

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 022 758**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2022** **PCT/EP2022/057478**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2022** **WO22200343**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2022** **E 22718087 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2025** **EP 4315477**

54 Título: **Composición electrolítica para batería de iones de sodio**

30 Prioridad:

23.03.2021 EP 21305354

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2025

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.33%)
3, rue Michel Ange
75016 Paris, FR;
COLLEGE DE FRANCE (33.33%) y
SORBONNE UNIVERSITÉ (33.33%)**

72 Inventor/es:

**MARIYAPPAN, SATHIYA;
TARASCON, JEAN-MARIE y
HIJAZI, HUSSEIN**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 3 022 758 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 electrolítica para batería de iones de sodio

- 5 La invención se refiere a una composición electrolítica para batería de iones de sodio, y usos de esta como un electrolito líquido no acuoso en una batería de iones de sodio.

10 La tecnología de iones de sodio (iones de Na) es un candidato alternativo prometedor para las baterías de próxima generación, especialmente en el campo del almacenamiento de energía estacionaria debido a la alta abundancia natural y el bajo costo del sodio en comparación con el litio. Esto ha llevado en la última década a una investigación floreciente sobre varios componentes de baterías de iones de sodio que desarrollan nuevos y superiores materiales de electrodos para sistemas de baterías de iones de Na optimizados. Han surgido dos tipos de tecnología a base ya sea de compuestos polianiónicos, por ejemplo, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ o estratificados, por ejemplo, $\text{O}_3 \text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ y $\text{P}_2 \text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$, siendo la primera la más eficiente en términos de

15 velocidad de potencia, vida de ciclo y energía específica.

El documento WO 2019/243351 A1 se refiere a una composición electrolítica que comprende al menos una sal de sodio disuelta en al menos un solvente y una combinación de aditivos, en donde:

- 20 - dicho solvente se selecciona del grupo que consiste en: carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, acetato de etilo, propionato de etilo, propionato de metilo, 4-fluorotolueno, 1,1,2,2-tetrafluoroetil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter, carbonato de difluoroetileno, difluoroacetato de etilo y mezclas de estos; y
- 25 - la combinación de aditivos incluye al menos difluoro(oxalato)borato de sodio (NaODFB) y tris(trimetilsilil)fosfito (TMSPI).

El documento KR 101 623 867 B1 se refiere a un electrolito para una batería secundaria de sodio que comprende: un electrolito a granel que incluye un solvente a base de carbonato y sal de sodio, y un aditivo que incluye al menos un compuesto a base de fosfito, en donde el electrolito comprende al menos un aditivo capaz

30 de minimizar el contacto directo con el electrolito a granel, al formar una película protectora estable sobre una superficie de un electrodo negativo a base de metal; a un método de fabricación de este; y a una batería secundaria de sodio que comprende la misma.

35 Jun Yeong y otros, "Interfacial architectures based on a binary additive combination for high-performance Sn_4P_3 anodes in sodium-ion batteries", Journal of Materials Chemistry A, Vol:3, Núm.:16, páginas 8332 - 8338, 2 de marzo de 2015, describe arquitecturas interfaciales basadas en una combinación aditiva binaria para ánodos de Sn_4P_3 de alto rendimiento en baterías de iones de sodio.

40 El documento EP 3 471 191 A1 se refiere a una composición electrolítica para una batería que usa iones de sodio como vector electroquímico, al uso de tal composición electrolítica como electrolito líquido no acuoso en una batería de iones de sodio y a una batería de iones de sodio que comprende tal electrolito líquido no acuoso.

45 Sin embargo, para aplicaciones prácticas, deben satisfacerse otras características, tales como el funcionamiento a diferentes temperaturas/condiciones climáticas, seguridad, autodescarga y durabilidad que dependen en gran medida de la naturaleza y estabilidad de las interfases, específicamente la interfase de electrolito sólido (SEI) y la interfase de electrolito de cátodo (CEI). Esto exigió una investigación intensiva sobre la naturaleza del electrolito usado. En la etapa inicial, los investigadores creen ingenuamente que la extrapolación simple de lo que se ha usado para la tecnología de iones de litio podría usarse simplemente al cambiar la sal de litio a sal de sodio. Pero esto fue sin contar que la solubilidad de los productos orgánicos/inorgánicos a base de Na que componen la SEI/CEI derivada de Na, es diferente en comparación

50 con los de las contrapartes de Li debido a la acidez más suave del Na^+ en comparación con el Li^+ .

A la luz de tales comentarios, los inventores experimentaron que las celdas de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ /carbono duro (C) basadas en mezclas clásicas de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de dimetilo (DMC) con 1 mol/l de NaPF_6 los electrolitos estaban funcionando muy bien a temperatura ambiente, pero mostraban un mal rendimiento a 55 °C en términos de ciclos y autodescarga.

55

Una solución desarrollada por los inventores fue implementar un electrolito específico en base a una mezcla de EC-PC y NaPF_6 al que se añadió algunos aditivos: difluoro(oxalato)borato de sodio (NaODFB), succinonitrilo $\text{N}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{N}$ (SN), 1,3-propanosulfona (PS) y carbonato de vinileno (VC).

60

Sin embargo, este electrolito tiene algunos inconvenientes, tales como su incapacidad para usarse con separadores de poliolefina comerciales debido a una humectabilidad deficiente, alta viscosidad y la disminución de la capacidad de potencia de la celda (SEI de alta resistencia).

65

Con el objetivo de humedecer los separadores de poliolefina comerciales, los inventores implementaron otro electrolito específico basado en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) con 1 mol/l de NaPF_6 a los que se añadieron los siguientes aditivos: NaODFB, VC y tris(trimetilsilil)fosfito (TMSPi).

5 Sin embargo, cuando se usó en celdas comerciales, se observó un aumento continuo en la presión de la celda durante el ciclo que condujo al dispositivo de interrupción del circuito (CID) de la celda a romperse y a fallar la celda.

El objetivo de la invención es evitar estos inconvenientes.

10 El propósito de la invención es proporcionar una composición electrolítica para baterías de iones de Na que exhiba un mejor rendimiento en términos de velocidad de potencia, vida de ciclo y energía específica, al tiempo que mantiene buenas propiedades de humectabilidad y desencadena una formación de presión reducida.

15 Por lo tanto, la invención se refiere a una composición electrolítica que comprende al menos una sal de sodio disuelta en un solvente y una combinación de aditivos, en donde:

- dicho solvente comprende al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, un éster de carboxilato tal como acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de etilo y propionato de metilo, 4-fluorotolueno, 1,1,2,2-tetrafluoroetil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter, carbonato de difluoroetileno, difluoroacetato de etilo y diglima, y
- la combinación de aditivos comprende al menos tris(trimetilsilil)fosfito (TMSPi) y succinonitrilo (SN).

25 Los inventores descubrieron inesperadamente que la combinación de succinonitrilo ayuda a proteger el electrodo positivo al formar CEI estables y reducir la oxidación del solvente electrolítico, de esta manera se reduce la formación de subproductos gaseosos para superar el problema del aumento de presión durante el ciclo. Además, la composición electrolítica de la invención muestra un mejor rendimiento en términos de velocidad de potencia, vida de ciclo y/o energía específica, al tiempo que mantiene buenas propiedades de humectabilidad.

De acuerdo con una modalidad de la invención, la cantidad de TMSPi varía de 0,05 a 10 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente. En particular, la cantidad de TMSPi puede variar de 0,05 a 5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 1 % en peso, y aún con mayor preferencia la cantidad de TMSPi es de alrededor de 0,2 % en peso, nuevamente en base al peso total de la sal de sodio y el solvente.

Se cree, sin desear limitarse a tal hallazgo, que el succinonitrilo contribuye a la pasivación del electrodo positivo ya sea mediante la formación de una monocapa de moléculas de nitrilo quimiosorbidas en la superficie del óxido de metal de transición o mediante una descomposición oxidativa.

De acuerdo con una modalidad de la invención, la cantidad de succinonitrilo varía de 0,1 a 5 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente. En particular, la cantidad de succinonitrilo puede variar de 1 a 5 % en peso, preferentemente de 2 a 4 % en peso, y con mayor preferencia la cantidad de succinonitrilo puede ser de alrededor de 3 % en peso, nuevamente en base al peso total de la sal de sodio y el solvente.

De acuerdo con una modalidad de la invención, la combinación de aditivos comprende además al menos un aditivo adicional elegido en un grupo que comprende o consiste en carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno y difluoro(oxalato)borato de sodio (NaODFB) y mezcla de estos.

50 El NaODFB es un aditivo formador de película que sufre una descomposición reductora en el electrodo negativo que conduce a su pasivación. Se cree que los productos de descomposición de NaODFB contribuyen eficientemente a la composición de SEI y proporcionan protección contra reacciones parasitarias en el electrodo negativo.

La cantidad de NaODFB puede variar de 0,05 a 10 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente. Preferentemente, la cantidad de NaODFB varía de 0,05 a 5 % en peso, y en particular puede variar de 0,05 a 1 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente. Una cantidad de NaODFB de alrededor de 0,5 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente, es particularmente preferida.

60 La adición de carbonato de vinileno a la composición electrolítica de la invención puede mejorar aún más el rendimiento del electrolito debido al efecto sinérgico entre el carbonato de vinileno y TMSPi. Además, el carbonato de vinileno puede ayudar a minimizar la degradación de DMC mediante la formación de un elastómero y limitando la cantidad de especies solubles que se mueven al electrodo positivo.

En especial, la cantidad de carbonato de vinileno y/o la cantidad de carbonato de viniletileno varía cada una de 0,1 a 10 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente. En particular, la cantidad de carbonato de vinileno y/o la cantidad de carbonato de viniletileno varía de 1 a 5 % en peso, en base al peso total de la sal

de sodio y el solvente. En particular, la cantidad de carbonato de vinileno y/o la cantidad de carbonato de viniletileno varía cada una de 2 a 5 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente. Aún más, la cantidad de carbonato de vinileno y/o la cantidad de carbonato de viniletileno de cada uno es 3 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente.

5

De acuerdo con una modalidad particular de la invención, la combinación de aditivos comprende TMSPi, SN, NaODFB y carbonato de vinileno.

10

De acuerdo con una modalidad de la invención, el solvente es una mezcla de al menos un primer y un segundo compuestos, dicho primer compuesto es carbonato de etileno y dicho segundo compuesto se selecciona del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, un éster de carboxilato tal como propionato de etilo y acetato de metilo, diglima y 1,1,2,2-tetrafluoroetil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter.

15

Especialmente, el segundo compuesto se selecciona del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dietilo y carbonato de propileno. En particular, el segundo compuesto es carbonato de dimetilo o carbonato de propileno.

20

La relación en volumen del primer compuesto al segundo compuesto puede variar de 1:20 a 20:1, especialmente de 1:9 a 5:1. En particular, la relación de volumen es de alrededor de 1:1.

En una modalidad particular, la mezcla de al menos dos compuestos es una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de propileno, preferentemente en una relación en volumen de 1:1.

25

Preferentemente, el solvente comprende además un tercer compuesto seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, un éster de carboxilato tal como propionato de etilo y acetato de metilo, diglima y 1,1,2,2-tetrafluoroetil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter.

30

En particular, dicho tercer compuesto se selecciona del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, diglima y carbonato de dietilo.

35

La relación en volumen del primer compuesto y el segundo compuesto al tercer solvente puede variar de 1: 1:1 a 1:1:20. En particular, el primer, segundo y tercer compuestos se mezclan de acuerdo con una relación en volumen de 1:1:1, 1:1:8 o 1:1:2.

40

Preferentemente, el solvente comprende además un cuarto compuesto seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, un éster de carboxilato tal como propionato de etilo y acetato de metilo, diglima y 1,1,2,2-tetrafluoroetil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter.

45

En particular, dicho cuarto compuesto se selecciona del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, un éster de carboxilato tal como propionato de etilo y acetato de metilo, diglima y carbonato de dietilo.

Una mezcla de solventes preferida comprende carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo y acetato de metilo.

50

La relación en volumen respectiva del primer, segundo y tercer compuestos al cuarto compuesto puede variar de 1: 1: 1,84: 0,16 a 1: 1: 30: 20.

55

En otra modalidad de la invención, el solvente es una mezcla de carbonatos lineales y cíclicos. Preferentemente, el solvente es una mezcla de al menos una primera y una segunda composiciones, dicha primera composición que es carbonato de etileno y/o carbonato de propileno, y dicha segunda composición que se selecciona del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dietilo, un éster de carboxilato tal como acetato de metilo y propionato de etilo, diglima, 1,1,2,2-tetrafluoroetil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter y mezcla de estos.

60

En particular, la segunda composición se selecciona en el grupo que consiste de carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dietilo, un éster de carboxilato tal como acetato de metilo y propionato de etilo y diglima.

65

En una modalidad preferida, la primera composición es una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de propileno. En ese caso, la relación en volumen de carbonato de etileno a carbonato de propileno es preferentemente 1:1.

La relación en volumen de la primera composición a la segunda composición puede variar de 1:20 a 5:1, con preferencia de 1:20 a 1:1. Preferentemente, el volumen de la segunda composición (carbonato(s) lineal(es)) es mayor que el de la primera composición (carbonato(s) cíclico(s)) para reducir la viscosidad de la composición electrolítica.

5 En otra modalidad, el solvente comprende un éster de carboxilato, que puede tener menos de 20 átomos de carbono, preferentemente menos de 10 átomos de carbono, tal como acetato de metilo o propionato de etilo. Independientemente de la presencia de 4 aditivos, una composición electrolítica con acetato de metilo como cosolvente proporciona ventajas con respecto a la conductividad en masa, tiene menos interfaces resistivas y
10 presenta menos impedancia. Esto es beneficioso, entre otras cosas, para el ciclo de baja temperatura (subcero) así como también para el rendimiento de alta potencia (por ejemplo, aproximadamente 84 % en 10 min de carga) o buena capacidad de velocidad. También se ha descubierto que es particularmente ventajoso usar acetato de metilo para reemplazar parte del carbonato de dimetilo.

15 La sal de sodio puede elegirse entre las sales comúnmente usadas en electrolitos no acuosos adecuados para baterías de iones de Na. Como ejemplos de sal de sodio, se puede mencionar hexafluorofosfato de sodio (NaPF_6), perclorato de sodio (NaClO_4), bis (fluor sulfonil) imida de sodio (NaFSI), bis(trifluorometanosulfonil)imida de sodio (NaTFSI), fluorosulfonil-(trifluorometanosulfonil)imida de sodio (NAFTFSI), bis(pentafluoroetanosulfonil)imida de sodio (NaBETI), tetrafluoroborato de sodio (NaBF_4), y una de sus mezclas.

En particular, la sal de sodio es NaPF_6 , preferentemente mezclado con otra sal de sodio tal como una de las anteriores y en particular NaFSI , NaTFSI y NAFTFSI . La proporción de NaPF_6 con respecto a la otra(s) sal(es) está preferentemente en el intervalo de 50 a 99 % en peso.

25 Preferentemente, la otra sal de sodio está presente en una cantidad de 0,5 a 15 % en peso, preferentemente de 1 a 10 % en peso, en particular de 2 a 4 % en peso (por ejemplo, alrededor de 3 % en peso) en base al peso total del solvente y la sal electrolítica.

30 La concentración de sal de sodio en la composición electrolítica puede variar de aproximadamente 0,1 a 3,0 mol/l y preferentemente de aproximadamente 0,5 a 2,0 mol/l.

Como una modalidad particular de la invención, la composición electrolítica comprende:

- 35
- carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, con una relación de 1:1:1 en volumen (v/v),
 - NaPF_6 en una concentración de 1 mol/l,
 - NaODFB en una cantidad de 0,5 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
 - 40 - TMSPi en una cantidad de 0,2 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
 - carbonato de vinileno en una cantidad de 3,0 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
 - succinonitrilo en una cantidad de 3,0 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente.

45 Como una modalidad particular de la invención, la composición electrolítica comprende:

- carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, con una relación de 1:1:1 en volumen (v/v),
- NaPF_6 en una concentración de 1 mol/l,
- 50 - NaODFB en una cantidad de 0,5 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
- TMSPi en una cantidad de 1 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
- vinileno en una cantidad de 3,0 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
- succinonitrilo en una cantidad de 3,0 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente.

55 Como una modalidad particular de la invención, la composición electrolítica comprende:

- carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, con una relación de 1:1:1 en volumen (v/v),
- NaPF_6 en una concentración de 1 mol/l,
- 60 - NaODFB en una cantidad de 0,5 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
- TMSPi en una cantidad de 0,2 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
- vinileno en una cantidad de 3,0 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
- succinonitrilo en una cantidad de 3,0 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente.

65 Como una modalidad particular de la invención, la composición electrolítica comprende:

- carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de etilo metilo, con una relación de 1:1:1 en volumen (v/v),
- NaPF_6 en una concentración de 1 mol/l,
- NaODFB en una cantidad de 0,5 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
- TMSPI en una cantidad de 0,2 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
- vinileno en una cantidad de 3,0 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
- succinonitrilo en una cantidad de 3,0 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente.

Como una modalidad particular de la invención, la composición electrolítica comprende:

- carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dietilo, con una relación de 1:1:1 en volumen (v/v),
- NaPF_6 en una concentración de 1 mol/l,
- NaODFB en una cantidad de 0,5 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
- TMSPI en una cantidad de 0,2 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
- vinileno en una cantidad de 3,0 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente,
- succinonitrilo en una cantidad de 3,0 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente.

La invención también se refiere al uso de la composición electrolítica como se definió anteriormente, como un electrolito líquido no acuoso en una batería de iones de Na. En una modalidad preferida, el primer ciclo de carga se lleva a cabo a una temperatura de 25 °C a 70 °C, en particular 55 °C. Especialmente, la temperatura usada para la primera carga es igual o superior, preferentemente superior, a la usada para las cargas posteriores, para obtener una SEI más estable.

Finalmente, la invención se refiere a una batería de iones de Na que comprende:

- al menos un electrodo positivo que comprende al menos un material activo del electrodo positivo y un colector de corriente;
- al menos un electrodo negativo que comprende un material activo del electrodo negativo y un colector de corriente; y
- al menos un separador impregnado con un electrolito líquido no acuoso, dicho separador se coloca entre dicho electrodo positivo y dicho electrodo negativo;

en donde dicho electrolito líquido no acuoso es una composición electrolítica como se definió anteriormente.

El material activo del electrodo positivo es un material capaz de insertar iones de sodio de manera reversible que puede elegirse entre óxidos tales como Na_xMO_2 en el que M representa al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que comprende Ni, Co, Mn, Fe, Cr, Ti, Cu, Zn, V, Al y Mg; y entre fosfatos tales como $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$, $\text{Na}_{1,5}\text{VPO}_{4,8}\text{F}_{0,7}$ y/o $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$. Entre estos materiales activos de electrodo positivo, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, también llamado NVPF, $\text{Na}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, y una mezcla de estos, son particularmente preferidos.

Además del material activo del electrodo positivo, el electrodo positivo puede incluir además un aglutinante polimérico y opcionalmente un agente conductor electrónico.

Como ejemplo de aglutinantes poliméricos adecuados, se puede mencionar difluoruro de polivinilideno (PVdF), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), fibras celulósicas, derivados de celulosa tales como almidón, carboximetilcelulosa (CMC), diacetilcelulosa, hidroxietilcelulosa o hidroxipropilcelulosa, caucho de estireno butadieno (SBR) y una mezcla de estos. Entre estos aglutinantes, se prefiere el PVdF.

El agente conductor puede ser negro de carbón, negro de carbón Super P, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, grafito natural o sintético, fibras de carbono, nanotubos de carbón, fibras de carbono cultivadas en vapor o una mezcla de estos.

Las proporciones, con relación al peso total del electrodo positivo, son preferentemente:

- Material activo del electrodo positivo: 80 a 98 % en peso
- Agente conductor electrónico: 1 a 10 % en peso
- Aglutinante polimérico: 1 a 10 % en peso.

El material activo del electrodo negativo usado para el electrodo negativo puede seleccionarse entre materiales de carbono, en particular carbono duro, carbono blando, nanofibras de carbón o fieltro de carbono, antimonio, estaño y fósforo.

5 De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el material activo del electrodo negativo es un material de carbono y dicho electrodo negativo comprende además un aglutinante polimérico que puede elegirse entre los mismos aglutinantes poliméricos que los mencionados anteriormente para el electrodo positivo, y preferentemente de aglutinantes de PVdF o derivados de celulosa.

10 Como se mencionó para el electrodo positivo, el electrodo negativo puede incluir además un agente conductor que puede elegirse entre el mismo agente conductor que los mencionados anteriormente para el electrodo positivo.

El electrodo positivo y/o negativo también puede incluir un colector de corriente.

15 Los colectores de corriente de los electrodos positivo y/o negativo pueden comprender un material conductor de electrones, más particularmente un material metálico que puede seleccionarse del grupo que consiste en aluminio, cobre, níquel, titanio, acero y sus aleaciones.

20 El separador puede ser un separador convencional a base de polímero que incluye polipropileno y/o polietileno tal como un separador Celgard® o fibras de vidrio, tal como un separador de fibra de vidrio de borosilicato Whatman®, o un separador a base de celulosa, tal como un separador de nanofibras no tejido Dreamweaver®.

25 Una batería de iones de Na de acuerdo con la invención puede comprender una sola celda electroquímica que comprende dos electrodos (es decir, un electrodo positivo y un electrodo negativo) separados por un electrolito; o de una pluralidad de celdas químicas ensambladas en serie; o de una pluralidad de celdas químicas ensambladas en paralelo; o de una combinación de los dos tipos de ensamble.

Leyenda de las Figuras

30 La Figura 1 muestra la evolución de la tensión (V) como una función de la capacidad (en mAh.g⁻¹ en base a la masa del material activo del electrodo positivo) para una batería de iones de Na que comprende una composición electrolítica EC3 de acuerdo con la invención como electrolito líquido no acuoso. La Figura 1A se realiza a 0 °C. La Figura 1B se realiza a 25 °C. La Figura 1C se realiza a 55 °C. Para las Figuras 1A, 1B y 1C el gráfico de la izquierda representa los 10 primeros ciclos del protocolo de prueba, y el gráfico de la
35 derecha representa los 10 últimos ciclos del protocolo de prueba. En cada gráfico izquierdo, la flecha doble representa el delta entre el valor de capacidad inferior y el superior (Figura 1A: 83,3 mAh.g⁻¹; Figura 1B: 96,1 mAh.g⁻¹; Figura 1C: 104 mAh.g⁻¹).

40 La Figura 2 representa la capacidad de descarga (%) a diferentes temperaturas (°C) para una batería de iones de Na que comprende una composición electrolítica EC3 de acuerdo con la invención como electrolito líquido no acuoso. Para cada temperatura, la barra izquierda representa la capacidad de descarga del ciclo (n-1)° antes de la autodescarga (Q_{n-1}), la barra central representa la capacidad de descarga en autodescarga (ciclo n°, Q_n), y la barra derecha representa la capacidad de descarga del ciclo (n+1)° después de la autodescarga (Q_{n+1}).

45 La Figura 3 representa la capacidad de descarga (en mAh.g⁻¹ en base a la masa del material activo del electrodo positivo) como una función de los ciclos. Los símbolos de diamante representan los resultados obtenidos a 55 °C. Los símbolos de círculo hueco representan los resultados obtenidos a 25 °C. Los símbolos de hexágono representan los resultados obtenidos a 0 °C.

50 La Figura 4 representa el impacto de la estabilidad del SEI para una batería de iones de Na que comprende una composición electrolítica EC3 de acuerdo con la invención como un electrolito líquido no acuoso. Las Figuras 4A y 4B son voltamogramas cíclicos (corriente (amperios) en el eje y y potencial (voltios frente a Ag⁺/Ag) en el eje x), realizado en dos condiciones, 25 °C (Figura 4A) y 55 °C (Figura 4B), donde la línea
55 sólida representa los primeros cinco ciclos realizados a 100 mV/s con un intervalo de tensión de 1,7 a 0 voltios frente a Na⁺/Na (correspondiente a -1 a -2,7 voltios frente a Ag⁺/Ag). Las líneas de puntos representan el 6° ciclo después de la autodescarga a 1,7 V durante 5 minutos. La Figura 4C representa la capacidad de descarga (en mAh.g⁻¹ en base a la masa del material activo del electrodo positivo) como una función de los ciclos. Los símbolos de diamante representan los resultados obtenidos a 25 °C con un primer ciclo realizado a 55 °C. Los símbolos de círculo hueco representan los resultados obtenidos a 25 °C para
60 todos los ciclos (primer y posteriores).

La Figura 5 muestra la evolución de la tensión (V) como una función de la capacidad (en mAh.g⁻¹ en base a la masa activa del material del electrodo positivo) para una batería de iones de Na que comprende una
65 composición electrolítica EC3 de acuerdo con la invención como un electrolito líquido no acuoso (Figura 5A) y para una batería de iones de Na que comprende una composición electrolítica EC1 (comparativa)

como un electrolito líquido no acuoso (Figura 5B). Los resultados se obtienen a 55 °C. En la Figura 5A y la Figura 5B, la línea continua representa los 10 primeros ciclos, la línea de puntos representa la curva de descarga después de la autodescarga a 4,3 V (ciclo n°) y la línea discontinua representa el ciclo de recuperación (n+1)°.

La Figura 6 muestra la evolución de la tensión (V) como una función de la capacidad (en mAh.g⁻¹ para 6A y en mAh para 6B), en base a la masa del material activo del electrodo positivo) para dos tipos de batería de iones de Na que comprenden una composición electrolítica EC3 de acuerdo con la invención como electrolito líquido no acuoso. Los resultados se obtienen a 55 °C. La Figura 6A corresponde a la Figura 1C. La Figura 6B corresponde a una celda 18650. El gráfico izquierdo representa los 10 primeros ciclos del protocolo de prueba antes de la autodescarga, y el gráfico derecho representa los 12-21 ciclos del protocolo de prueba después de la autodescarga a 4,3 V durante una semana. La doble flecha en el gráfico de la izquierda de la Figura 6B representa el delta entre el valor de capacidad inferior y el superior (945 mAh para los primeros 10 ciclos y 915 mAh para los ciclos 12-21).

La Figura 7 muestra la evolución de la tensión (V) como una función de la capacidad (en mAh.g⁻¹ en base a la masa del material activo del electrodo positivo) para dos tipos de batería de iones de Na que comprenden una composición electrolítica EC3 de acuerdo con la invención como electrolito líquido no acuoso. Los resultados se obtienen a 25 °C. La Figura 7A corresponde a la Figura 1B. La Figura 7B corresponde a una celda 18650. El gráfico de la izquierda representa los 10 primeros ciclos del protocolo de prueba antes de la prueba de autodescarga, y el gráfico de la derecha representa los 12-21 ciclos del protocolo de prueba después de la autodescarga a 4,3 V durante una semana. La doble flecha en cada gráfico de la Figura 7B representa el delta entre el valor de capacidad inferior y el superior (850 mAh para los primeros 10 ciclos y 840 mAh para los ciclos 12-21).

La Figura 8 muestra la evolución de la tensión (V) como una función de la capacidad (en mAh.g⁻¹ en base a la masa del material activo del electrodo positivo) para las baterías de iones de Na Na-B3 (Figura 8A), Na-B4 (Figura 8B), Na-B2 (Figura 8C), Na-B5 (Figura 8D) y Na-B6 (Figura 8E). Los resultados se obtienen a 55 °C. En cada figura, la línea continua representa los primeros 10 ciclos (1 a (n-1) ciclos), la línea de puntos representa la curva de descarga en el ciclo n después de la prueba de autodescarga a 4,3 V durante una semana y la línea discontinua representa el ciclo de recuperación (n+1)°.

La Figura 9 da la tensión (V) como una función de la capacidad (en mAh.g⁻¹ en base a la masa del material activo del electrodo positivo) para las baterías de iones Na Na-B7 (Figura 9A) y Na-B2 (Figura 9B). Los resultados se obtienen a 55 °C. En cada figura, la línea continua representa los primeros 10 ciclos, la línea de puntos representa la curva de descarga después de la prueba de autodescarga (ciclo n°) y la línea discontinua representa el ciclo de recuperación (n+1)°.

La Figura 10 muestra la evolución de la tensión (V) como una función de la capacidad (en mAh.g⁻¹ en base a la masa del material activo de electrodo positivo) para baterías de iones Na Na-B8 (Figura 10A), NaB9 (Figura 10B), Na-B10 (Figura 10C), Na-B11 (Figura 10D) y Na-B12 (Figura 10E). Los resultados se obtienen a 55 °C. En cada figura, la línea continua representa los primeros 10 ciclos, la línea de puntos representa la curva de descarga después de la prueba de autodescarga (ciclo n°) y la línea discontinua representa el ciclo de recuperación (n+1)°.

La Figura 11 muestra la evolución de la presión dentro de las celdas de iones de Na 18650 con soluciones electrolíticas EC1 (cuadrado hueco, comparativo) y EC3 (redondo sólido, invención) como función del ciclo de carga/descarga. Los datos se recogieron mediante el ciclo de las celdas 18650 correspondientes a 55 °C

La Figura 12 da la cantidad (abundancia relativa) de gases tras el tiempo de ciclo (minutos) para una celda de tipo Swagelok con solución electrolítica EC4 (Figura 12A) y para una celda de tipo Swagelok con solución electrolítica EC1 (Figura 12B) a 25 °C. El panel superior de la Figura 12A y la Figura 12B representa la evolución de la tensión (V) como una función del tiempo (minutos). Los tres paneles inferiores de la Figura 12A y la Figura 12B dan la abundancia relativa de diferentes gases: H₂ (76,2; 46,2), CO₂ (67,5; 222), POF₃ (casi nulo para ambos), etileno (C₂H₄) (7,1; 17,4) y fluorotrimetilsilano (Me₃SiF)(5; 15) como función del tiempo (minutos). Las flechas indican qué curva tiene el eje Y derecho.

La Figura 13 proporciona la cantidad (abundancia relativa) de gases tras el tiempo de ciclo (minutos) para una celda de tipo Swagelok con solución electrolítica EC2 (Figura 13A) y para una celda de tipo Swagelok con solución electrolítica EC3 (Figura 13B) a 55 °C. El panel superior de la Figura 13A y la Figura 13B representa la evolución de la tensión (V) como una función del tiempo (minutos). Los tres paneles inferiores de la Figura 13A y la Figura 13B dan la abundancia relativa de diferentes gases: H₂ (105,3; 82,3), CO₂ (1196,4; 297), POF₃ (ninguno; 100), C₂H₄ (2,3; 4,3) y fluorotrimetilsilano (Me₃SiF) (ninguno; 43) como función del tiempo (minutos). Las flechas indican qué curva tiene el eje Y derecho.

La Figura 14 muestra la capacidad de descarga en mAh como una función del número de ciclos, para el ciclo C1- D1 y C/10 - D/10 (un ciclo C/10 cada 10 ciclos C1), a 25 °C para la celda cilíndrica 18650 del ejemplo 5; el gráfico insertado muestra la evolución de la tensión (V) como una función de la capacidad (en mAh) para el ciclo 10 y 2000 en el que la celda estaba en ciclo con velocidad C/10: D/10.

La Figura 15 muestra la capacidad de descarga en mAh como una función del número de ciclos, primero a una velocidad de ciclo C10 - D10 (primeros 100 ciclos) a 55 °C y después a una velocidad de 1C - 1D a 25 °C para la celda cilíndrica 18650 del ejemplo 6.

La Figura 16 muestra los datos de impedancia de varias composiciones electrolíticas y una composición de la técnica anterior descrita en el Ejemplo 7.

La Figura 17 muestra la evolución de la tensión (V) como una función de la capacidad (en mAh.g⁻¹ en base a la masa del material activo del electrodo positivo) para la celda del ejemplo 17. Las líneas sólidas representan el ciclo (n-1)^o antes de la prueba de autodescarga, la línea de puntos representa la curva de descarga después de la autodescarga a 4,3 V (ciclo n^o) y las líneas discontinuas representan el ciclo de recuperación (n+1)^o, donde n es 10.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de composiciones electrolíticas

1. Preparación de mezclas de EC-PC-DMC

Se prepararon cuatro composiciones electrolíticas (EC1 a EC4) mediante al mezclar

- un solvente: carbonato de etileno (EC) - carbonato de propileno (PC) - carbonato de dimetilo (DMC) con una relación de 1:1:1 en volumen (v/v),
- una sal: 1 M de NaPF₆, y
- aditivos.

Los aditivos de las composiciones EC1 a EC4 se dan en la siguiente tabla (en % en peso con relación al peso total del solvente y la sal):

Composición electrolítica	NaODFB (% en peso)	TMSPi (% en peso)	carbonato de vinileno (% en peso)	succinonitrilo (% en peso)
EC1 (comparativa)	0,5	1,0	3,0	-
EC2 (comparativa)	0,5	-	3,0	3,0
EC3	0,5	0,2	3,0	3,0
EC4	0,5	1	3,0	3,0
EC5	0,1	0,2	3,0	3,0
EC6	0,3	0,2	3,0	3,0
EC7	0,4	0,2	3,0	3,0
EC8	0,8	0,2	3,0	3,0
EC9	0,5	0,2	3,0	1,0

EC1 a EC9 se prepararon de acuerdo con el mismo método descrito en lo sucesivo en donde la masa de los aditivos se adaptó para cada solución electrolítica.

En detalle para EC3, se añadieron 1 ml de EC (Dodochem®), 1 ml de PC (Dodochem®) y 1 ml de DMC (Dodochem®) a un vial y se mezclaron. La masa del solvente fue de 3,59 g (1,32 g de EC + 1,2 g de PC + 1,07 g de DMC). Subsecuentemente, se añadió 0,504 g de NaPF₆ (Stella®) para alcanzar la concentración de 1 M. La masa total de esta mezcla fue de 4,1 g. En consecuencia, se añadió además 123 mg de succinonitrilo (Aldrich®), 123 mg de carbonato de vinileno (Aldrich®), 21 mg de NaDFOB (Aldrich®) y 8 mg de TMSPi (Aldrich®). El succinonitrilo es un sólido ceroso a temperatura ambiente (punto de fusión a alrededor de 60 °C) y se calentó por primera vez a 70 °C para permitir que la masa apropiada se extrajera mediante el uso de una pipeta Pasteur.

2. Preparación de otras mezclas electrolíticas

También se prepararon otras soluciones electrolíticas (EC10 a EC14). Estas soluciones electrolíticas comprenden los mismos aditivos y sal que EC3, pero tienen una composición de solvente diferente, como se indica en la tabla más abajo. EC10 a EC14 se prepararon con el mismo método descrito anteriormente para

EC3, pero con el solvente adecuado (carbonato de etilo metilo, carbonato de dietilo y diglima de Sigma Aldrich®).

Composición electrolítica	Solvente		
EC10	carbonato de etileno	carbonato de propileno	carbonato de etil metilo
	relación de volumen: 0,25:0,25:0,5		
EC11	carbonato de etileno	carbonato de propileno	carbonato de etil metilo
	relación de volumen: 1:1:1		
EC12	carbonato de etileno	carbonato de propileno	carbonato de dimetilo
	relación de volumen: 0,25:0,25:0,5		
EC13	carbonato de etileno	carbonato de propileno	carbonato de dietilo
	relación de volumen: 1:1:1		
EC14	carbonato de etileno	carbonato de propileno	diglima
	relación de volumen: 0,25:0,25:0,5		

Ejemplo 2: Rendimiento electroquímico en baterías de iones de Na

1. Preparación de celdas de tipo botón 2032

Las prestaciones electroquímicas de las composiciones electrolíticas EC1, y EC3, EC5 a EC14 se probaron en celdas de botón que tienen la siguiente configuración.

El electrodo positivo se preparó mediante la mezcla de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF, carga de masa: 12,6 mg/cm²), con fluoruro de polivinilideno (PVdF, 3,0 % en peso) y negro de carbón (3,0 % en peso). La mezcla resultante se dispersó en N-metilpirrolidina (NMP) para formar una suspensión homogénea, que después se fundió en un colector de corriente hecho de una hoja de aluminio. El electrodo positivo se secó a 120 °C y después se presionó con una máquina de rodillos.

El electrodo negativo se preparó mediante la mezcla de carbono duro (carga de masa 6,1 mg/cm²) con PVdF (3,0 % en peso) y negro de carbón (3,0 % en peso). La mezcla resultante se dispersó en N-metilpirrolidina (NMP) para formar una suspensión homogénea, que después se fundió en un colector de corriente hecho de una hoja de aluminio. El electrodo positivo se secó a 120 °C y después se presionó con una máquina de rodillos.

El electrodo positivo y el electrodo negativo se cortaron en un disco circular de 13 mm de diámetro y se secaron a 80 °C al vacío (menos de 100 mbar) durante 24 horas. Un separador (separador de fibra de vidrio Whatman®, GF/D) se empapa con 15-16 gotas de una composición electrolítica de EC1, y EC3, EC5 a EC14. Después, las celdas de tipo botón 2032 se ensamblaron en atmósfera de argón apilando en una lata positiva el electrodo positivo, el separador, el electrodo negativo, un disco de metal para proporcionar presión, un resorte de metal para proporcionar presión homogénea y se selló con una lata negativa, donde el contenido de agua y oxígeno es menor de 1 ppm. Las celdas de tipo botón 2032 que contienen las composiciones electrolíticas EC1, y EC3, EC5 a EC14 corresponden a las baterías de iones Na Na-B1 a Na-B12, respectivamente, y las correspondencias se dan en la tabla más abajo:

Celda de tipo botón 2032	Composición electrolítica
Na-B1 (comparativa)	EC1
Na-B2	EC3
Na-B3	EC5
Na-B4	EC6
Na-B5	EC7
Na-B6	EC8
Na-B7	EC9
Na-B8	EC10
Na-B9	EC11
Na-B10	EC12
Na-B11	EC13
Na-B12	EC14

2. Procedimiento de prueba de autodescarga y ciclo

Todo el proceso se llevó a cabo a una temperatura fija (55/25/0 °C), con un intervalo de tensión de 2,0 a 4,3 V.

5 El procedimiento de prueba incluyó las siguientes etapas:

1. Después del ensamble, las celdas completas de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ /carbón duro Na-B1 a Na-B12 se cargaron-descargaron durante 10 ciclos a C/5 ($1\text{C} = 128 \text{ mA.g}^{-1}$). El décimo ciclo se considera el ciclo n-1° para el propósito más abajo. Cualquiera que sea la temperatura usada para los otros ciclos, el primer ciclo se lleva a cabo a 55 °C.

2. La celda se cargó a 4,3 V (100 % de estado de carga (SoC)), después se dejó reposar durante 7 días sin aplicar corriente, pero se monitoreó la tensión, seguido de descargar la celda a 2,0 V. Todo el ciclo se denominó ciclo de autodescarga y se consideró que era el ciclo n° para el propósito más abajo.

3. Después, la celda se cargó y se descargó a C/5 durante 10 ciclos más, lo que se denominó recuperación. El primer ciclo de esta ronda se considera el ciclo n+1° para el propósito más abajo.

La capacidad (Q) de la celda de tipo botón 2032 se calcula al final (descarga) del ciclo n-1°, el ciclo n° y el ciclo n+1°. La relación $((Q_{n-1} - Q_n) * 100) / Q_{n-1}$ da la pérdida de capacidad en autodescarga (en porcentaje) de la celda de botón. La capacidad recuperada (en porcentaje) de la celda de botón se calcula como la relación $(Q_{n+1} * 100) / Q_{n-1}$.

25 3. Rendimiento electroquímico de la batería de iones de Na Na-B2

Las curvas de carga/descarga de la batería de iones de Na Na-B2 a temperaturas de 0 °C, 25 °C y 55 °C se representan en las Figuras 1A y 1B.

30 Como se muestra, a temperaturas de 0 °C y 25 °C, las curvas de carga/descarga para los ciclos 1 a 10 y los ciclos 12 a 21 se superponen entre sí. En consecuencia, la capacidad recuperada está cerca del 100 %. Por lo tanto, a estas temperaturas no hay deslizamiento en la capacidad que muestra la ausencia de reacción parásita en el electrodo positivo y negativo y, por lo tanto, indica la formación de una interfase de electrolito sólido estable (SEI) y una interfase de electrolito de cátodo (CEI).

35 A una temperatura de 55 °C, el período de reposo de una semana a SoC completo provoca solo una ligera pérdida de capacidad del 3 %. Esto confirma la notable estabilidad de SEI incluso en condiciones extremas tales como alta temperatura, que contribuyen a minimizar las reacciones secundarias y, por lo tanto, a evitar el consumo de los materiales activos (electrolito, materiales de electrodos, etc.).

40 La Figura 2 da la capacidad de descarga (en porcentaje) de la batería de iones de Na Na-B2 en diferentes momentos (antes de la autodescarga (Q_{n-1}), en autodescarga (Q_n) y después de la autodescarga (Q_{n+1})) para las diferentes temperaturas (0 °C, 25 °C y 55 °C). A 0 °C y 25 °C, la batería de iones de Na Na-B2 muestra una pérdida de capacidad muy baja durante la autodescarga (3 %) y una capacidad de recuperación de capacidad del 100 % después de 1 semana de autodescarga (Q_{n+1}). A 55 °C, la batería de iones de Na Na-B2 muestra una pérdida de capacidad baja durante la autodescarga (10 %) y una recuperación de capacidad muy buena (97 %).

50 El valor de la capacidad de descarga de la batería de iones de Na NA-B2 se muestra en la Figura 3. Como se esperaba, el aumento de la temperatura aumenta el valor de la capacidad de descarga de la batería de iones de Na Na-B2. Durante los ciclos 1 a 10 y 12 a 21, este valor es bastante estable a las diferentes temperaturas (disminución baja a 0 °C). El ciclo 11 (autodescarga) muestra una capacidad de descarga disminuida para todas las temperaturas, que después se aumenta en el ciclo 12 al valor de capacidad de descarga en el ciclo 9 (0 °C y 25 °C), o después se aumenta en el ciclo 12 al valor de descarga bastante en el ciclo 9 (55 °C). Esto refleja el porcentaje de capacidad de descarga dado en la Figura 2.

55 La importancia de llevar a cabo el primer ciclo a alta temperatura (de temperatura ambiente a 70 °C) se muestra a través de la Figura 4. Las Figuras 4A y 4B muestran los voltamogramas cíclicos de la batería de iones de Na realizados a 25 °C y 55 °C. La línea continua muestra los primeros cinco ciclos donde la formación de SEI estable se observa por la aparición de un pico redox fuerte en el primer ciclo (-0,005 V a 25 °C y -0,010 V a 55 °C) y su desaparición en los ciclos consecutivos en donde el valor de la corriente está cerca de cero. En consecuencia, la superficie se pasiva durante el primer ciclo en ambas condiciones, 25 °C y 55 °C. El 6° ciclo de autodescarga muestra resultados interesantes diferentes para estas condiciones. Cuando aparece un pico de reducción fuerte a 25 °C (mismo valor que para el primer ciclo), no hay un valor pico a 55 °C y, por el contrario, un valor de corriente cercano a cero. Este resultado indica una mejor estabilidad de la capa de pasivación formada cuando se forma a 55 °C que a 25 °C. La Figura 4C muestra el impacto de la estabilidad de SEI sobre la capacidad de recuperación del final de autodescarga desde diferentes temperaturas usadas

en el primer ciclo (25 °C frente a 55 °C). Como se muestra en esta figura, la capacidad de descarga es mayor en la autodescarga (Q_n) y después de la autodescarga (Q_{n+1}) cuando el primer ciclo se lleva a cabo a 55 °C.

Reunidos, estos resultados muestran que la batería de iones de Na Na-B2 permite lograr un rendimiento de ciclo muy bueno a la temperatura nominal para la batería que se usará (0 °C y 25 °C) así como también a alta temperatura (55 °C).

Los inventores compararon después el rendimiento electroquímico entre las baterías de iones de Na Na-B1 (comparativa) y Na-B2 (invención) a 55 °C (Figura 5). Como se muestra, la recuperación de la capacidad después de la autodescarga para Na-B1 es del 91 % mientras que este valor es del 97 % para Na-B2. Por lo tanto, la adición de succinonitrilo a la combinación de aditivos de EC1 conduce inesperadamente a una mayor capacidad de retención de la capacidad.

Los inventores también compararon el rendimiento electroquímico entre la celda de tipo botón 2032 y la celda 18650 (ver Ejemplo 3 para la composición) que contenían ambas la composición electrolítica EC3. El procedimiento de prueba se aplicó en ambos casos (con $1C = \sim 1200 \text{ mAh.g}^{-1}$ para la celda 18650). Las curvas de carga/descarga a 55 °C se representan en la Figura 6. Como se muestra, los rendimientos de ciclo son muy similares, con una recuperación de la capacidad después de la autodescarga del 97 % en ambos casos. La Figura 7 da el rendimiento electroquímico comparado a 25 °C. Aquí también, los rendimientos de ciclo son muy similares, con una recuperación de capacidad después de la autodescarga del 97 % en ambos casos. Reunidos, estos resultados muestran que la composición electrolítica EC3 permite lograr un rendimiento de ciclo muy bueno en diferentes tipos de celdas y a la temperatura nominal para la batería a utilizar (25 °C) así como también a alta temperatura (55 °C).

4. Impacto de la cantidad de NaODFB en el rendimiento electroquímico de las baterías de iones de Na de la invención (baterías de iones de Na Na-B2 a Na-B6)

Los inventores probaron diferentes cantidades de NaODFB en celdas de tipo botón 2032 y su impacto en los rendimientos electroquímicos. El rendimiento electroquímico de las baterías de iones de Na Na-B2 a Na-B6 se representa en la Figura 7. La pérdida de capacidad y la capacidad recuperada para cada batería de iones de Na se dan en la tabla más abajo (ordenadas por aumento de la cantidad de NaODFB).

Batería de iones de Na	Pérdida de capacidad (%)	Capacidad recuperada (%)
Na-B3	16	89
Na-B4	10,5	94
Na-B2	11,6	95
Na-B5	10,3	95
Na-B6	11,2	95

A partir de estos resultados, se puede concluir que todas las baterías de iones de Na Na-B2 a Na-B6 muestran un rendimiento electroquímico muy bueno, y que el aumento de la cantidad de NaODFB por encima de 0,3 % en peso tiene poco impacto en la pérdida de capacidad y la capacidad recuperada. Además, los inventores descubrieron que 0,5 % en peso de NaODFB es la cantidad óptima necesaria para la formulación electrolítica. De hecho, el uso de menos NaODFB da como resultado una formación menos eficiente de SEI (por ejemplo, Na-B3 con 0,1 % de NaODFB) y el uso de una mayor cantidad de NaODFB da como resultado un aumento en la impedancia de la celda debido al crecimiento del grosor de SEI.

5. Impacto de la cantidad de succinonitrilo en el rendimiento electroquímico de las baterías de iones de Na de la invención (baterías de iones de Na Na-B2 y Na-B8)

Los inventores probaron diferentes cantidades de succinonitrilo en celdas de tipo botón 2032 y su impacto en el rendimiento electroquímico. El rendimiento electroquímico de las baterías de iones de Na Na-B2 y Na-B8 se representa en la Figura 9. La pérdida de capacidad y la capacidad recuperada para cada batería de iones de Na se dan en la tabla más abajo.

Batería de iones de Na	Pérdida de capacidad (%)	Capacidad recuperada (%)
Na-B2	10	95
Na-B8	11,3	93

A partir de este resultado, el uso de 3 % en peso de succinonitrilo da las mejores prestaciones electroquímicas.

6. Impacto de los carbonatos lineales en el rendimiento electroquímico de las baterías de iones de Na de la invención (baterías de iones de Na Na-B8 a Na-B12)

Los inventores probaron diferentes composiciones de solvente con diferentes carbonatos lineales o una relación diferente con DMC (Na-B10) para la composición electrolítica de baterías de iones de Na. El rendimiento electroquímico de las baterías de iones de Na Na-B8 a Na-B12 se representa en la Figura 10. La pérdida de capacidad y la capacidad recuperada para las baterías de iones de Na Na-B8 a Na-B12 se dan en la tabla más abajo.

Batería de iones de Na	Pérdida de capacidad (%)	Capacidad recuperada (%)
Na-B8	86	100
Na-B9	84	93
Na-B10	83,4	93
Na-B11	84,4	97
Na-B12	66	100

Las baterías de iones de Na Na-B8 a Na-B12 lograron un rendimiento de ciclo muy bueno.

Ejemplo 3: Estudio de formación de gases

1. Estudio de presión en celda 18650 comercial

El uso de grandes cantidades de material activo del electrodo y electrolito es una razón principal para la producción de grandes cantidades de subproducto gaseoso en celdas 18650 en comparación con celdas de botón 2032 o tipo Swagelok (ver más abajo). Por lo tanto, las celdas 18650 se usan específicamente para seguir los cambios de presión durante el ciclo.

Las soluciones electrolíticas EC1 (comparativa) y EC3 (invención) se implementaron en una celda de iones de Na 18650 (TIAMAT) compuesta de un cátodo de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y un ánodo de carbono duro pre-sodificado. La carga de masa del $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y el carbono duro fueron exactamente las mismas que las usadas para las celdas de tipo botón 2032, específicamente alrededor de 12 mg/cm² para $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y alrededor de 6 mg/cm² para carbono duro con una relación en peso de material activo positivo a negativo de 2:1. La cantidad total del material activo usado en la celda 18650 es de alrededor de 9,5 g de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (alrededor de 15 mg en celdas de botón 2032). Los electrodos positivo y negativo están recubiertos en ambos lados de la hoja de aluminio y se enrollan juntos mediante el uso de un separador Celgard para separarlos físicamente. Los electrodos de la herida con separador se colocan después en latas de tipo cilíndrico con un tamaño de 18 mm de diámetro y 65 mm de longitud y se llenan con el electrolito en estudio. Se usan casi 6 g de electrolito para cada celda y la lata se sella mediante el uso de una tapa.

Los análisis de presión en celdas 18650 se llevan a cabo en una configuración experimental casera donde se coloca una fibra óptica en la celda 18650 que sigue los cambios de presión durante el ciclo. El ciclo de carga y descarga se realizó a 55 °C con un intervalo de tensión de 2,0 a 4,3 V.

Los inventores midieron la presión dentro de la celda durante el ciclo, que se informa en la Figura 11. Como se muestra en esta figura, la presión dentro de la celda de iones de Na con EC1 aumentó constantemente durante el ciclo con una evolución severa después de 10 ciclos. La presión alcanzó 16 bares después de aproximadamente 55 ciclos y activó la rotura del dispositivo de interrupción del circuito (CID) de la celda. Por el contrario, la presión dentro de la celda de iones de Na con EC3 tuvo un aumento bajo a aproximadamente 3 bar dentro de los primeros 5 ciclos en donde alcanzó una meseta con una evolución de presión muy menor, si la hubo, durante el ciclo. Estos resultados muestran que únicamente el electrolito de la invención permite mantener a un nivel bajo la presión dentro de una celda comercial.

Los inventores estudiaron mediante cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas los gases implicados en este aumento de presión con el uso de la solución electrolítica EC1. Los principales gases encontrados fueron CO₂ y fluorometilsilano (un subproducto de la reacción de TMSPI).

2. Datos analíticos de formación de subproductos gaseosos

Los inventores probaron diferentes combinaciones de aditivos y compararon el nivel de formación de subproductos gaseosos durante el ciclo. Para este fin, las soluciones electrolíticas EC1, EC2, EC3 y EC4 se usaron en celdas de tipo Swagelok caseras que se conectaron directamente a un espectrómetro de masas para estudiar todos los gases formados. Los electrodos positivo y negativo eran una película autónoma mediante el uso de un aglutinante de politetrafluoroetileno (PTFE) (10 % en peso a una mezcla de material

activo y carbono conductor en la relación 85: 15). Las celdas se ciclaron a una velocidad de C/10 (1C= 128 mAh.g⁻¹). Los resultados de los análisis de espectrometría de masas electroquímica se representan en las Figuras 12 y 13.

La Figura 12 muestra las emisiones de gas en celdas de tipo Swagelok con solución electrolítica EC1 y la celda de tipo Swagelok con solución electrolítica EC4 a 25 °C. Las composiciones electrolíticas EC1 y EC4 solo difieren en que EC4 comprende además succinonitrilo. Como se muestra en esta figura, la cantidad total de subproductos gaseosos formados disminuye con EC3, lo que muestra el impacto del succinonitrilo en la reducción de subproductos gaseosos.

La Figura 13 comparó los subproductos gaseosos en una celda de tipo Swagelok con una composición electrolítica EC2 y una celda de tipo Swagelok con una composición electrolítica EC3 a 55 °C. Las soluciones electrolíticas EC2 y EC3 difieren entre sí en que EC3 comprende TMSPi añadido. Como se muestra en esta figura, la cantidad de cada subproducto gaseoso disminuye cuando se usa EC3. Este resultado muestra que existe un efecto sinérgico entre el succinonitrilo y el TMSPi que disminuye la formación de subproductos gaseosos.

En conjunto, las Figuras 12 y 13 muestran que la eliminación de succinonitrilo o TMPSi da como resultado un mayor nivel de formación de subproducto gaseoso, y que se requiere la combinación de estos dos componentes para disminuir el nivel de subproducto gaseoso.

Ejemplo 4: Humectabilidad de las composiciones electrolíticas de la invención

Para evaluar la capacidad de humectación del electrolito, las mediciones del ángulo de contacto del electrolito EC3 en una película de tres capas PP/PE/PP (separador Celgard®) se realizaron mediante el uso del dispositivo KRUSS DSA100 dentro de 10 segundos. En primer lugar, el separador de PP/PE/PP se colocó sobre el vidrio sustraído de forma plana. Después, se colocaron 10 µl de electrolito sobre la superficie del separador. Por último, la cámara en el dispositivo KRUSS DSA100 captura la imagen del líquido en el separador, y se analizó el ángulo de contacto.

Obviamente, el EC3 puede humedecer completamente el separador de PP/PE/PP.

Ejemplo 5: Celdas cilíndricas 18650 a 25 °C

Se ensamblaron celdas de tipo cilíndrico 18650. Para este propósito, las celdas secas (capacidad reversible 900 mAh, celdas de alta energía) que tienen Na₃V₂(PO₄)₂F₃ (NVPF) y carbono duro (HC) como electrodos positivo y negativo, respectivamente, se obtuvieron de la empresa TIAMAT, Francia, y se rellenaron con la composición electrolítica EC12 (ver ejemplo 1). La celda se usó para alta densidad de energía.

La celda se cicló a 25 °C a una velocidad de 1C - 1D (1C = 128 mAh/g) dentro de la ventana de potencial de 2 - 4,25 V. Para cada 10 ciclos, la velocidad de ciclo se ralentizó a un ciclo C/10: Ciclo D/10 para verificar la capacidad máxima disponible en la celda. La retención de capacidad medida para 1C y C/10 se muestra en la Figura 14 con el gráfico insertado que muestra el perfil electroquímico para el ciclo 10 y el ciclo 2000 en el que la celda estaba en ciclo a un ciclo C/10: D/10.

Los datos observados en estas celdas 18650 mediante el uso del electrolito EC12 están a la par con los resultados observados en celdas de botón. La retención de capacidad del 87 % (en ciclos C/10) después de 2000 ciclos muestra la estabilidad del electrolito EC12. Además, no se observa un aumento adicional de presión en la celda durante el ciclo y no se observó rotura de ningún dispositivo de interrupción de corriente (CID).

Ejemplo 6: Ciclo temporal de celda 18650 a 55 °C

Se obtuvo otra celda seca 18650, esta vez con electrodos de carga relativamente baja (capacidad reversible máxima: 700 mAh) de TIAMAT, Francia y se rellenó con la composición electrolítica EC12. La celda se formuló a 55 °C durante 2 ciclos y después se cicló a una velocidad de C/10 durante 100 ciclos a 55 °C para aumentar las degradaciones. Después del ciclo a alta temperatura, la celda se llevó a 25 °C y se cicló a una velocidad de 1C-1D.

Los 100 ciclos iniciales se llevaron a cabo en condiciones adversas (55 °C y velocidad lenta- C/10) para promover la degradación del electrolito. Aun así, como se muestra en la Figura 15, la celda mostró una capacidad bastante estable a 55 °C, así como también en un ciclo largo a 25 °C durante más de 2000 ciclos (80 % a 2500 ciclos). Muestra la formación de interfases estables en electrodos positivos y negativos, por lo tanto, el rendimiento de ciclo estable durante el ciclo largo.

Ejemplo 7: Uso de un éster de carboxilato.

Las composiciones electrolíticas de acuerdo con la invención se prepararon mediante el uso del aditivo y la sal de EC3 en la misma cantidad relativa y una mezcla de solventes que comprende acetato de metilo (MA) al 4 % o 20 % (v/v en base al volumen total de la mezcla de solventes) así como también carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de dimetilo (DMC). Las respectivas relaciones de volumen de las mezclas de solventes son:

EC/PC/DMC/MA = 25: 25: 46: 4; y se llama EC15; y
EC/PC/DMC/MA = 25: 25: 30:20; y se llama EC16.

Los datos de impedancia se midieron a temperaturas de 10 °C, 25 °C, 40 °C y 55 °C. Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo en celdas de tipo botón 2032 mediante el uso de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y carbono duro como electrodos positivo y negativo, respectivamente. Para este propósito se usa un ciclador biológico MPG-2 integrado con un analizador de impedancia y las mediciones se realizaron mediante el uso de espectroscopia de impedancia electroquímica potenciostática (PEIS). Se usa una señal de tensión de entrada de una sola onda sinusoidal de 10 mV de amplitud sinusoidal para sondear la interfase y se mide la señal de salida. El intervalo de frecuencia de 10 kHz a 100 mHz se usa para los análisis mediante el registro de 6 puntos por década en escala logarítmica. Se llevaron a cabo mediciones similares para:

- una composición electrolítica de la técnica anterior 1 M de NaPF_6 en EC-PC-DMC (1:1:1) sin aditivo; y
- otra composición de la invención EC12, que no comprende MA.

Los gráficos de impedancia resultantes se muestran en la Figura 16.

Ejemplo 8: Mezclas de sal de sodio: NaPF_6 y NaTFSI

En este ejemplo, la sal de sodio es una mezcla de NaPF_6 y NaTFSI. La composición electrolítica corresponde a EC12 excepto por la presencia de NaTFSI que está presente en una cantidad de 3 % en peso en base al peso total del solvente y la sal electrolítica. Las celdas de tipo botón se ensamblaron mediante el uso de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y carbono duro como electrodos positivo y negativo respectivamente. Las celdas se ciclaron a 55 °C y se mantuvieron para la prueba de autodescarga a 55 °C en estado cargado durante una semana. La Figura 17 muestra la evolución de la tensión (V) como una función de la capacidad (en mAh.g⁻¹ en base a la masa del material activo del electrodo positivo)

La línea sólida representa el ciclo (n-1)^o antes de la prueba de autodescarga, la línea de puntos representa la curva de descarga después de la autodescarga a 4,3 V (ciclo n^o) y la línea discontinua representa el ciclo de recuperación (n+1)^o, donde n es 10. Casi el 86,3 % de la capacidad del ciclo 9^o se retiene después de la autodescarga a 4,3 V durante una semana y se recupera el 95 % de la capacidad en el siguiente ciclo de recuperación.

Como se muestra, la recuperación de la capacidad después de la autodescarga es del 95 %, lo que indica que NaTFSI puede añadirse como sal adicional en la combinación de electrolitos propuesta.

REIVINDICACIONES

1. Una composición electrolítica que comprende al menos una sal de sodio disuelta en un solvente y una combinación de aditivos, en donde:
 - dicho solvente comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, un éster de carboxilato tal como acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de etilo y propionato de metilo, 4-fluorotolueno, 1,1,2,2-tetrafluoroetil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter, carbonato de difluoroetileno, difluoroacetato de etilo y diglima, y
 - la combinación de aditivos comprende al menos tris(trimetilsilil)fosfito (TMSPi) y succinonitrilo (SN).
2. La composición electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cantidad de TMSPi varía de 0,05 a 10 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente.
3. La composición electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la cantidad de SN varía de 0,1 a 5 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente.
4. La composición electrolítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la combinación de aditivos comprende además al menos un aditivo adicional elegido en el grupo que comprende: carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno y difluoro(oxalato)borato de sodio (NaODFB).
5. La composición electrolítica de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la cantidad de NaODFB varía de 0,05 a 10 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente.
6. La composición electrolítica de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en donde la cantidad de carbonato de vinileno y/o la cantidad de carbonato de viniletileno varía cada una de 0,1 a 10 % en peso, en base al peso total de la sal de sodio y el solvente.
7. La composición electrolítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en donde la combinación de aditivos comprende TMSPi, SN, NaODFB y carbonato de vinileno.
8. La composición electrolítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dicho solvente es una mezcla de al menos un primer y un segundo compuestos, dicho primer compuesto es carbonato de etileno y dicho segundo compuesto se selecciona del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, un éster de carboxilato tal como acetato de metilo y propionato de etilo, diglima y 1,1,2,2-tetrafluoroetil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter.
9. La composición electrolítica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde dicha mezcla de al menos dos compuestos es una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de propileno, preferentemente en una relación en volumen de 1:1.
10. La composición electrolítica de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el solvente comprende además un tercer compuesto, dicho tercer compuesto se selecciona del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, un éster de carboxilato tal como acetato de metilo y propionato de etilo, diglima y 1,1,2,2-tetrafluoroetil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter.
11. La composición electrolítica de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicho tercer compuesto se selecciona del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, diglima y carbonato de dietilo.
12. La composición electrolítica de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en donde dicho solvente es una mezcla de al menos una primera y una segunda composiciones, dicha primera composición que es carbonato de etileno y/o carbonato de propileno, y dicha segunda composición que se selecciona del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dietilo, un éster de carboxilato tal como acetato de metilo y propionato de etilo, diglima, 1,1,2,2-tetrafluoroetil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter y mezcla de estos.
13. La composición electrolítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la sal de sodio es NaPF_6 , preferentemente mezclada con otra sal de sodio tal como perclorato de sodio (NaClO_4), bis(fluorosulfonil)imida de sodio (NaFSI), bis(trifluorometanosulfonil)imida de sodio (NaTFSI), fluorosulfonil-(trifluorometanosulfonil)imida de sodio (NAFTFSI), bis(pentafluoroetanoil)imida de sodio

(NaBETI), tetrafluoroborato de sodio (NaBF_4), y una de sus mezclas, ventajosamente la proporción de NaPF_6 varía de 50 a 99 % en peso del peso total de sal(es) de sodio.

14. El uso de la composición electrolítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, como un electrolito líquido no acuoso en una batería de iones de Na, en donde preferentemente el primer ciclo de carga se lleva a cabo a una temperatura de 25 °C a 70 °C.

15. Una batería de iones de Na que comprende:

- al menos un electrodo positivo que comprende al menos un material activo del electrodo positivo y un colector de corriente;
- al menos un electrodo negativo que comprende un material activo del electrodo negativo y un colector de corriente; y
- al menos un separador impregnado con un electrolito líquido no acuoso, dicho separador se coloca entre dicho electrodo positivo y dicho electrodo negativo;

en donde dicho electrolito líquido no acuoso es una composición electrolítica como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

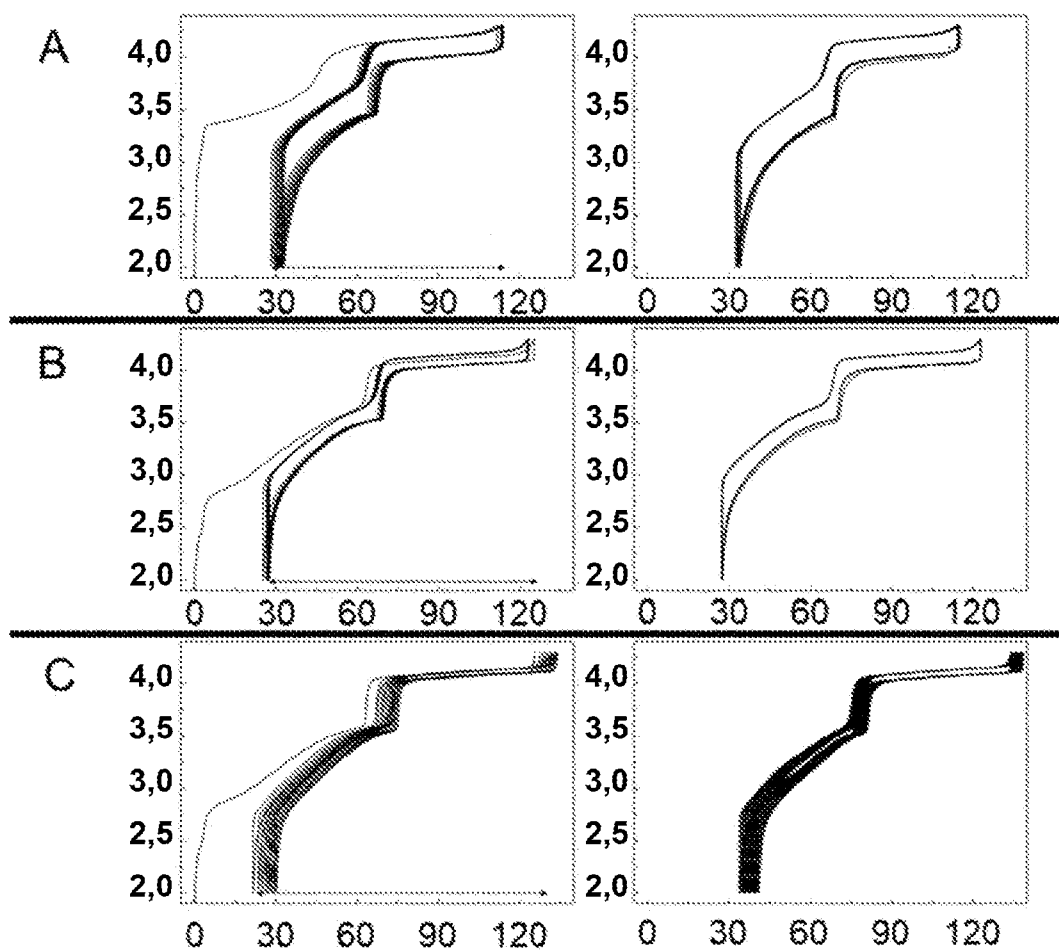


Figura 1

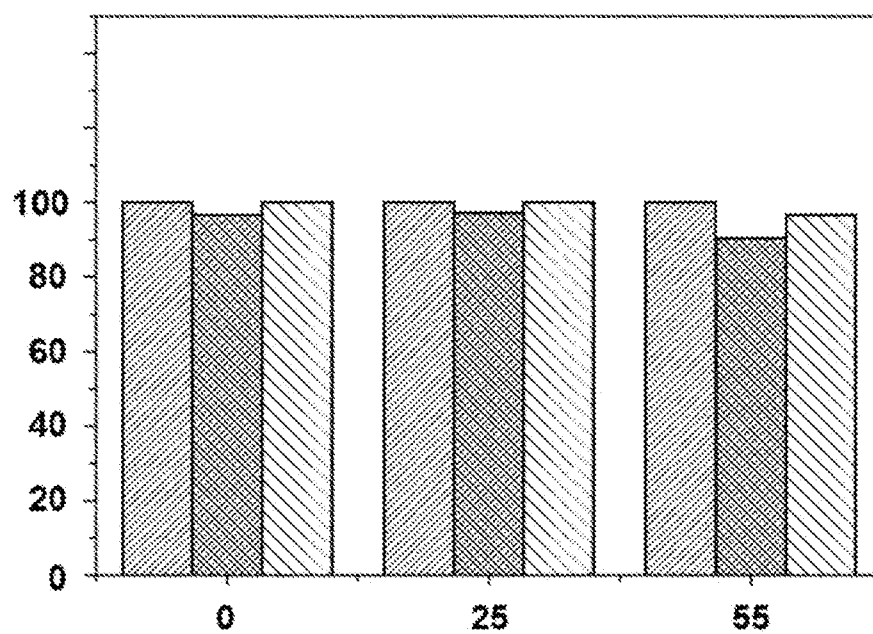


Figura 2

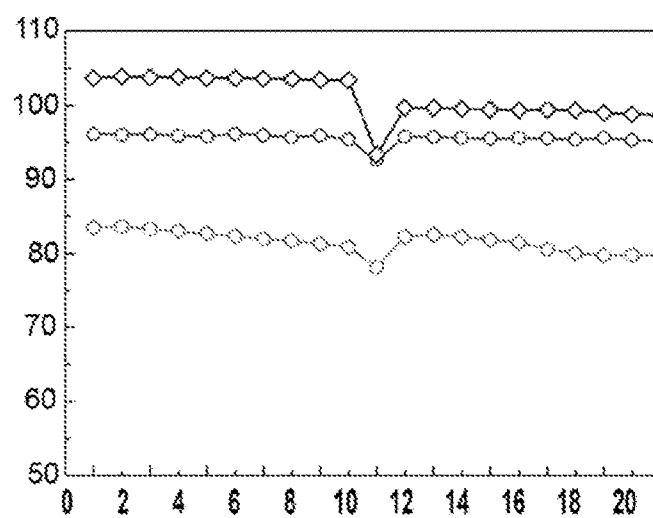


Figura 3

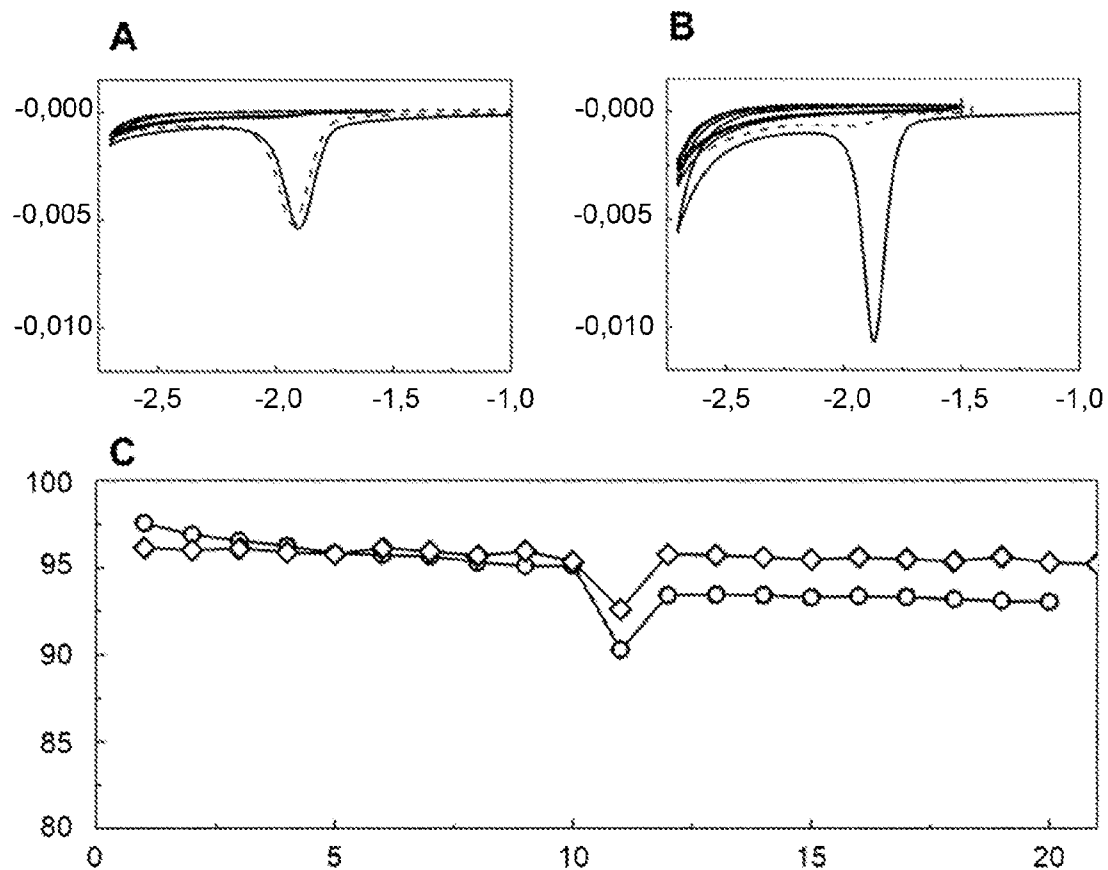


Figura 4

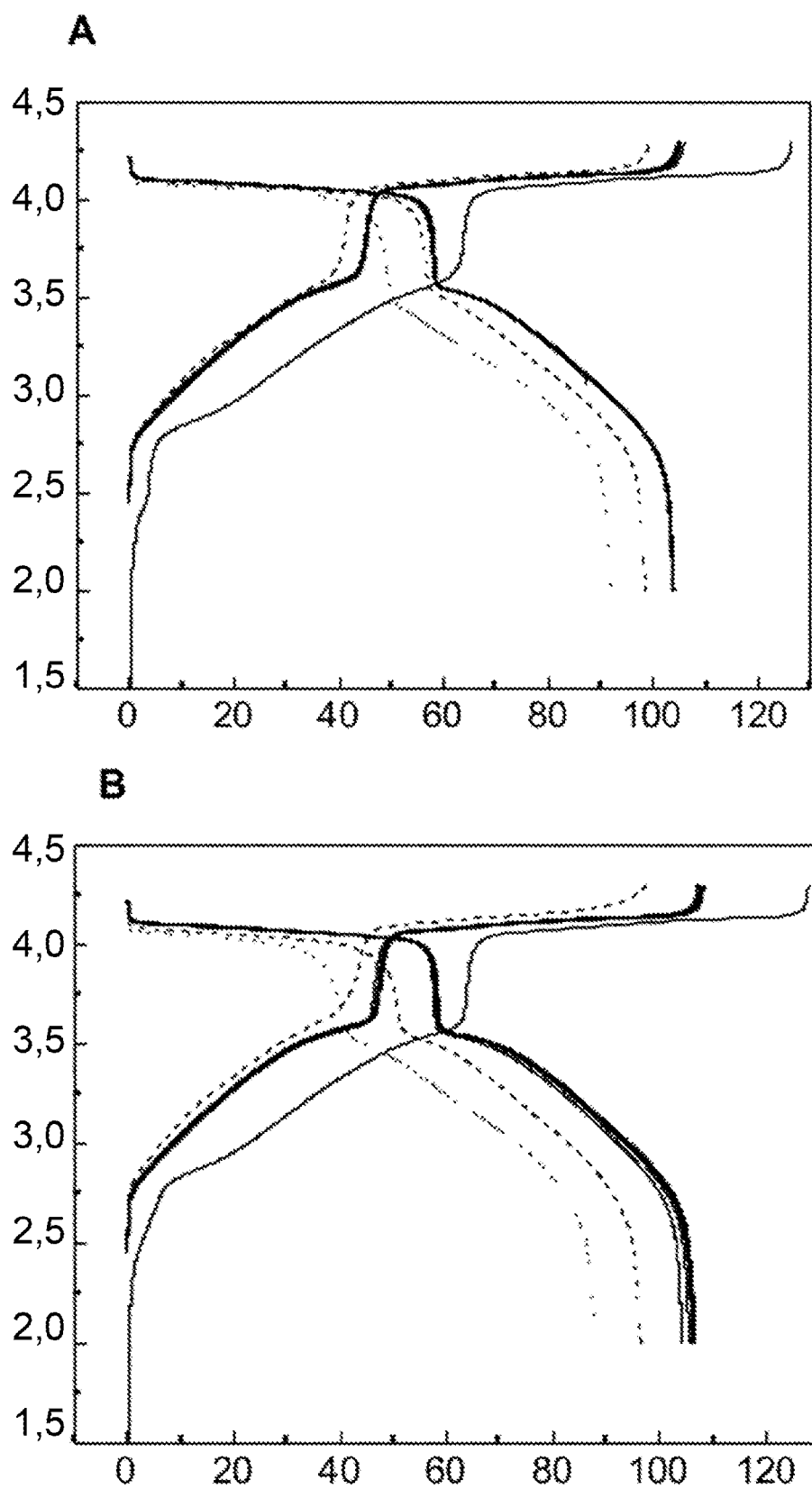


Figura 5

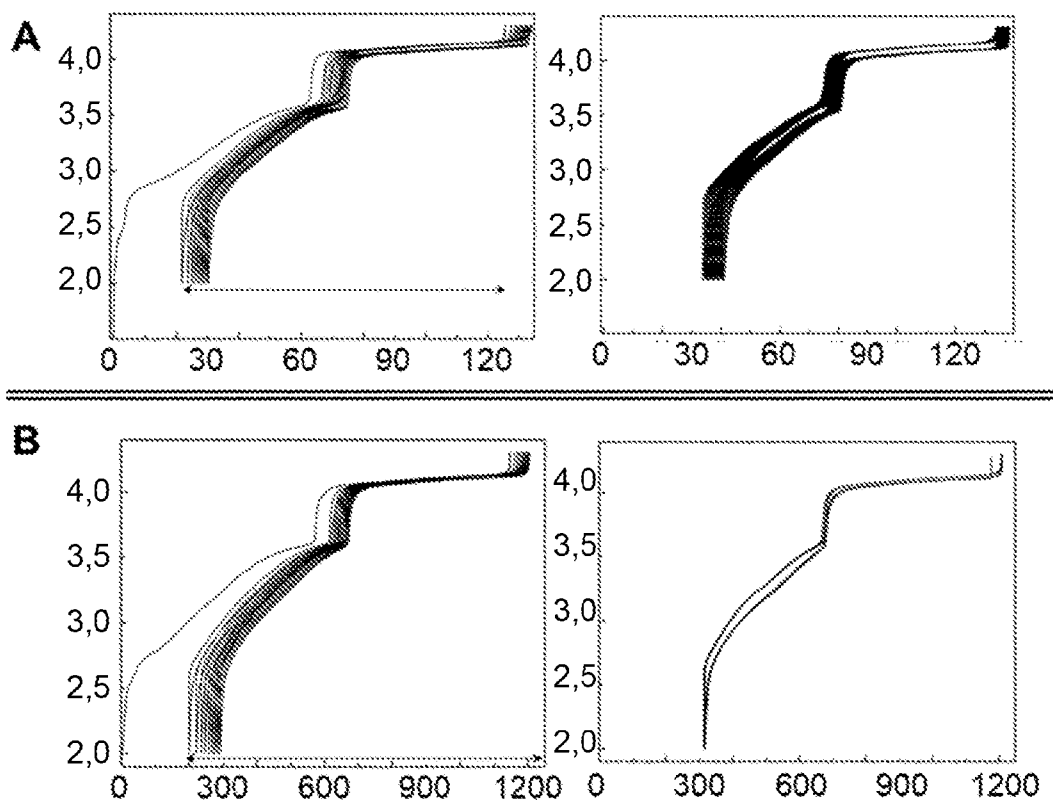


Figura 6

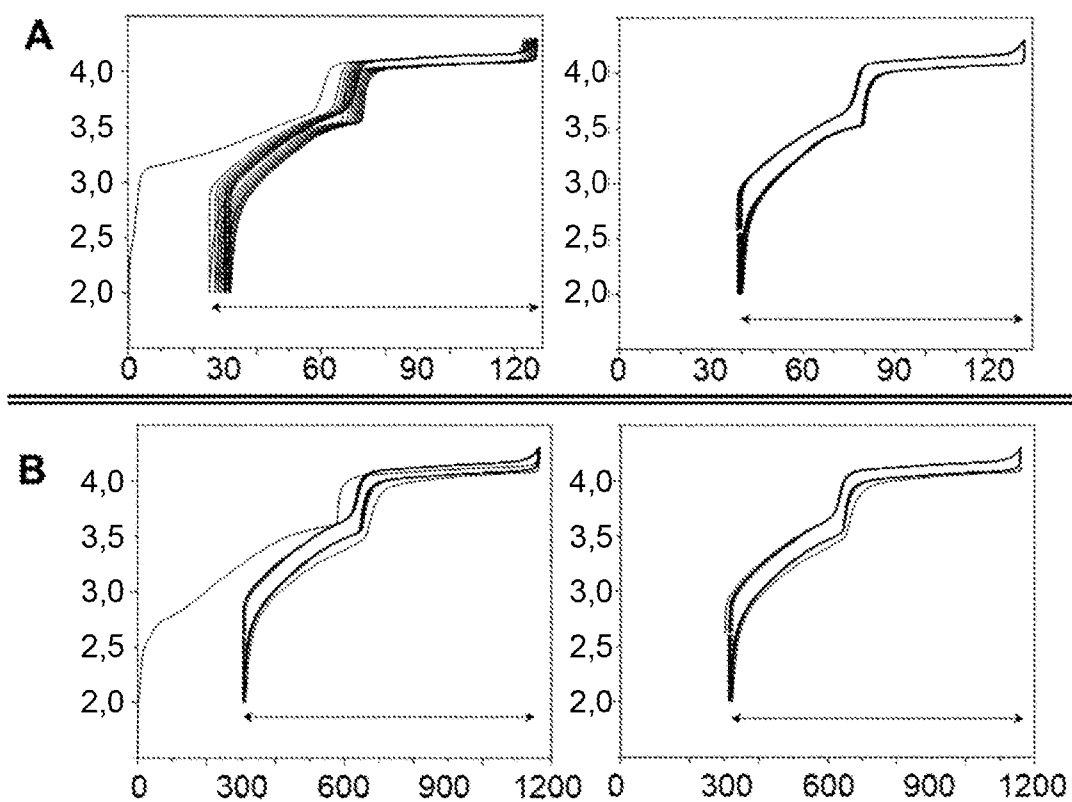


Figura 7

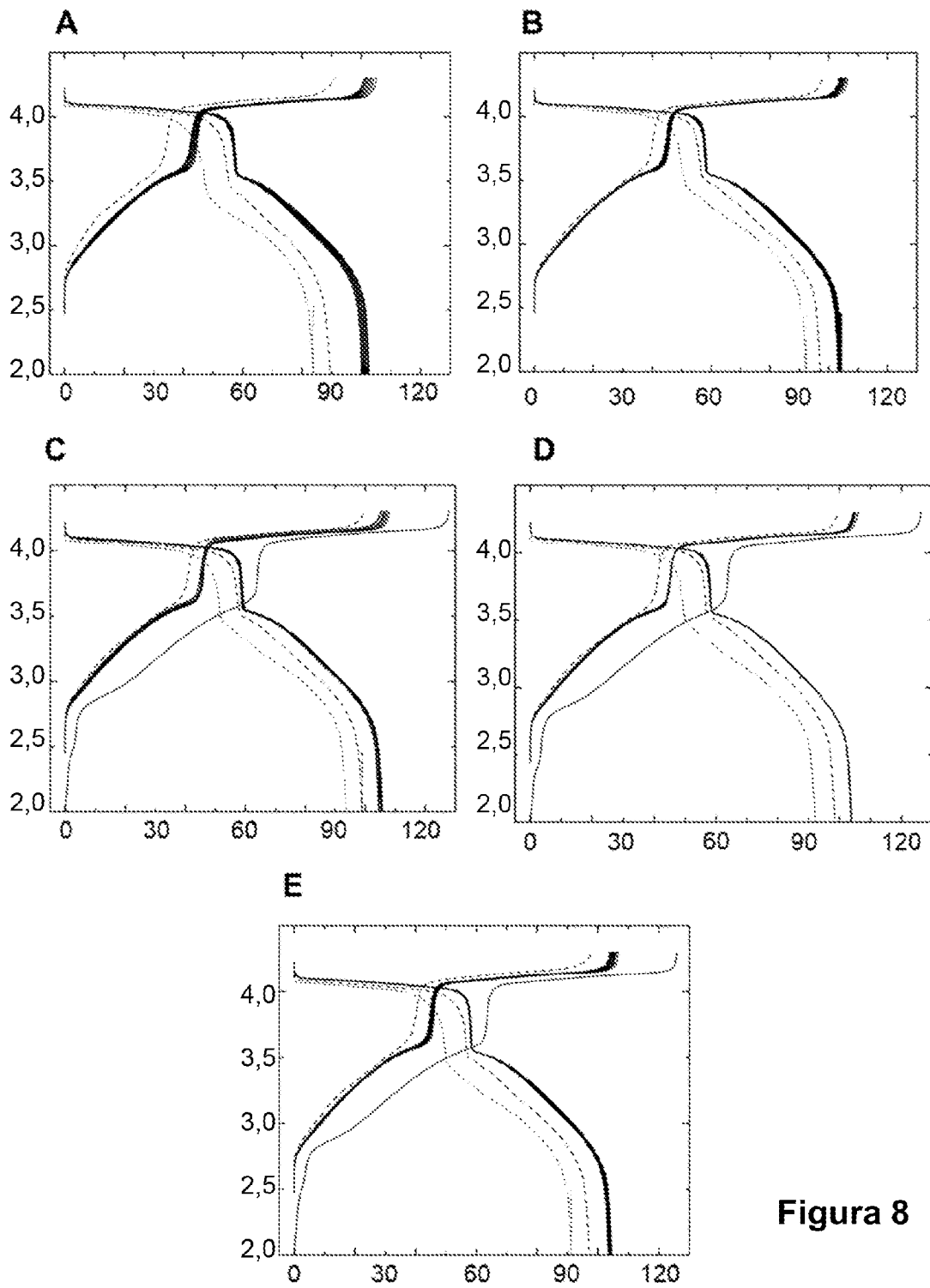
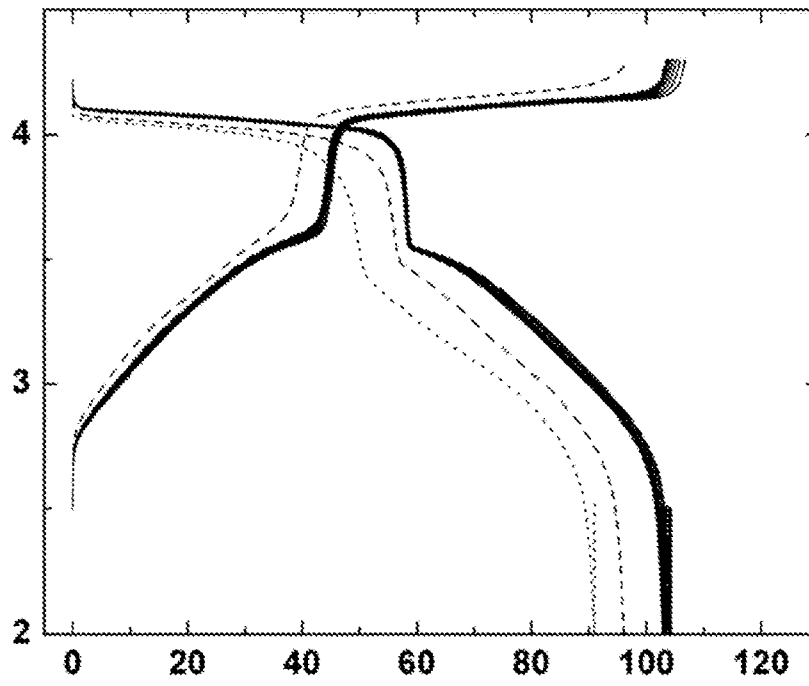


Figura 8

A



B

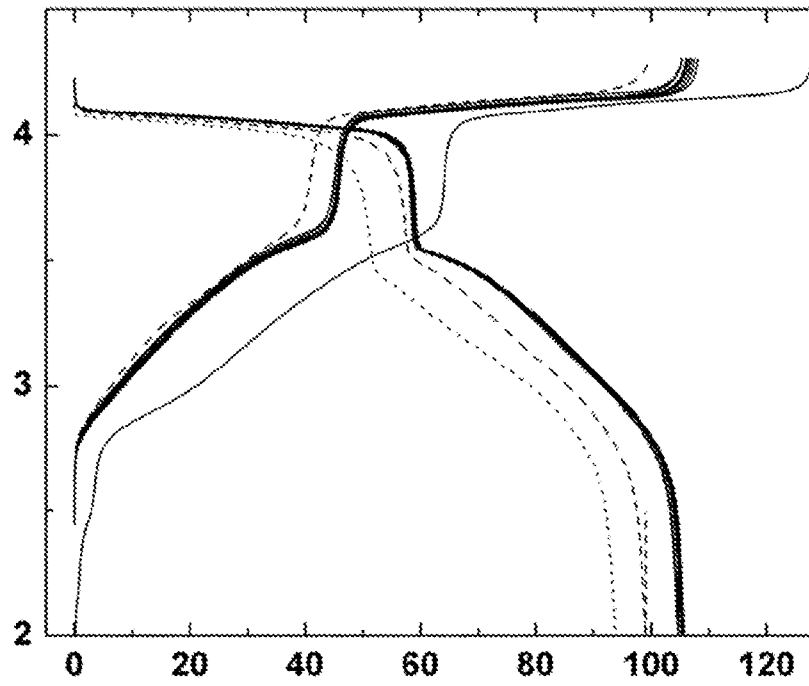


Figura 9

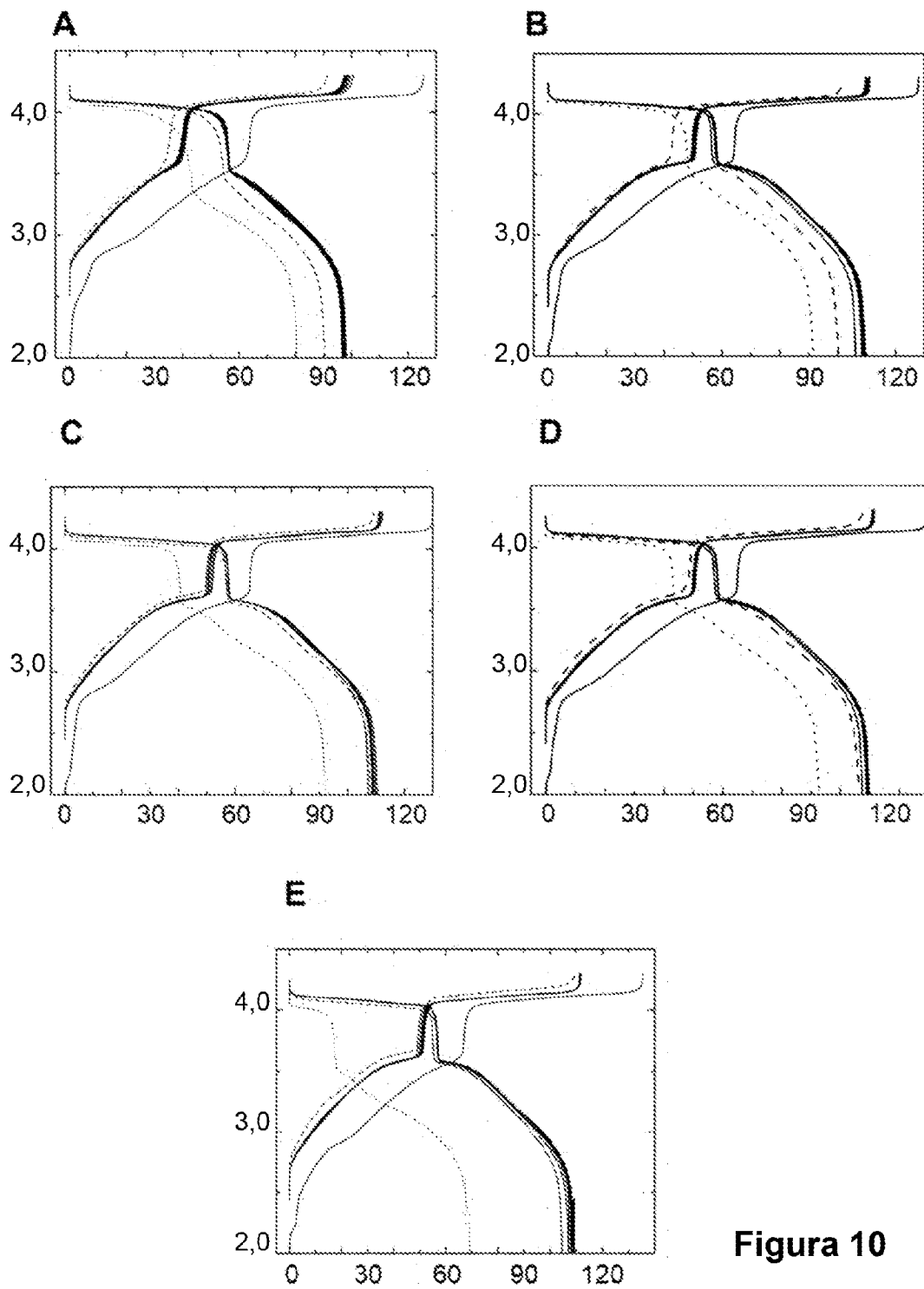


Figura 10

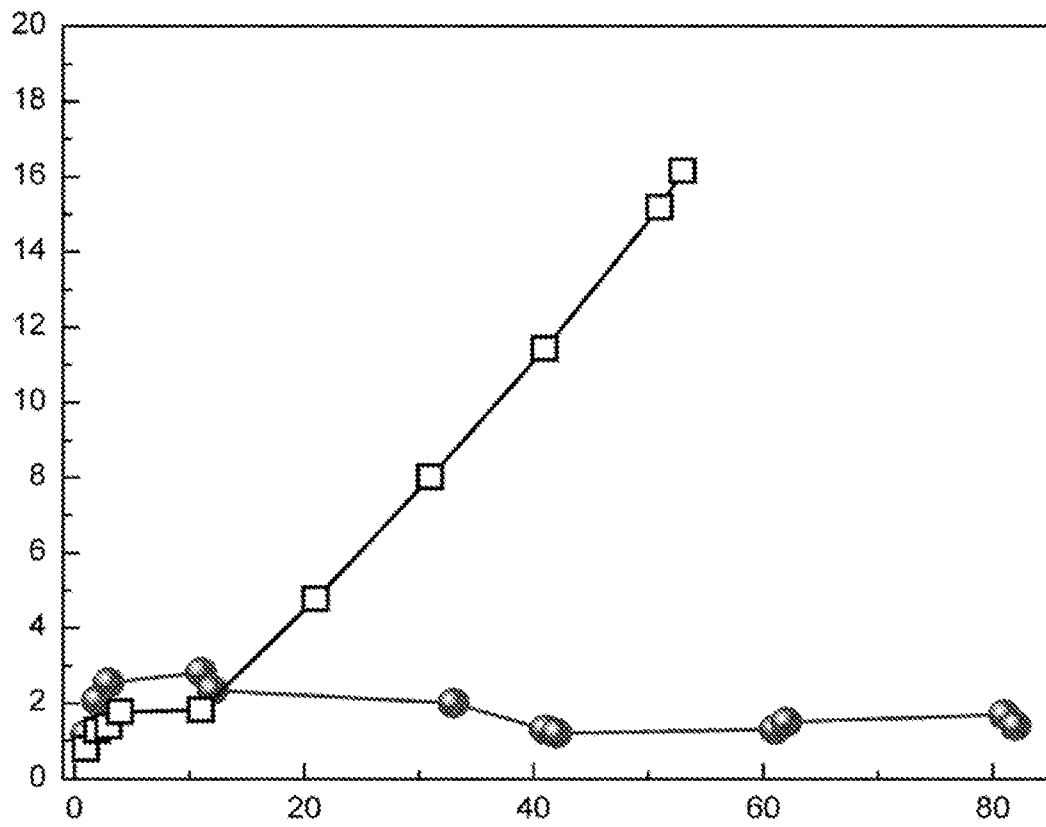


Figura 11

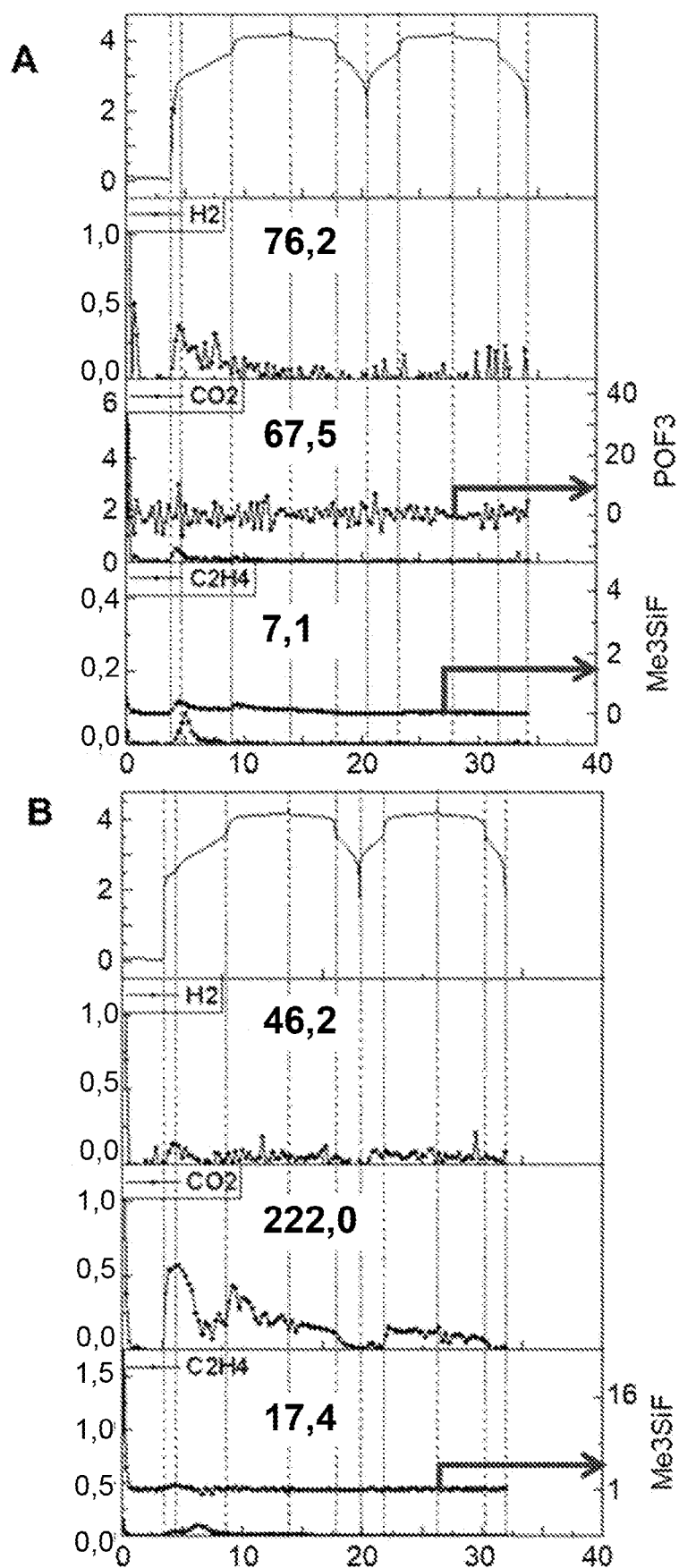


Figura 12

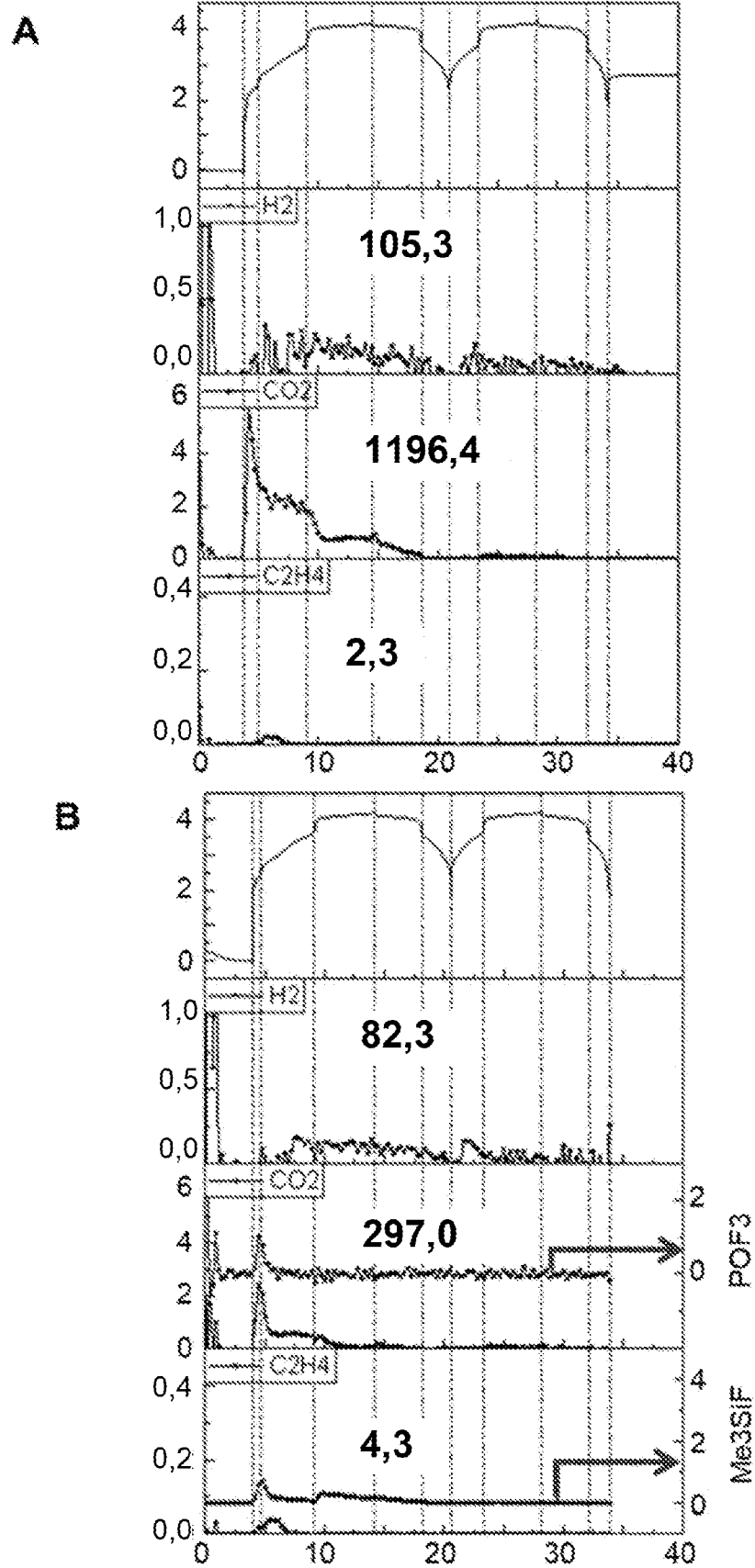


Figura 13

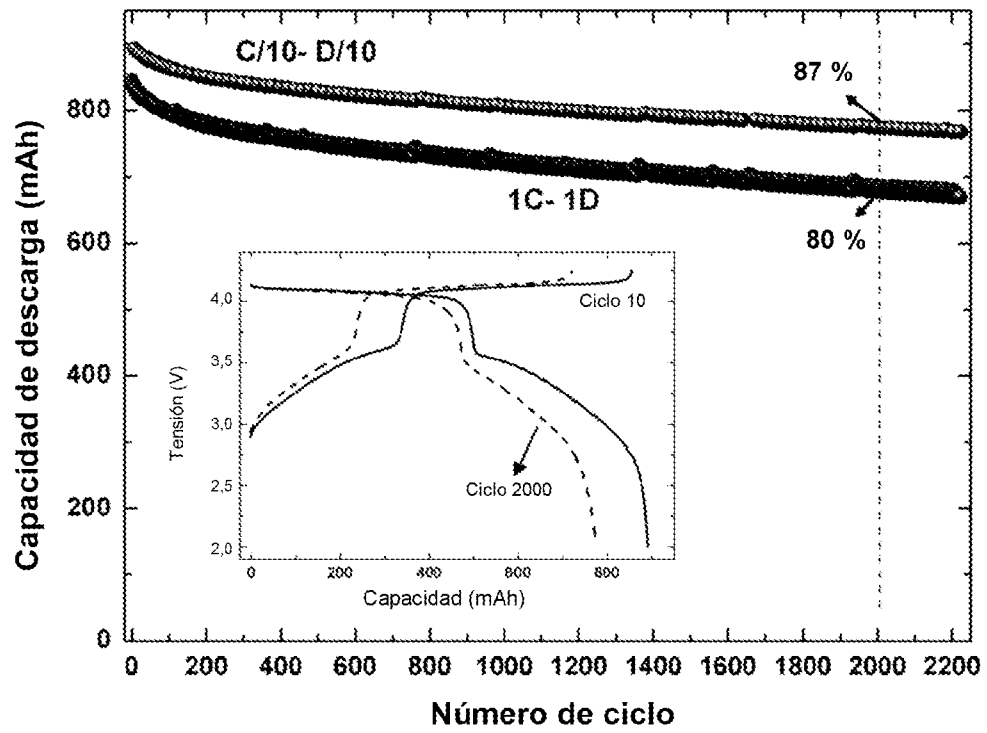


Figura 14

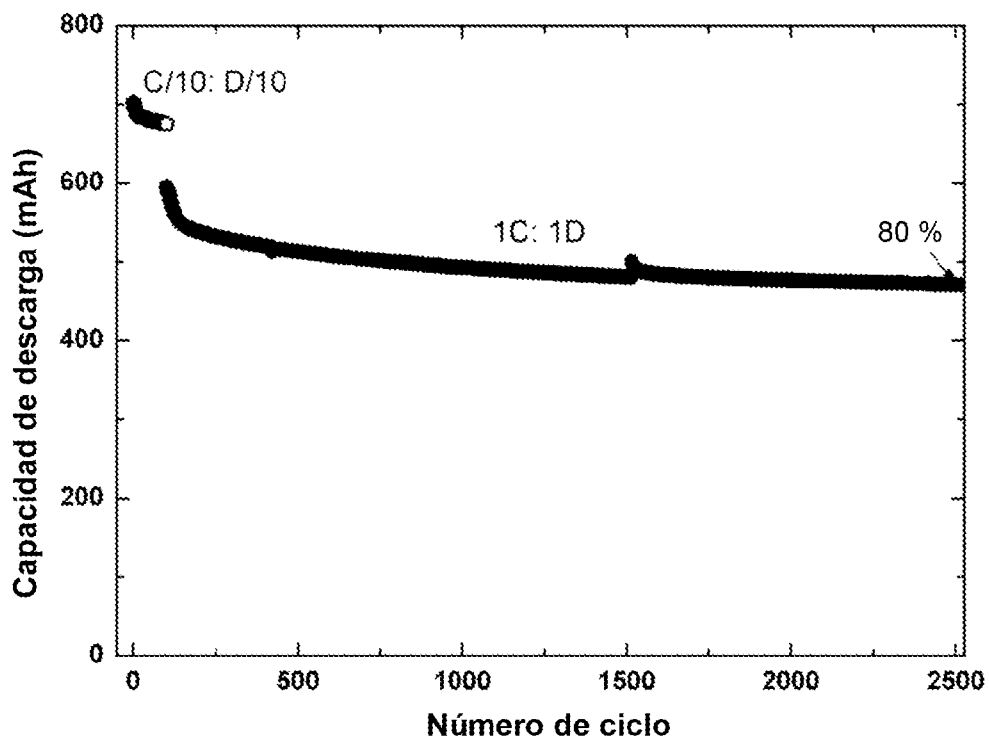


Figura 15

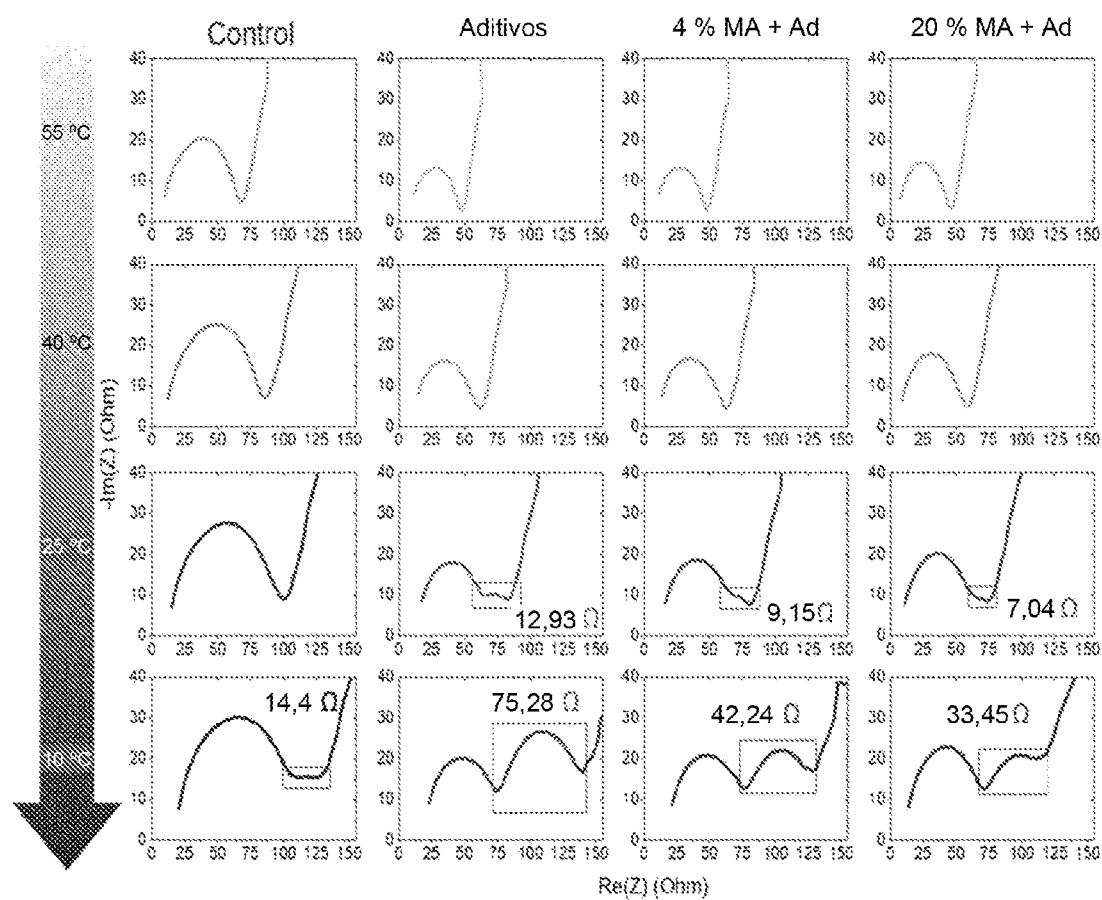


Figura 16

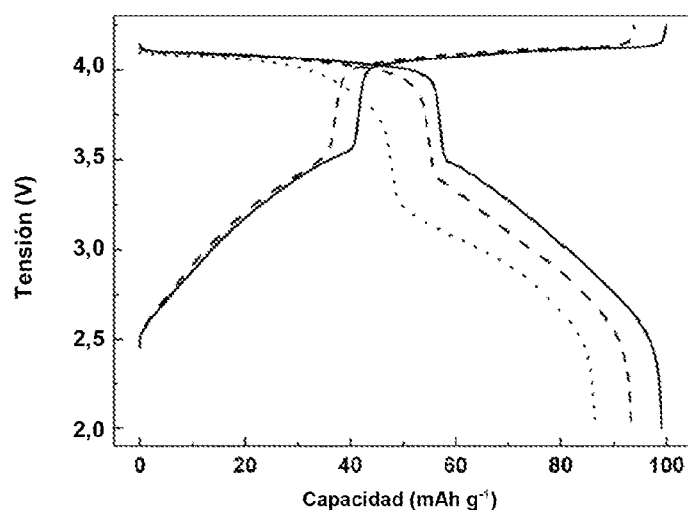


Figura 17