación del Na son reversibles en estos electrolitos, lo que es una característica muy importante si este electrolito está destinado a ser usado en un dispositivo de Na.

EJEMPLO 6

Los datos obtenidos de una celda de sodio simétrica (electrodos de sodio) utilizando composiciones de electrolito $P_{11114}[TFSI]/Na[TFSI]$ con 25 % molar y 50 % molar de sodio se muestran en la figura 8.

El gráfico en la figura 8(a) muestra el ciclado de la corriente dependiente del tiempo de la celda de sodio simétrica utilizando una composición de electrolito $P_{11114}[TFSI]/Na[TFSI]$ con 25 % molar a 25 °C. Las densidades de corriente de carga/descarga se variaron de 1,77 $\mu A/cm^2$ a 177,2 $\mu A/cm^2$ con una duración de paso de 7 minutos. Se llevó a cabo el ciclado a 25 °C. El gráfico en la figura 8(b) muestra un ciclado de la corriente dependiente del tiempo de la misma celda de sodio simétrica medida a 50 °C.

El gráfico en la figura 8(c) muestra el ciclado de corriente dependiente del tiempo de la celda de sodio simétrica utilizando una composición de electrolito $P_{11114}[TFSI]/Na[TFSI]$ con 50 % molar de sodio. Las densidades de corriente de carga/descarga se variaron de 10 $\mu A/cm^2$ a 1.000 $\mu A/cm^2$ con una etapa de tiempo ajustada para mover una cantidad fija de carga a cada densidad de corriente (0,004 mAh). El ciclado se llevó a cabo a 25 °C.

EJEMPLO 7

Los datos obtenidos de una celda híbrida (sodio como electrodo negativo y condensador de carbono como electrodo positivo) utilizando composiciones de electrolito $P_{111i4}[TFSI]/Na[TFSI]$ con 50 % molar y operando a 25 °C se muestran en la figura 9.

El gráfico en la figura 9(a, b) se refiere a los datos de ciclado de corriente medidos para la celda híbrida al aplicar una densidad de corriente de carga/descarga de 30 $\mu A/cm^2$ (17 mA/g) en una ventana de voltaje de 2 a 4 V.

El gráfico en la figura 9(c, d) se refiere a datos de ciclado medidos para la celda híbrida al aplicar una densidad de corriente de carga/descarga de 30 $\mu A/cm^2$ (17 mA/g) en una ventana de voltaje de 3 a 5 V.

EJEMPLO 8

Los datos obtenidos de una celda híbrida (sodio como electrodo negativo y condensador de carbono como electrodo positivo) utilizando una composición de electrolito $P_{111i4}[TFSI]/Na[TFSI]$ con 50 % molar y operando a 50 °C se muestran en la figura 10.

Los gráficos en la figura 10(a, b) se refieren a datos de ciclado medidos para la celda al variar la densidad de corriente de carga/descarga de 75 $\mu A/cm^2$ a 375 $\mu A/cm^2$ (40 mA/g a 200 mA/g) en una ventana de voltaje de 2 a 4 V.

Los gráficos en la figura 10(c, d) se refieren a datos de ciclado medidos para la celda utilizando una densidad de corriente de carga/descarga de 380 $\mu A/cm^2$ (200 mA/g) en una ventana de voltaje de 2 a 4 V durante 100 ciclos sucesivos.

EJEMPLO 9

Los datos obtenidos de una celda híbrida de sodio/condensador de carbono (sodio como electrodo negativo y condensador de carbono como electrodo positivo) utilizando una composición de electrolito $P_{111i4}[TFSI]/Na[TFSI]$ con 75 % molar y operando a 50 °C se muestran en la figura 11.

Los gráficos en la figura 11(a) se refieren a datos de ciclado de corriente medidos para la celda al variar la densidad de corriente de carga/descarga de 75 $\mu A/cm^2$ a 375 $\mu A/cm^2$ (40 mA/g a 200 mA/g) en una ventana de voltaje de 2 a 4 V. Los datos se refieren a una medición de ciclado realizada a 50 °C.

El gráfico en la figura 11(b) se refiere a los datos de ciclado de corriente medidos para la celda híbrida al aplicar una densidad de corriente de carga/descarga de 75 $\mu A/cm^2$ (40 mA/g) en una ventana de voltaje de 2 a 4 V. Los datos se refieren a una medición de ciclado realizada a 50 °C.

EJEMPLO 10

Celda electroquímica de sodio utilizando una composición de electrolito $P_{1i444}FSI/Na[FSI]$

Se sintetizó bis(fluorosulfonil)imida de triisobutil(metil)fosfonio ($P_{1i444}FSI$, 50 ppm) mediante un intercambio aniónico entre tosilato de triisobutil(metil)fosfonio (Io-li-tec, >95 %) y bis(fluorosulfonil)imida de potasio (Suzhou Fluolyte., 99,9 %). Se utilizó una alícuota de 120 μl de electrolito (a más de la temperatura de fusión) en cada celda, con una concentración de 45 % molar y 90 % molar de $Na[FSI]$ dentro de la $P_{1i444}[FSI]$. El IL puro y los electrolitos se secaron al vacío a 60 °C durante 72 h. Se prepararon láminas de sodio (radio de 4,5 mm) a partir de barras de Na (Merck Millipore, bajo aceite de parafina) que se prensaron y pulieron bajo hexano (RCI Leabchem, 99 %, 6 ppm) utilizando un cepillo de nilón. Se secó el hexano mediante reflujo utilizando hidruro cálcico (Aldrich, dispersión al 60 % en aceite mineral) durante la noche; después, se destiló y se mantuvo sobre tamices moleculares en la caja de guantes, eliminando la humedad incorporada. Se incluyó un separador de polietileno (*gratis*, Lydall, 7P03A) o fibra de vidrio para evitar cortocircuitos.

La temperatura de fusión de las composiciones de electrolito $P_{1i444}[FSI]/Na[FSI]$ que presentaban una concentración de sodio de 45 % molar y 90 % molar es de 90 °C y 120 °C, respectivamente. De esta manera, las composiciones de electrolito $P_{1i444}FSI/Na[FSI]$ se presentaron como un sólido bajo todas las condiciones de ensayo descritas en la presente memoria para celdas utilizando $P_{1i444}[FSI]/Na[FSI]$.

Ensayos de ánodo

Se llevó a cabo el ciclado de redisolución/deposición a 50 °C. El ciclado se llevó a cabo utilizando un probador de baterías (Neware) o un potencióstato SP200 (Biologic) que incluía un analizador de respuesta de frecuencias para espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Se midió EIS mediante aplicación de una corriente alternante de 10 mV con un intervalo de frecuencias de 1 MHz a 10 MHz. Todos los experimentos de ciclado incluían celdas por duplicado para la reproducibilidad.

Los datos mostrados para el ciclado de celdas simétricas de sodio de una celda utilizando una composición de electrolito $P_{1444}[FSI]/Na[FSI]$ con 90 % molar se muestran en las figuras 12 a 16.

5 La figura 12 muestra el ciclado de la celda a diversas densidades de corriente comprendidas entre 0,1 y 1 mA/cm² a 25 °C (pasos de polarización de 10 min o dentro del límite de ± 5 V del instrumento).

La figura 13 muestra la misma celda siendo ciclada durante un periodo de 50 horas a 25 °C a una densidad de corriente de 0,01 mA/cm² para duraciones de etapa de polarización de 1 hora.

10 Las figuras 14, 15 y 16 muestran los datos medidos utilizando la celda a temperatura más alta (50 °C).

La figura 14 muestra el ciclado del sistema con 90 % molar a 50 °C a densidades de corriente comprendidas entre 0,1 y 1 mA/cm² a (pasos de polarización de 10 min o dentro del límite de ± 5 V del instrumento).

15 La figura 15 muestra la misma celda siendo ciclada durante un periodo de 50 horas a 50 °C a una densidad de corriente de 0,01 mA/cm² para duraciones de etapa de polarización de 1 hora.

20 La figura 17 muestra datos de deposición y redisolución de metal sodio sobre una celda simétrica de sodio (electrodos de sodio) utilizando una composición de electrolito $P_{1444}[FSI]/Na[FSI]$ con una concentración de sodio de 45 % molar y que comprendía un separador de polietileno. Los datos se obtuvieron a 0,5 mA/cm² para una polarización de 1 h durante 12 ciclos.

25 La figura 18 muestra los valores de capacidad de descarga medidos en una celda de ion sodio utilizando NaFePO₄ como electrodo positivo (cátodo), sodio como material de ánodo y una composición de electrodo $P_{1444}[FSI]/Na[FSI]$ con una concentración de sodio de 45 % molar. Los datos se refieren a una polarización de 1,75-4,0 V a tasas de barrido de corriente C/10, C/5, C/2, C/1 (50 dC).

EJEMPLO 11

30 Se sintetizó $P_{1444}FSI$ de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito (Ejemplo 10). Se secaron separados de fibra de vidrio microporosos (tamaño de poro de 1,6 μ m y 260 μ m de grosor) dentro de un horno de vacío a 100 °C durante la noche y después se saturaron con electrolito fundido. Se perforaron electrodos de disco de Na (9 mm de diámetro) de metal de Na (Sigma) que había sido almacenado bajo aceite de parafina (Merck Millipore), se enrollaron y después se limpiaron mecánicamente en hexano utilizando un cepillo. Se prepararon pilas de moneda CR2032 Na/Na simétricas mediante ensamblado de los discos de Na y separador saturado en un crimpador de pilas de moneda Hohsen utilizando un espaciador de 0,5 mm y un muelle de 1,4 mm. Todo el procedimiento de ensamblaje de pila se llevó a cabo dentro de una caja de guantes llena de argón. Las pilas se almacenaron a 50 °C durante 24 horas antes de ciclarlas en un multipotenciostato VMP3/Z (Bio-Logic) y los datos se recogieron utilizando software EC-lab versión 10.38.

45 Las composiciones de electrolito $P_{1444}[FSI]/Na[PF_6]$ se presentaron como sólido hasta 25 °C a todas las concentraciones de sólido. Específicamente, a cualquier concentración de sodio dada, la temperatura de fusión de las composiciones de electrolito $P_{1444}[FSI]/Na[PF_6]$ era superior a 40 °C. En particular, la temperatura de fusión de la composición de electrolito $P_{1444}[FSI]/Na[PF_6]$ descrita en el presente ejemplo (es decir, que presentaba una concentración de sodio de 20 % molar) era de 47 °C. De acuerdo con lo anterior, la composición de electrolito $P_{1444}[FSI]/Na[PF_6]$ descrita en el presente ejemplo se presentaba como un sólido bajo todas las condiciones de ensayo.

50 La figura 19 muestra el ciclado galvanostático a 23 °C de una celda simétrica de sodio (electrodos de sodio) utilizando una composición de electrolito $P_{1444}FSI/Na[PF_6]$ con una concentración de sodio de 20 % molar. Los datos se midieron utilizando una densidad de corriente de 0,1 mA/cm², a intervalos de 10 y 30 minutos.

EJEMPLO 12

55 Se disolvió tosilato de triisobutilmetilfosfonio ($[P_{1444}]$ tosilato) (11,7 g, 30 mmoles) en 50 ml de agua destilada y se añadió bis(trifluorometanosulfonil)amida de litio (LiTFSI) (9,5 g, 33 mmoles) y se formaron instantáneamente unos precipitados blancos. La solución se sometió a agitación a temperatura ambiente durante dos horas. Se disolvió el producto en 100 ml de CHCl₃, seguido de lavado con agua destilada varias veces (7x50 ml). Se eliminó el solvente orgánico al vacío, obteniendo un sólido blanco de bis(trifluorometanosulfonil)amida de triisobutilmetilfosfonio. El sólido blanco se secó a 60 °C durante 72 horas. Rendimiento (14 g, 94 %).

65 La temperatura de fusión de las composiciones de electrolito $P_{1444}[TFSI]/Na[TFSI]$ era superior a 40 °C para todas las concentraciones de sodio. En particular, la temperatura de fusión de una composición de electrodo $P_{1444}[TFSI]/Na[TFSI]$ descrita en el presente ejemplo (es decir, que presenta una concentración de sodio de 50 %

molar) es de 175 °C. De acuerdo con ello, la composición de electrolito $P_{1i444}[TFSI]/Na[TFSI]$ descrita en el presente ejemplo se presenta como sólido bajo todas las condiciones de ensayo.

- 5 La figura 20 muestra los datos de ciclado galvanostático referidos a una celda simétrica de sodio utilizando una composición de electrolito $P_{1i444}[TFSI]/Na[TFSI]$ con una concentración de sodio de 50 % molar, ciclado a $0,05 \text{ mAcm}^{-2}$ durante 30 min a 50 °C.

REIVINDICACIONES

1. Composición de electrolito de ion sodio para la utilización en una celda electroquímica, comprendiendo la composición de electrolito una mezcla de una sal de fosfonio y una sal de sodio, en la que la composición de electrolito se presenta como un sólido hasta por lo menos 25 °C y sodio está presente a una concentración de por lo menos 10 % molar respecto a los moles totales de sal de fosfonio y sal de sodio combinados.
2. Composición de electrolito según la reivindicación 1, en la que la composición de electrolito es sólida en toda la composición.
3. Composición de electrolito según la reivindicación 1 o 2, en la que la sal de fosfonio es un cristal plástico iónico orgánico basado en fosfonio (OIPC) seleccionado preferentemente de uno o más de bis(fluorosulfonil)amida de dietil(metil)(isobutil)fosfonio, tetrafluoroborato de dietil(metil)(isobutil)fosfonio, hexafluorofosfato de dietil(metil)(isobutil)fosfonio, bis(fluorosulfonil)amida de metil(trietil)fosfonio, bis(trifluorometilsulfonil)amida de metil(trietil)fosfonio, hexafluorofosfato de triisobutil(metil)fosfonio, bis(fluorosulfonil)amida de triisobutil(metil)fosfonio, tetrafluoroborato de triisobutil(metil)fosfonio, tiocianato de triisobutil(metil)fosfonio, bis(fluorosulfonil)imida de trietil(metil)fosfonio, bis(trifluorometanosulfonil)amida de tri(isobutil)fosfonio, metanosulfonato de tri(isobutil)fosfonio, trifluorometanosulfonato de tri(isobutil)fosfonio y nitrato de tri(isobutil)fosfonio.
4. Composición de electrolito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la sal de sodio se selecciona de una o más de entre bis(trifluorometano)sulfonimida de sodio ($\text{Na}[\text{TFSI}]$), (bis(fluorosulfonil)imida de sodio ($\text{Na}[\text{FSI}]$), triflato de sodio (NaOTf), perclorato de sodio (NaClO_4), tetrafluoroborato de sodio (NaBF_4) y hexafluorofosfato de sodio (NaPF_6).
5. Composición de electrolito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición de electrolito presenta una conductividad iónica de por lo menos 10^{-9} S/cm cuando se encuentra en fase subfusión.
6. Celda electroquímica de sodio que comprende un electrodo negativo y una composición de electrolito de ion sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Celda según la reivindicación 6, en la que la celda soporta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ preferentemente de por lo menos $1.000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.
8. Celda según la reivindicación 6 o 7, en la que la celda soporta una densidad de corriente en el electrodo negativo de por lo menos $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante por lo menos 10 ciclos de polarización, resultando de esta manera en una transferencia de carga de por lo menos $0,05 \text{ mAh}/\text{cm}^2$.
9. Celda según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que el electrodo negativo comprende metal sodio.
10. Celda según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en la que el electrodo negativo comprende un compuesto de sodio/carbono.
11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, que comprende además un contraelectrodo.
12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, que comprende además un electrodo positivo.
13. Celda según la reivindicación 12, en la que el electrodo positivo es un condensador.
14. Batería recargable de sodio que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y una composición de electrolito de ion sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

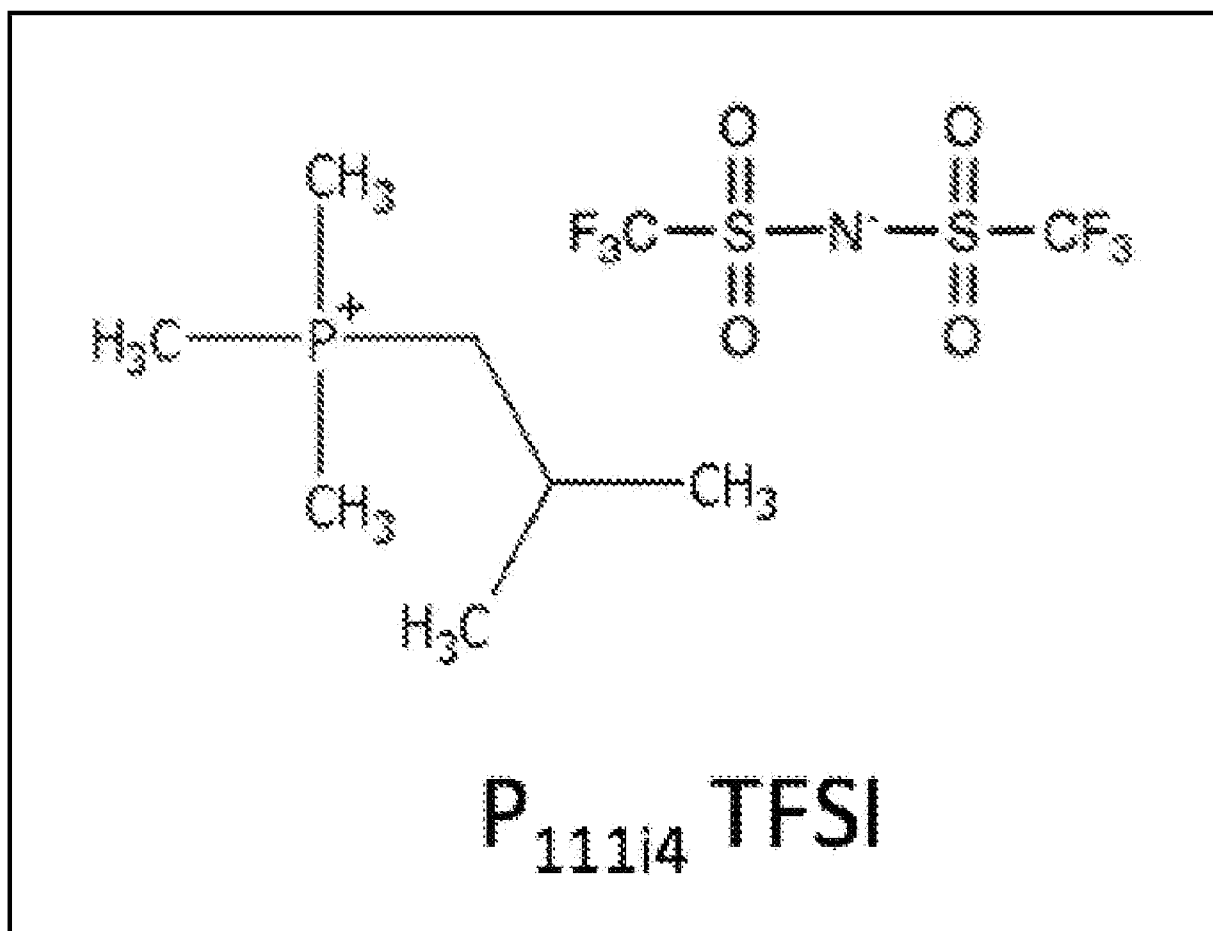


Figura 1

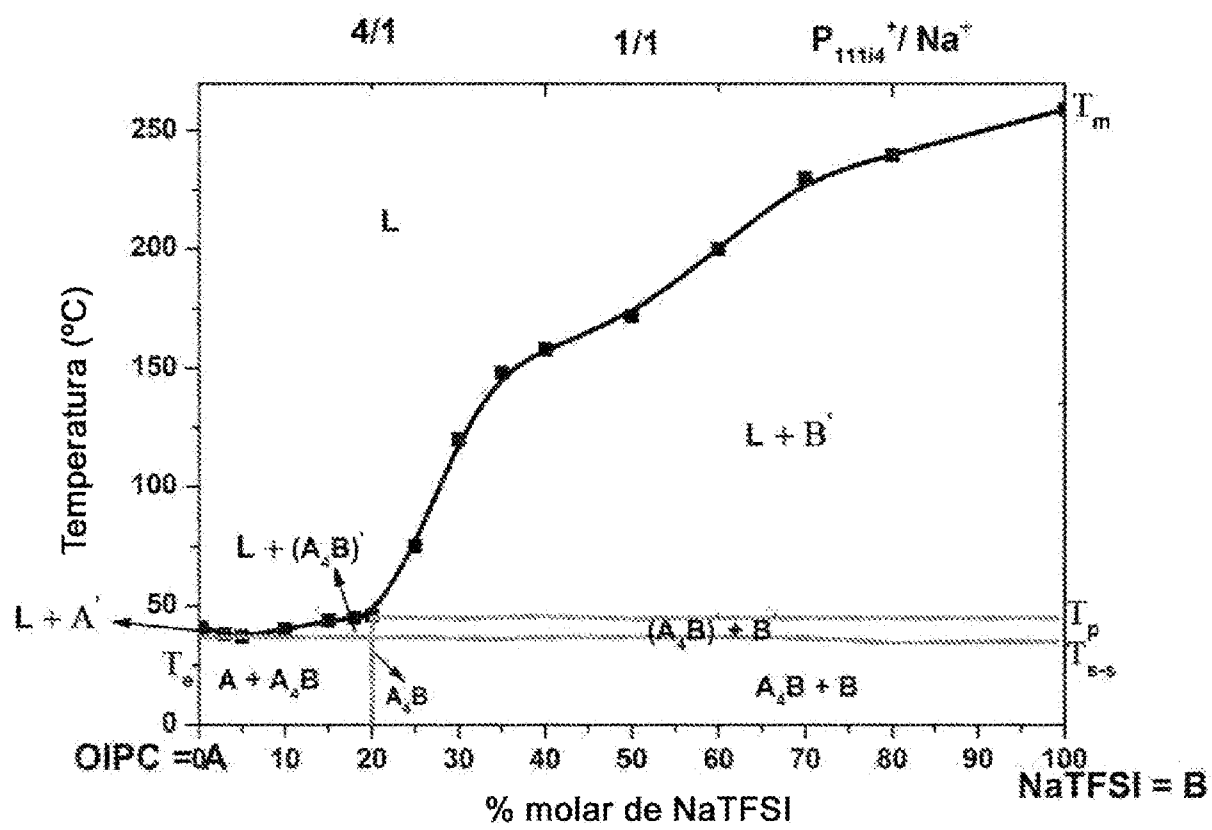


Figura 2

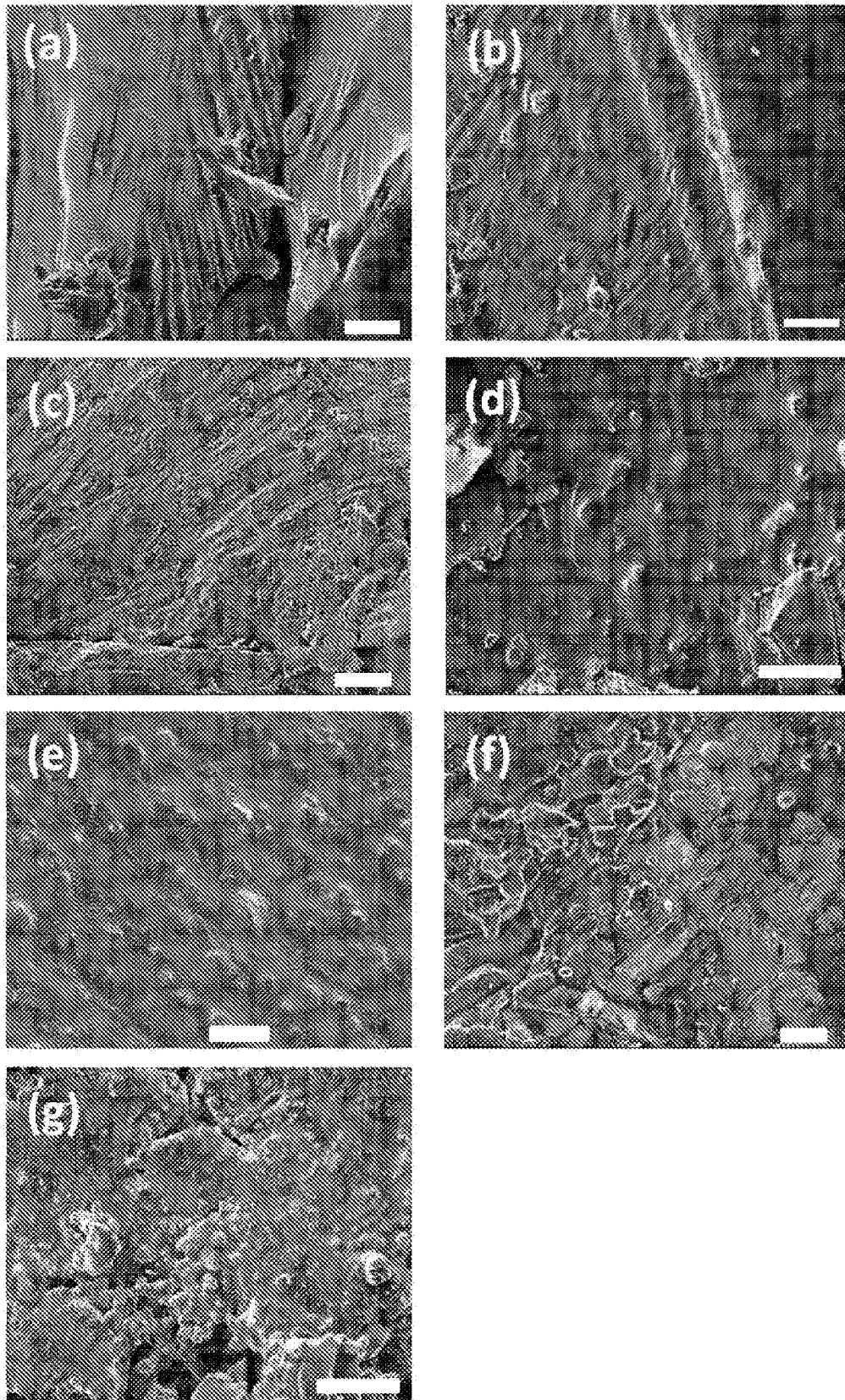


Figura 3

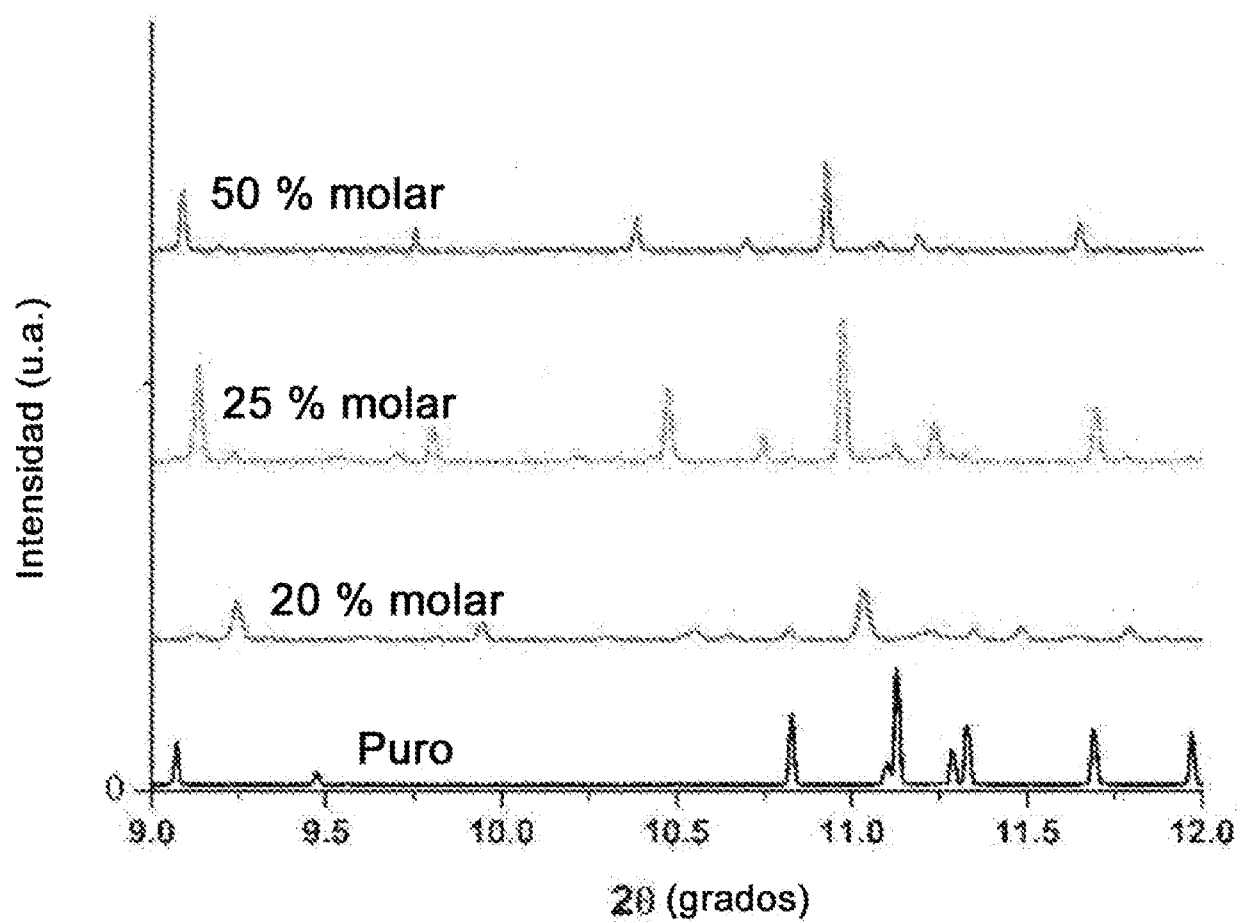


Figura 4

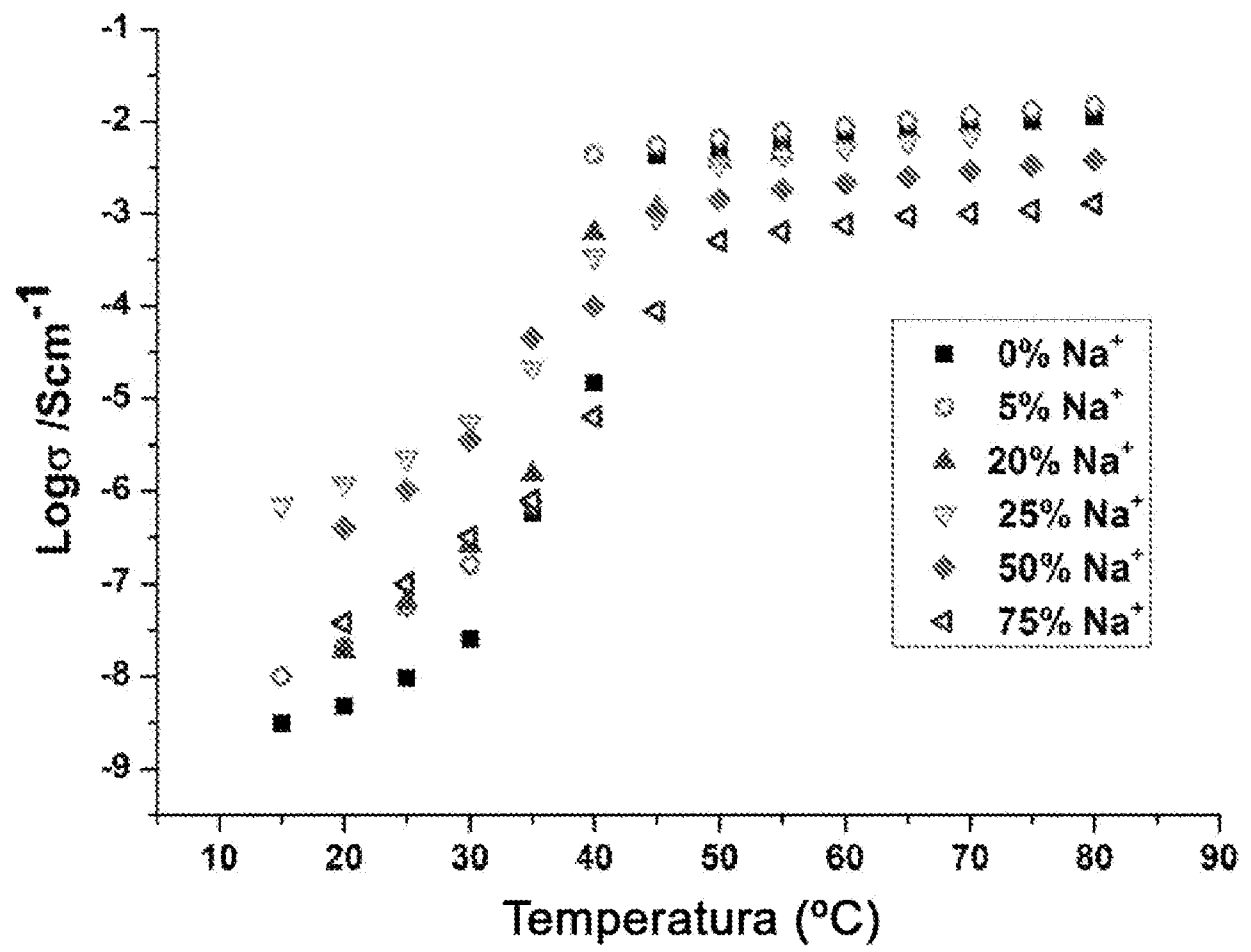


Figura 5

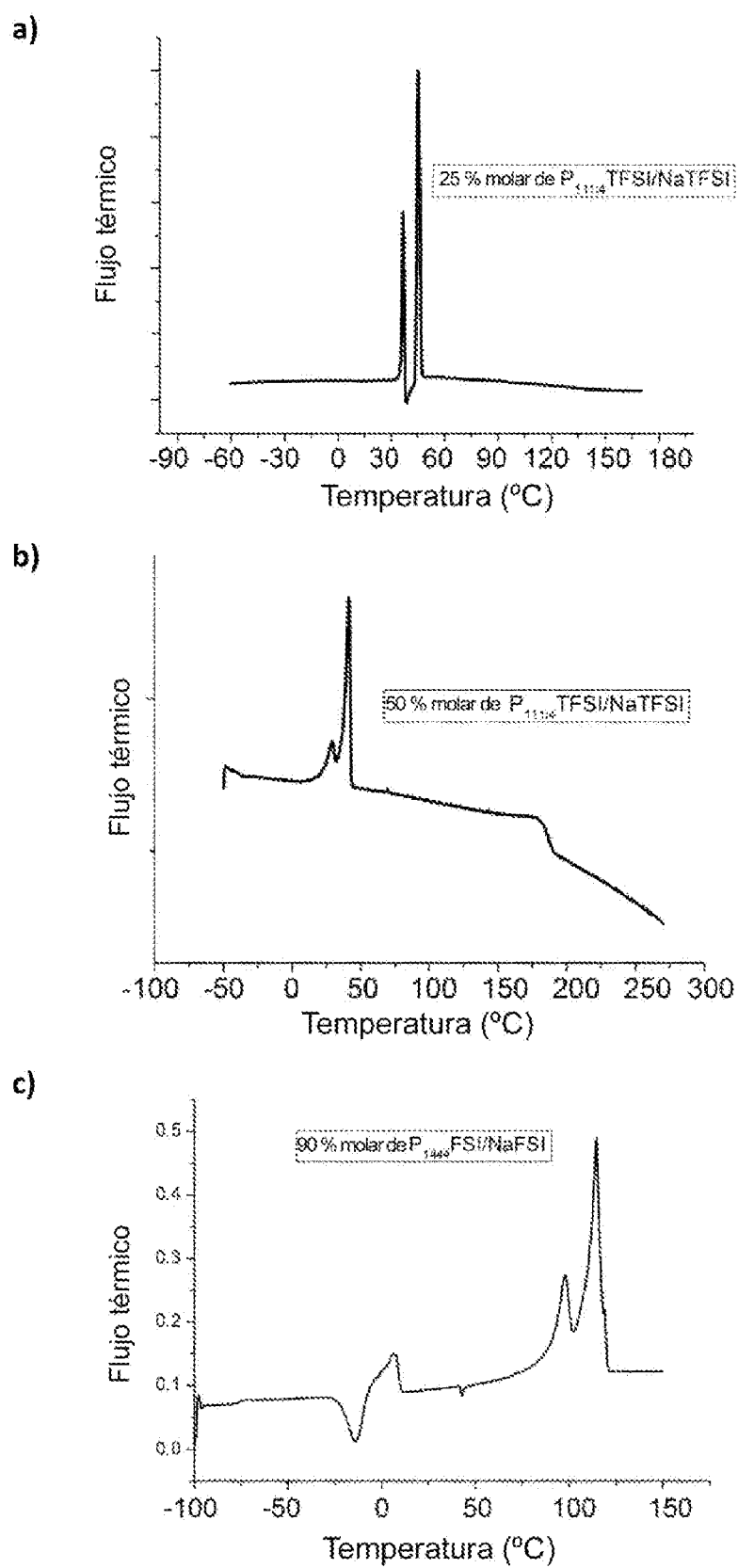


Figura 6

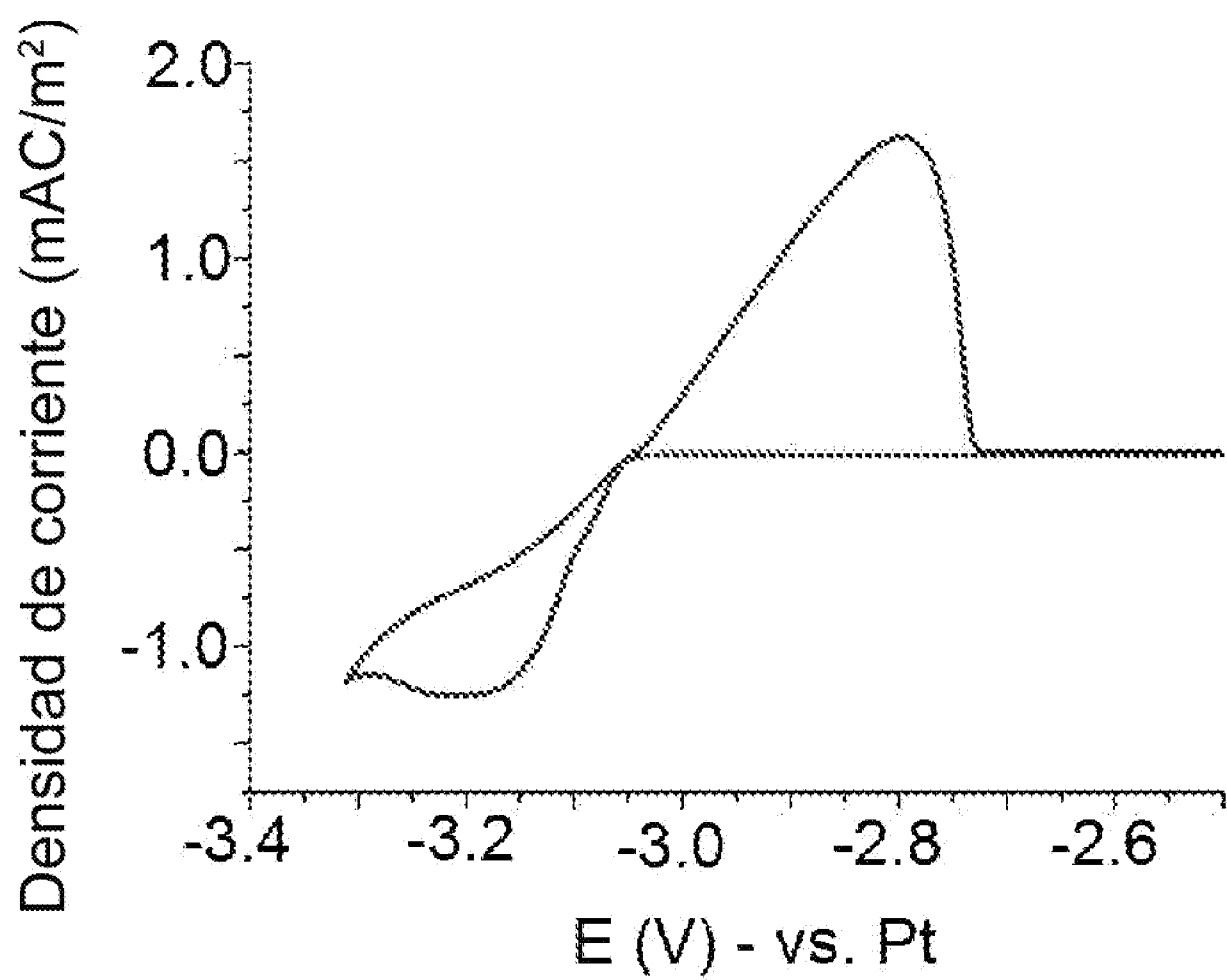


Figura 7

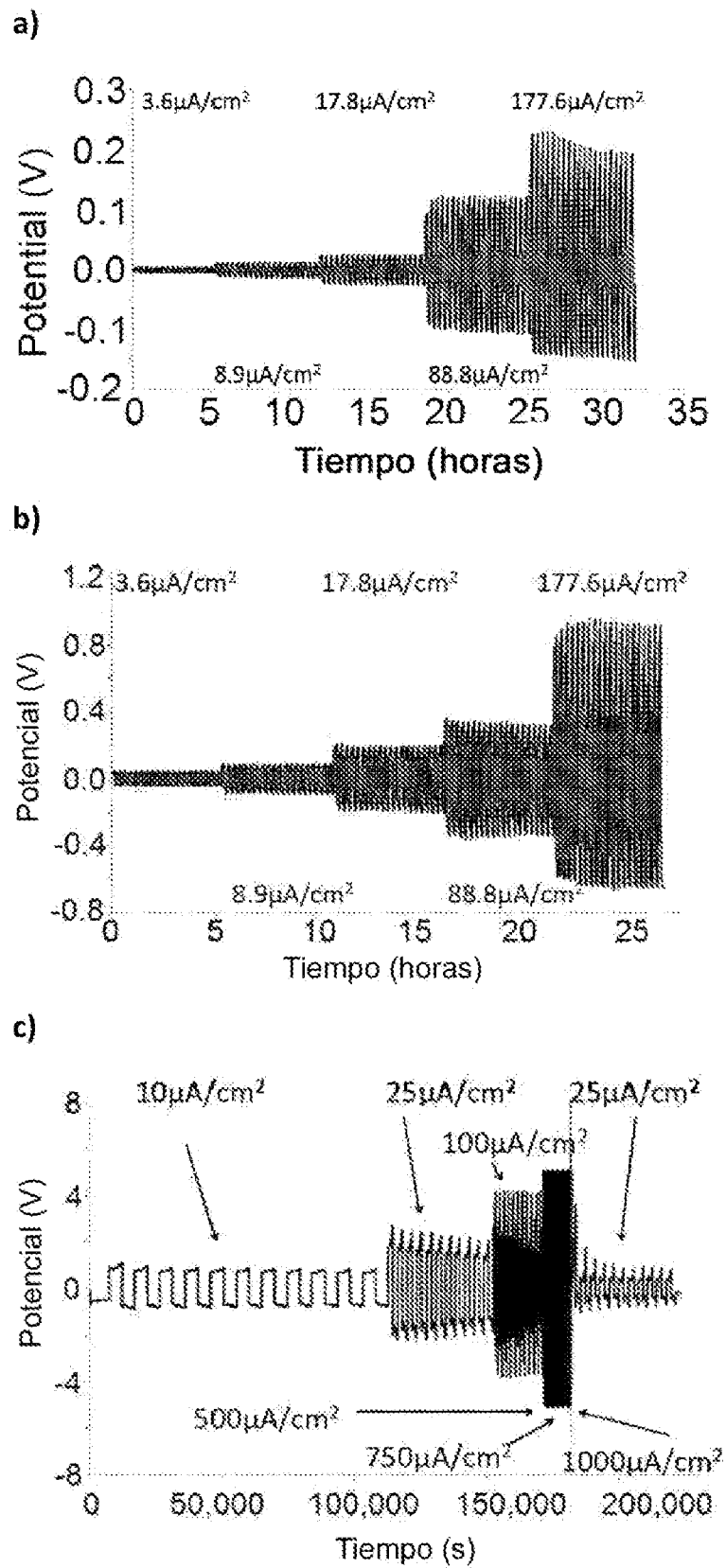


Figura 8

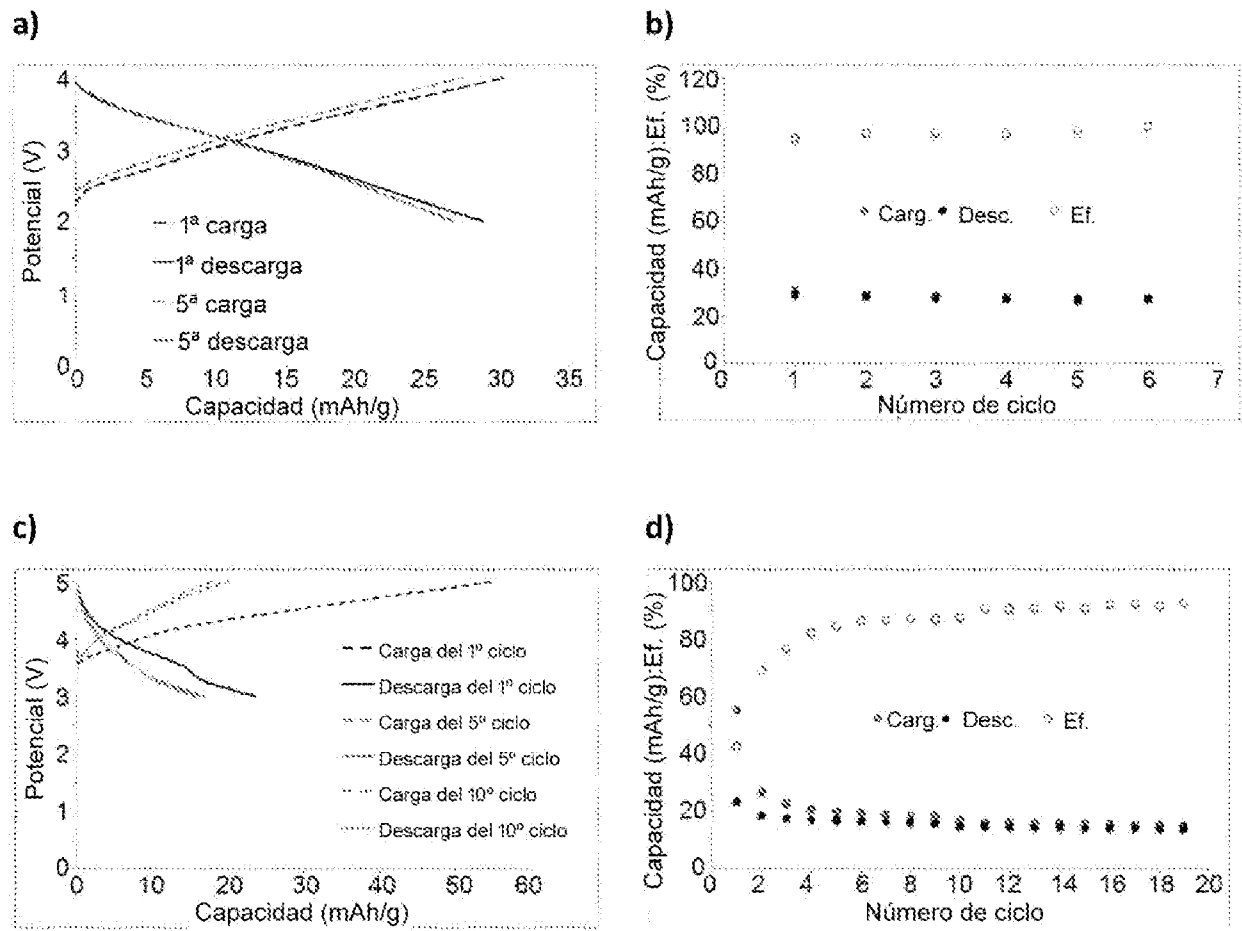


Figura 9

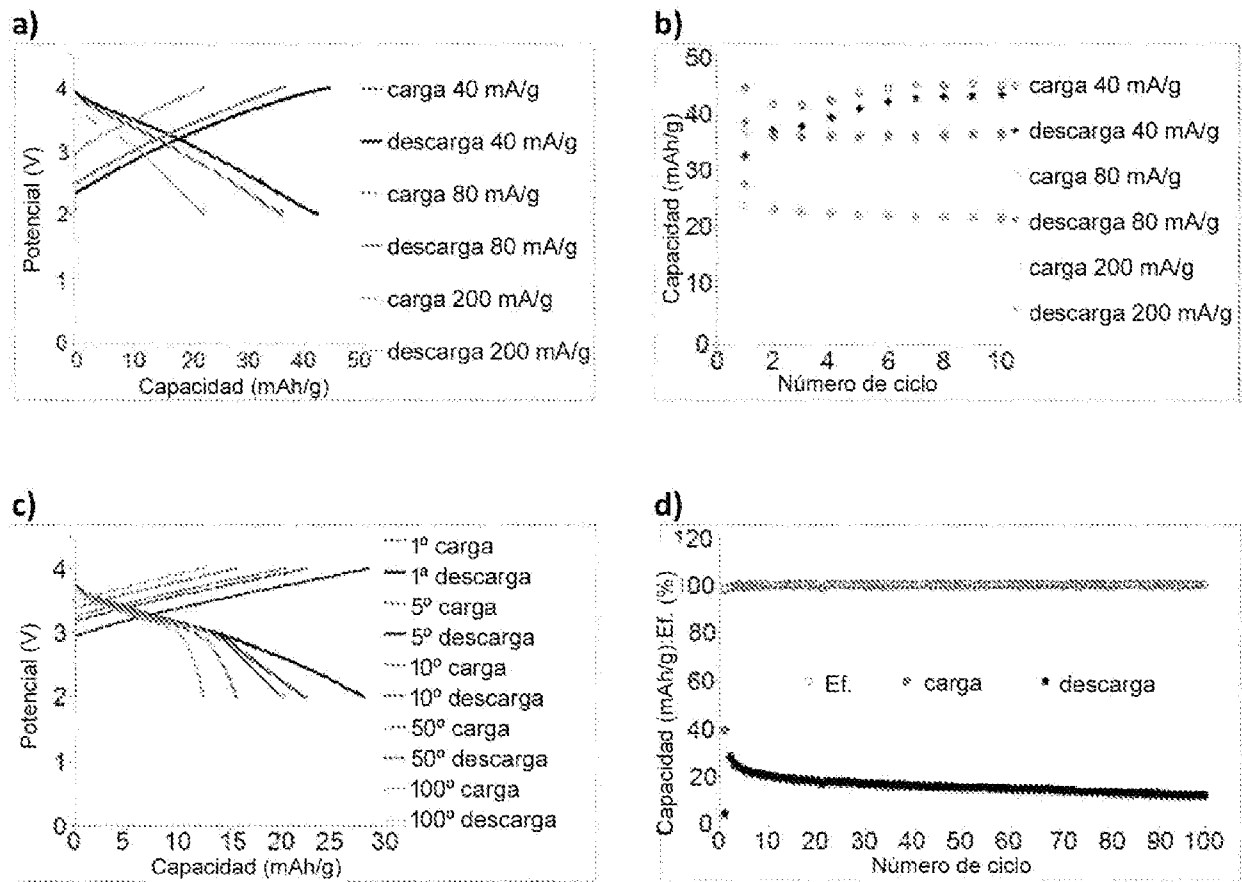


Figura 10

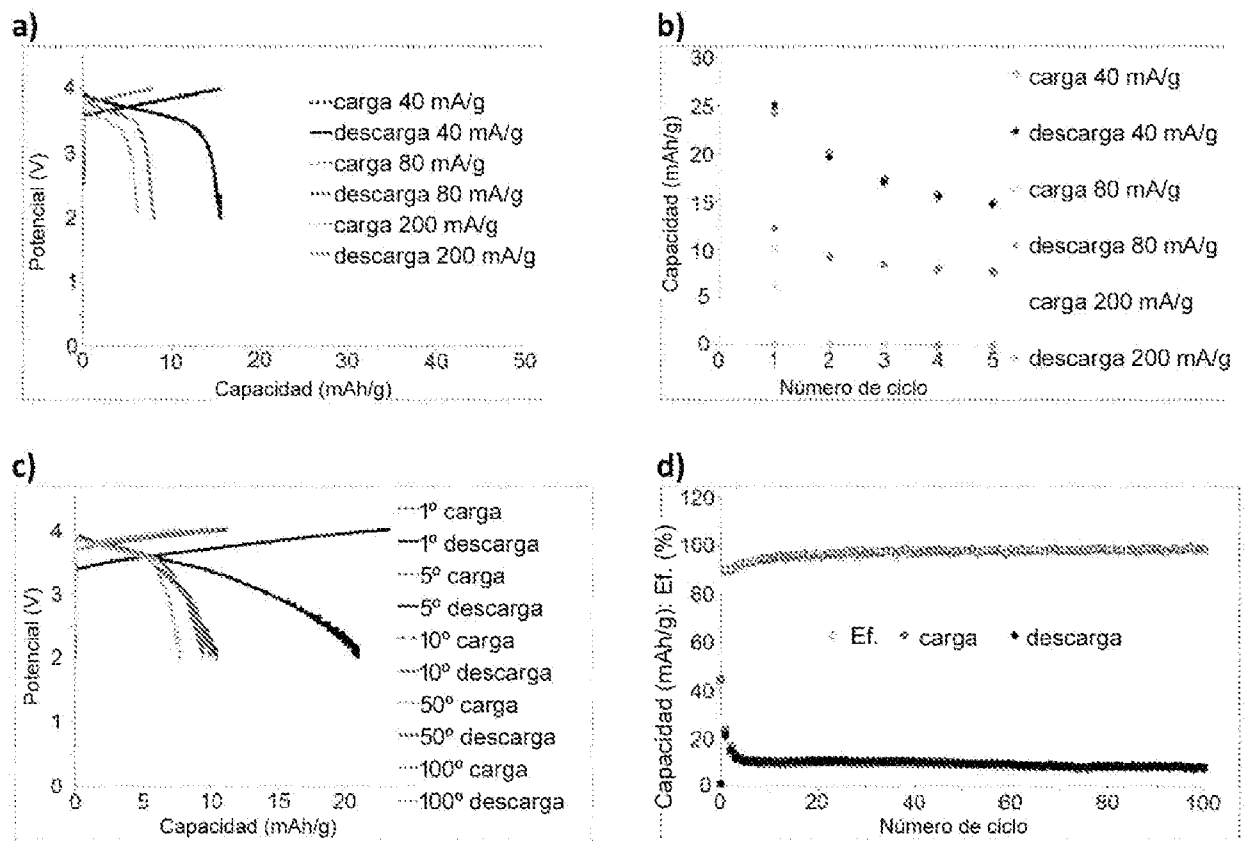


Figura 11

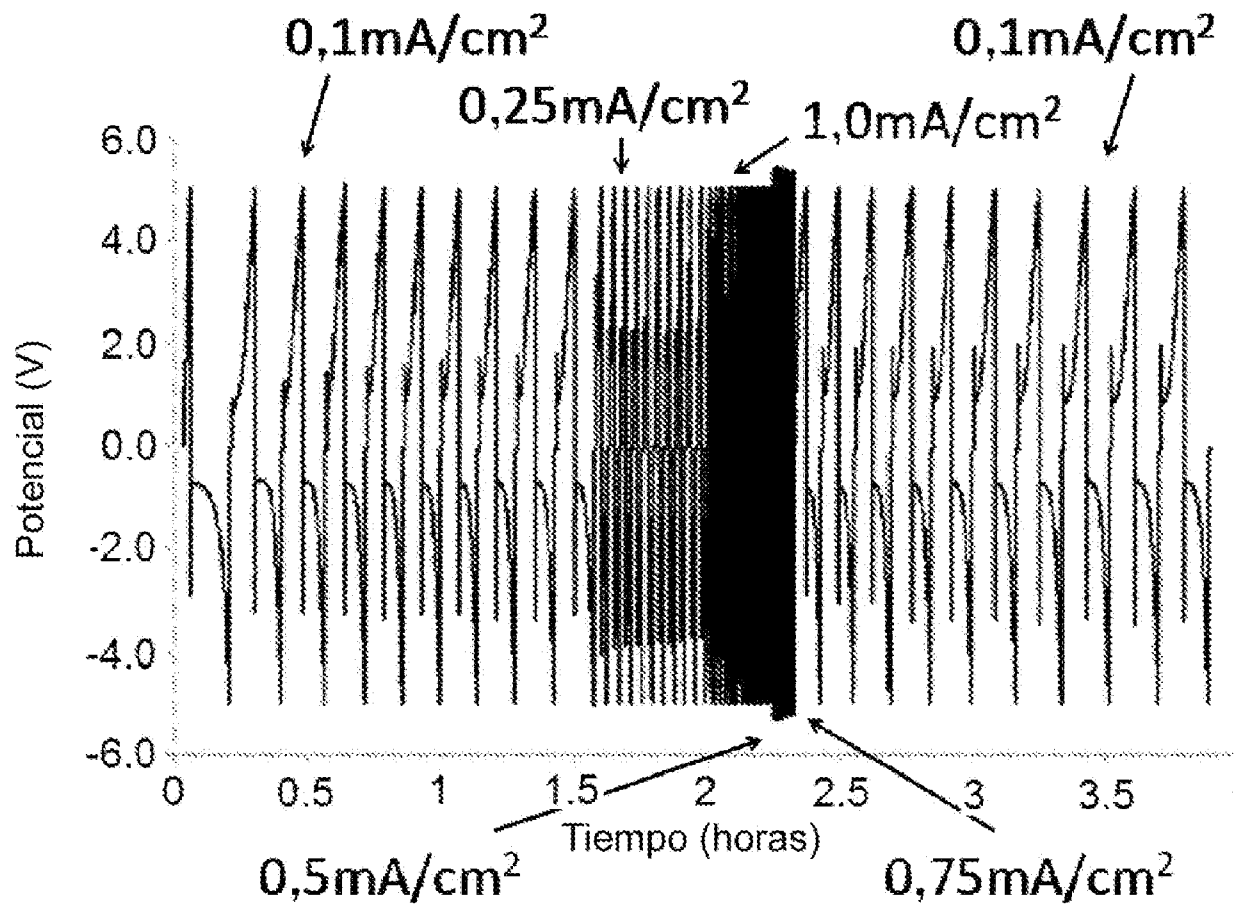


Figura 12

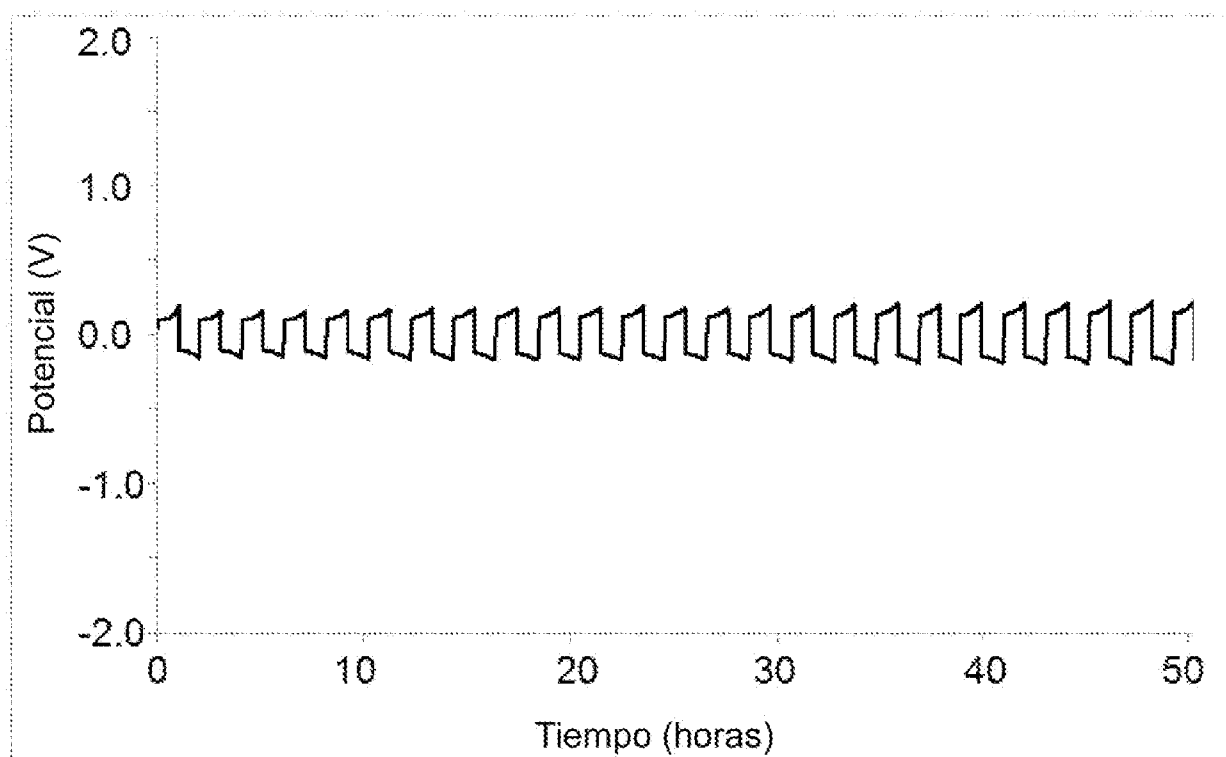


Figura 13

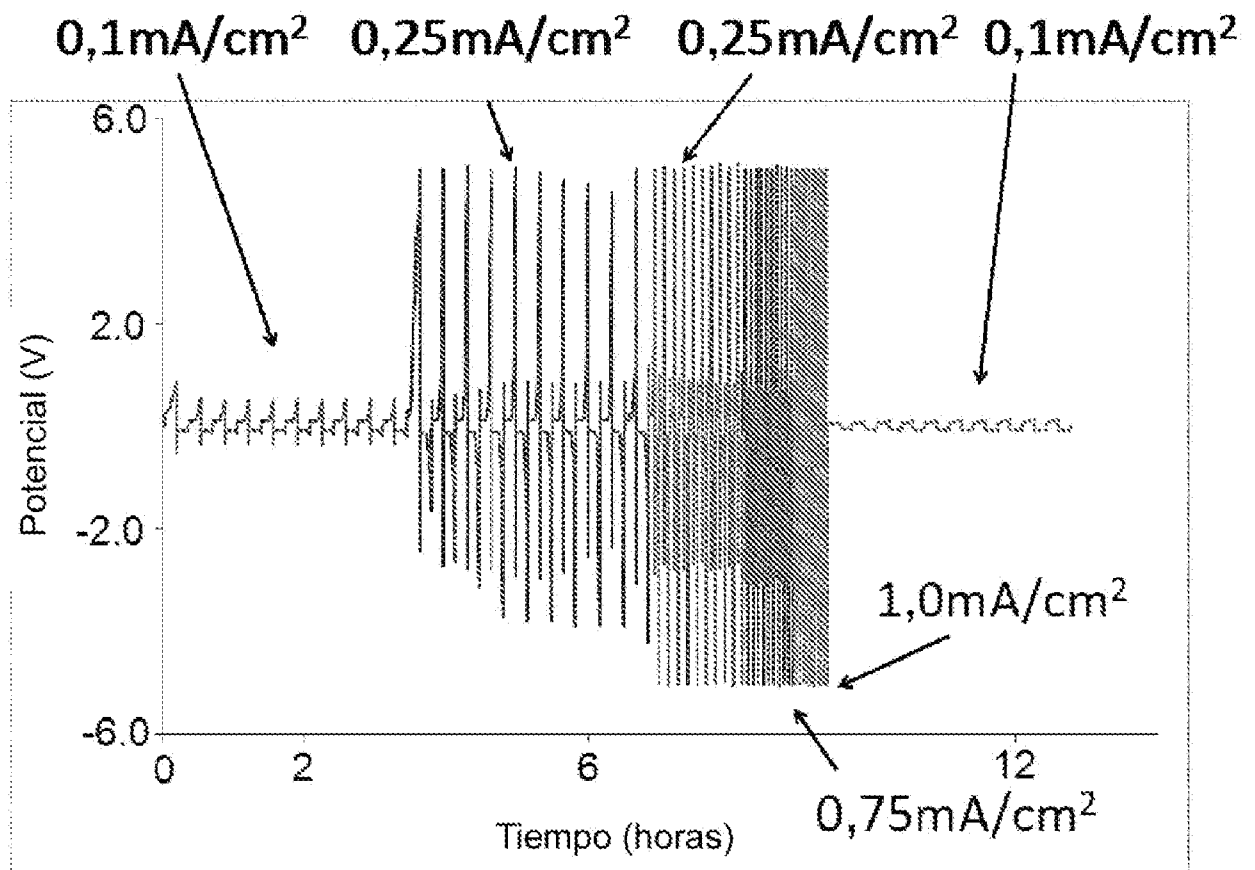


Figura 14

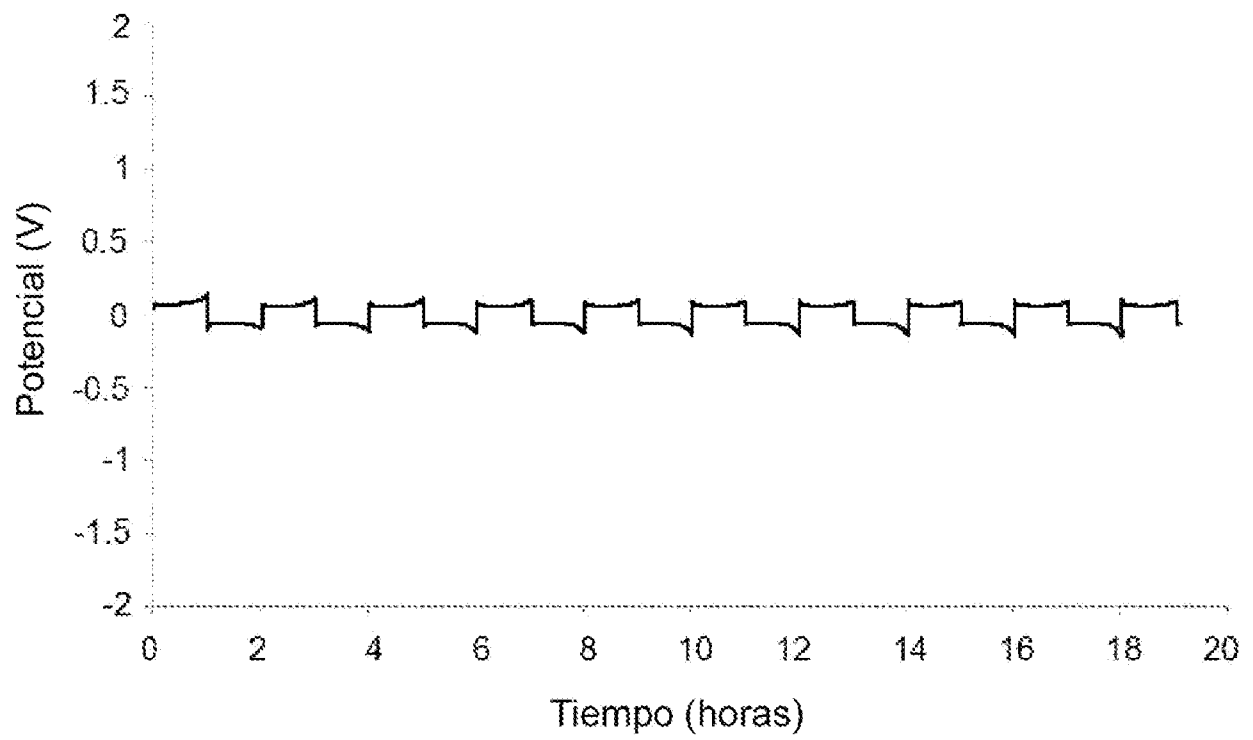


Figura 15

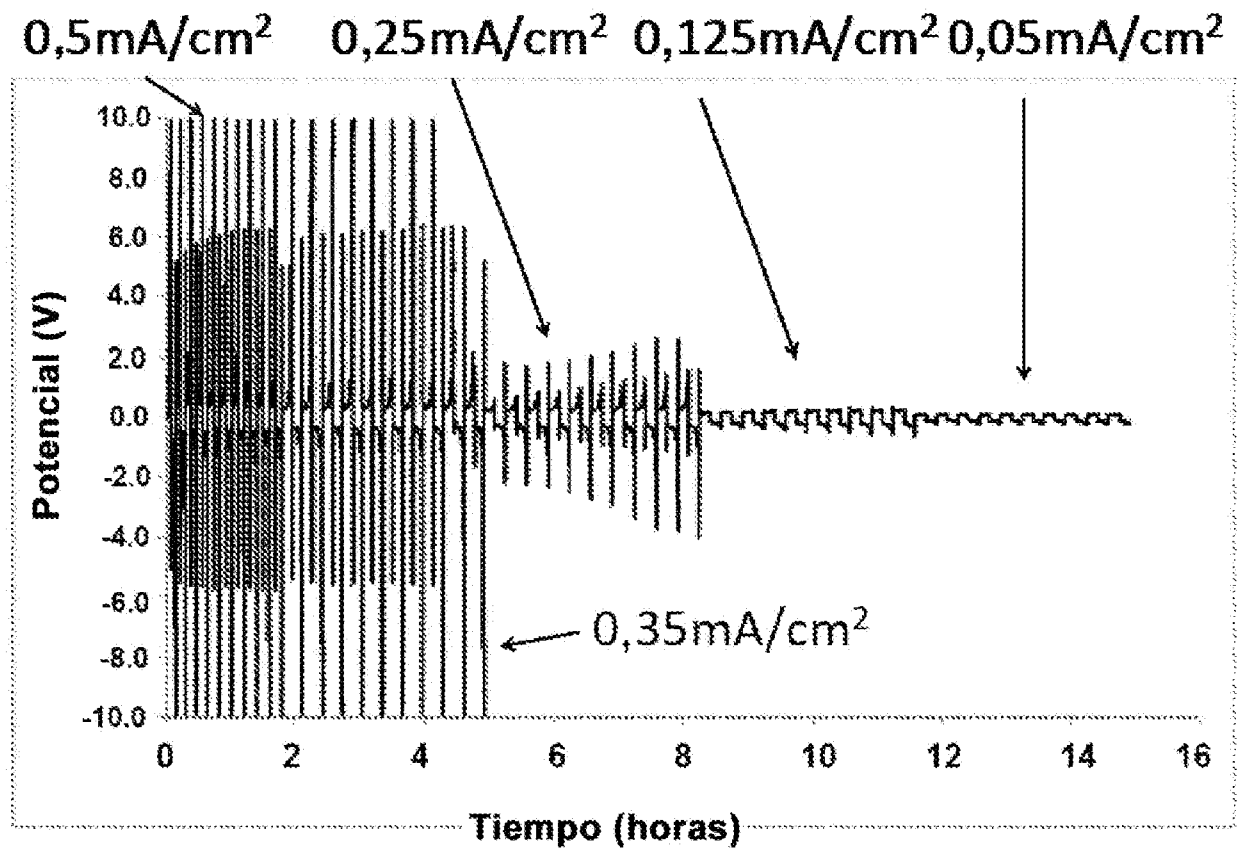


Figura 16

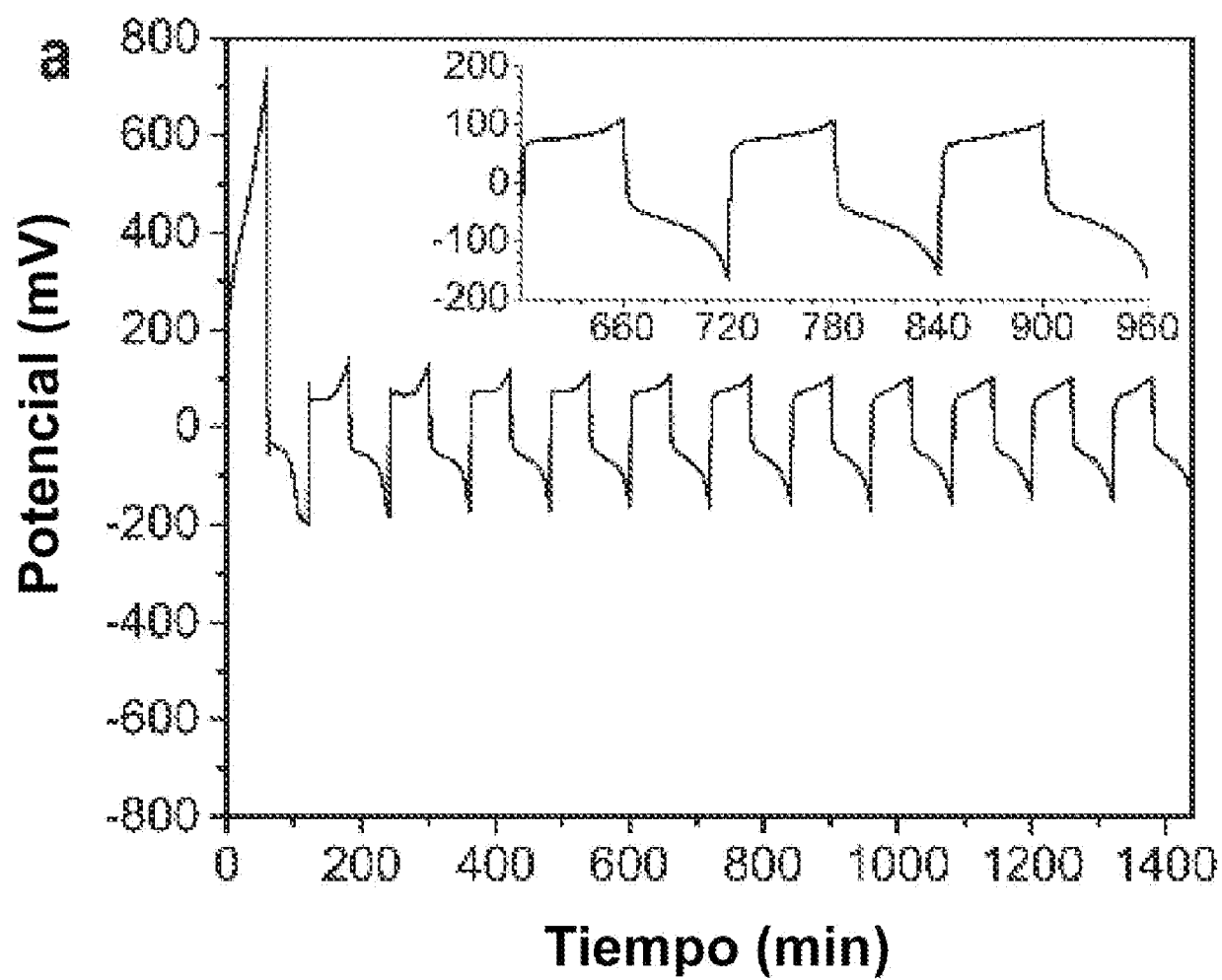
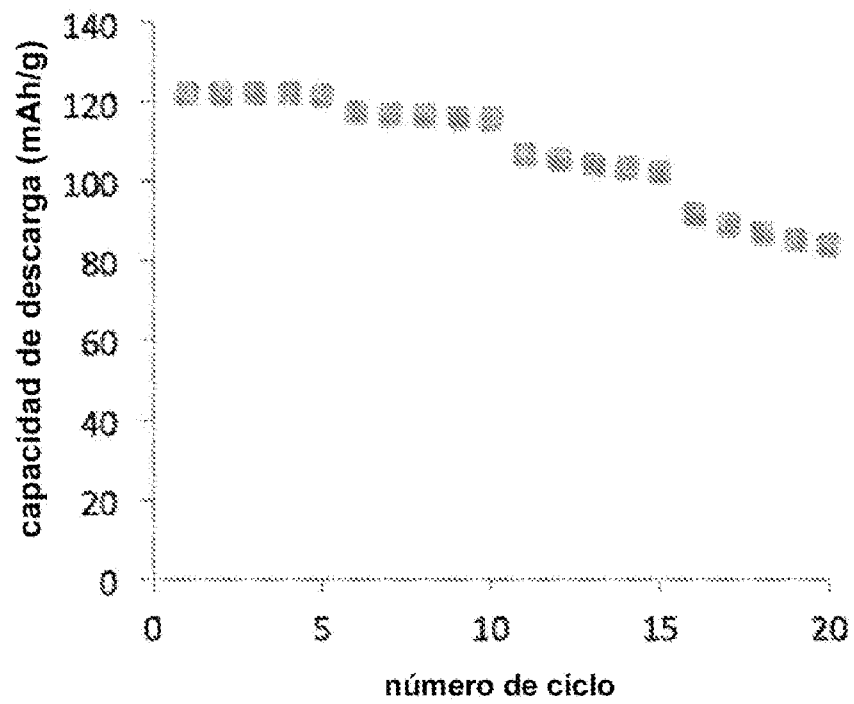


Figura 17

a)



b)

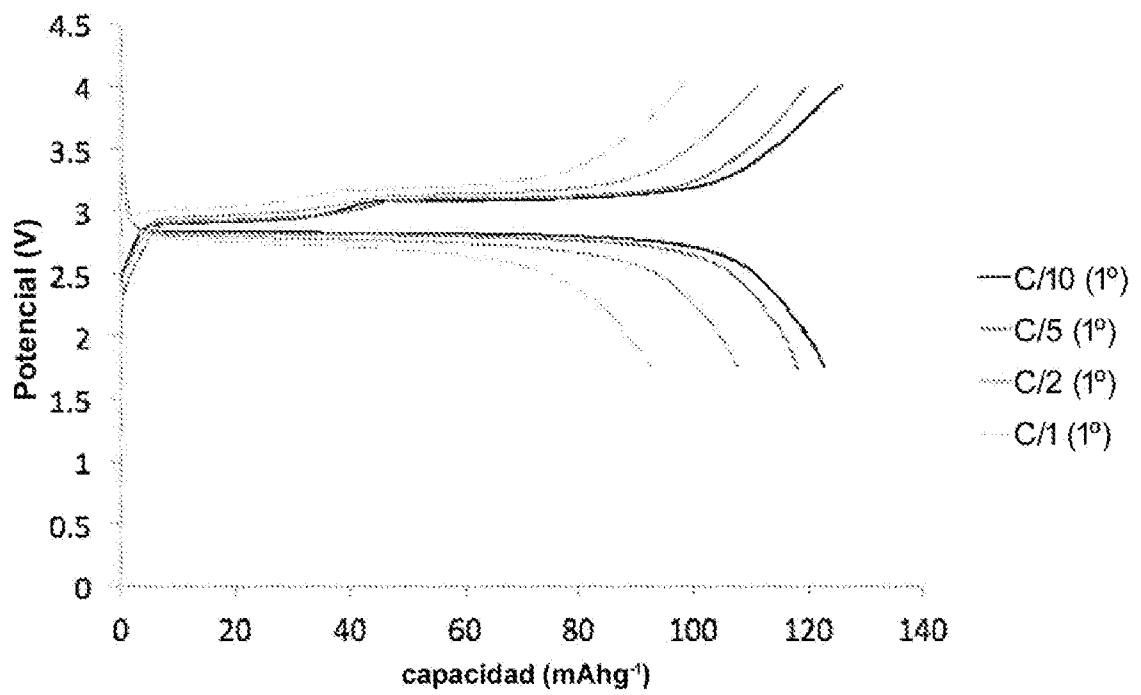


Figura 18

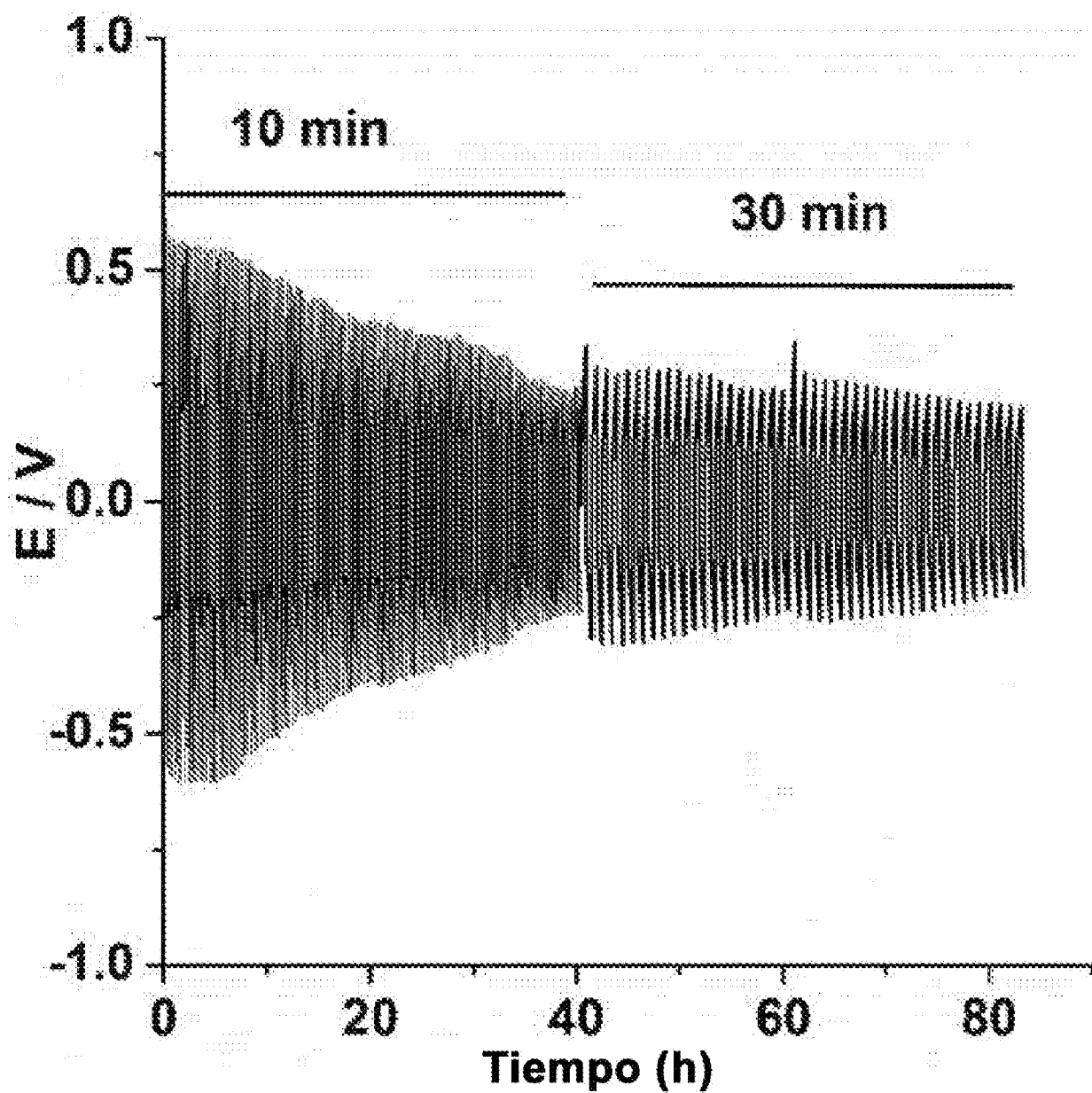


Figura 19

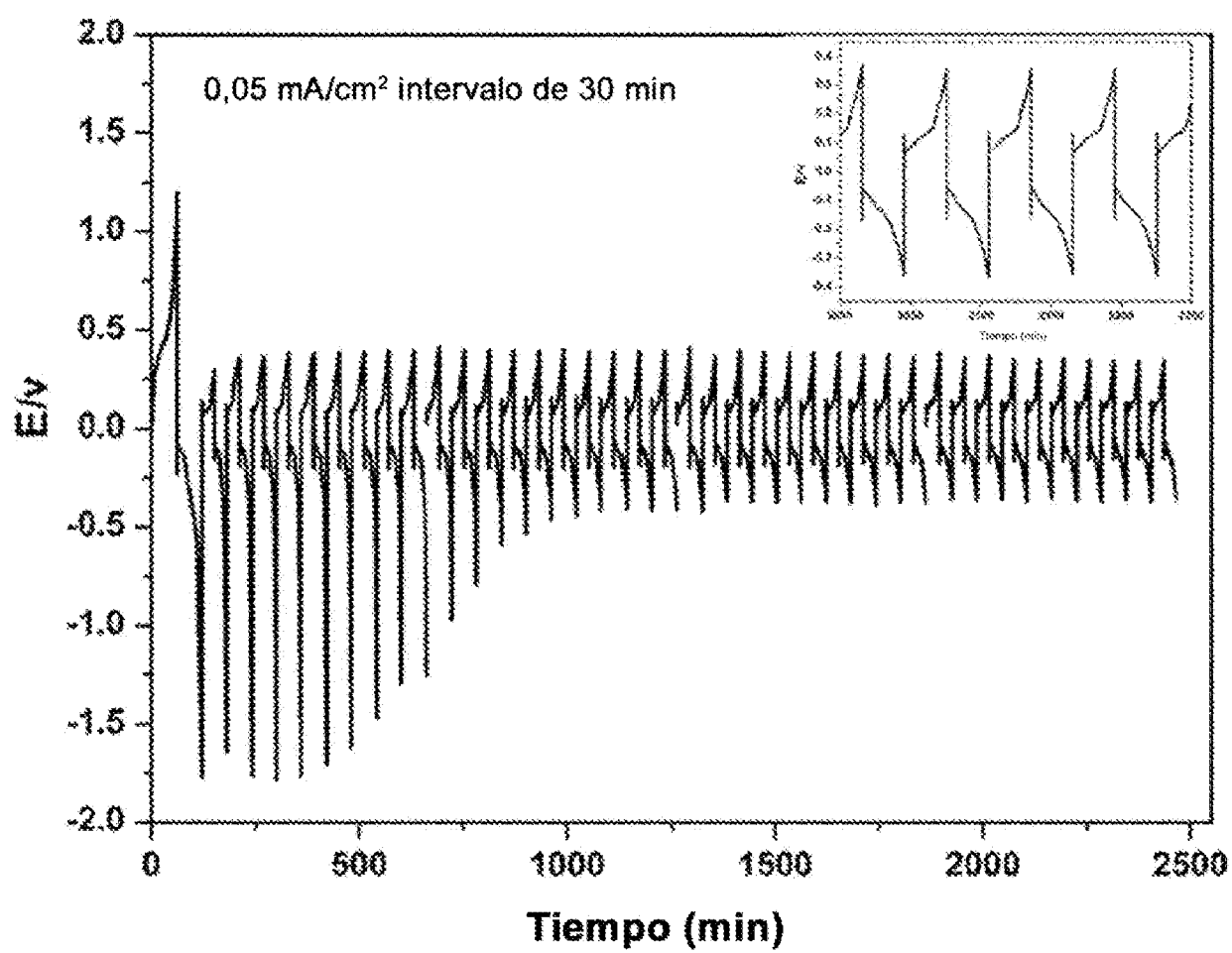


Figura 20