

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 222**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/0567** (2010.01)

**H01M 10/0569** (2010.01)

**H01M 10/0525** (2010.01)

**H01M 10/0568** (2010.01)

**H01B 1/12** (2006.01)

**H01G 9/038** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09793959 .9**

96 Fecha de presentación: **09.07.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2301093**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2011**

54 Título: **Electrolitos líquidos iónicos que comprenden un tensioactivo aniónico y dispositivos electroquímicos tales como acumuladores que los comprenden**

30 Prioridad:  
**11.07.2008 FR 0854743**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.06.2012**

73 Titular/es:  
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ENERGIES ALTERNATIVES  
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc  
75015 Paris, FR y  
Centre National de la Recherche Scientifique**

72 Inventor/es:  
**GIROUD, Nelly;  
CHAINET, Eric y  
ROUAULT, Hélène**

74 Agente/Representante:  
**Linage González, Rafael**

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).

ES 2 382 222 T3

## DESCRIPCIÓN

Electrolitos líquidos iónicos que comprenden un tensioactivo aniónico y dispositivos electroquímicos tales como acumuladores que los comprenden

5 **Campo técnico**  
La invención se refiere a un electrolito líquido, más particularmente un electrolito que comprende un disolvente líquido iónico y una sal conductora, además de un tensioactivo aniónico.

10 El electrolito líquido según la invención puede ser denominado por tanto electrolito líquido aniónico.

15 La invención trata más particularmente de un electrolito para acumuladores recargables de litio que comprende un disolvente líquido aniónico y una sal de litio.

La invención se refiere, además a un dispositivo o sistema electroquímico como un acumulador recargable, particularmente un acumulador de litio primario o un acumulador de iones de litio, que comprende este electrolito.

20 La invención puede ser aplicada particularmente en el campo del almacenamiento electroquímico, de los acumuladores y, en particular, acumuladores de litio.

### Estado de la técnica anterior

25 De forma general, el campo técnico de la invención puede ser definido como el de la formulación de electrolitos y, más precisamente, como el de la formulación de electrolitos líquidos iónicos, es decir, soluciones que comprenden un disolvente líquido iónico y un soluto, como una sal conductora, en la que se realizan mecanismos de conducción iónica.

30 Si resulta interesante más particularmente para acumuladores de litio, un acumulador de litio está constituido generalmente por:

35 - dos electrodos, a saber, un electrodo positivo y un electrodo negativo. El electrodo positivo comprende generalmente, como materia electroquímicamente activa, materiales de intercalación de litio como óxidos laminares de metales de transición litiados, olivinas ( $\text{LiFePO}_4$ ) o espinelas (por ejemplo, la espinela  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ). El electrodo negativo comprende generalmente, como materia electroquímicamente activa, litio metálico en el caso de acumuladores primarios o materiales de intercalación como carbono grafito ( $\text{C}_{gr}$ ), o bien óxido de titanio litiado ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) en el caso de acumuladores basados en la tecnología de iones de litio,

40 - colectores de corriente, generalmente de cobre para el electrodo negativo o de aluminio para el electrodo positivo, que permiten la circulación de electrones y, por tanto la conducción eléctrica en el circuito exterior,

- un electrolito en el que se produce la conducción iónica, que asegura el paso de los iones de litio de un electrodo al otro

45 - un separador que permite evitar el contacto entre los electrodos y, por tanto, los cortocircuitos. Estos separadores pueden ser membranas de polímeros microporosos.

El acumulador puede tener particularmente la forma de una pila de botón, como se describe en la figura 1.

50 Los electrolitos empleados en los acumuladores de litio o iones de litio actuales son electrolitos líquidos constituidos por una mezcla de disolventes orgánicos, lo más a menudo carbonatos, en los que está disuelto una sal de litio.

55 Los disolventes orgánicos más habituales son por tanto carbonatos cíclicos o no cíclicos, como carbonato de etileno (CE), carbonato de propileno (CP), carbonato de dimetilo (CDM), carbonato de dietilo (CDE), y carbonato de vinileno (CV). Aunque permiten un rendimiento muy bueno, estos electrolitos orgánicos plantean problemas de seguridad. En efecto, son inflamables y volátiles, lo que puede generar incendios y explosiones en ciertos casos. Además estos electrolitos no pueden ser utilizados a temperaturas superiores a  $60^\circ\text{C}$ , ya que debido a su volatilidad, pueden provocar el hinchamiento del acumulador de litio y conducir a una explosión del mismo.

60 Las sales de litio añadidas a los electrolitos son escogidas lo más frecuentemente entre las sales siguientes:

- $\text{LiPF}_6$ : hexafluorofosfato de litio,
- $\text{LiBF}_4$ : tetrafluorofosfato de litio,
- 65 -  $\text{LiAsF}_6$ : hexafluoroarsenato de litio,

- LiClO<sub>4</sub>: perclorato de litio,
  - LiBOB: bis-oxalotoborato de litio,
  - 5 - LiTFSI: bis(trifluorometilsulfonyl)imida de litio,
  - LiBeti: bis(perfluoroetilsulfonyl)imida de litio,
  - 10 - LiFSI: bis(fluorosulfonyl)imiduro de litio,
  - o las sales de fórmula general  $[N(SO_2C_nF_{2n+1})(SO_2C_mF_{2m+1})]$ , en la que n y m, iguales o diferentes, son números enteros naturales comprendidos entre 1 y 10, preferentemente entre 1 y 5.
  - 15 Con el fin de resolver los problemas de segura y, particularmente, de inflamación y acumulación de gases debidos a la baja estabilidad térmica, a la presión de vapor elevada y al bajo punto de inflamación de los disolventes orgánicos de estos electrolitos líquidos, ha sido propuestos sustituirlos por líquidos iónicos.
- Se pueden definir los líquidos iónicos como líquidos que comprenden un catión y un anión. Por tanto, los líquidos iónicos están compuestos generalmente por un catión orgánico voluminoso, que le proporciona una carga positiva, al que está asociado un anión inorgánico que le proporciona una carga negativa. Además, los líquidos iónicos son, como su nombre indica generalmente líquidos en el intervalo de temperaturas de 0°C a 200°C, particularmente a aproximadamente la temperatura ambiente, y se denominan a menudo "RTIL" (o "Room Temperature Ionic Liquids" en inglés).
- 20
- 25 La diversidad de líquidos iónicos es tal que es posible producir un gran número de electrolitos. Sin embargo, existen grupos de líquidos iónicos más interesantes. Estos grupos se clasifican según el tipo de catión utilizado.
- Se pueden citar particularmente los cationes siguientes:
- 30
- catión imidazolio di- o tri-sustituido,
  - amonio cuaternario,
  - 35 - dialquil-piperidinio,
  - dialquil-pirrolidinio,
  - dialquil-pirazolío,
  - 40 - alquil-piridinio,
  - tetraalquil-fosfonio,
  - 45 - trialquil-sulfonio.
- Los aniones asociados más frecuentemente son aniones que tienen una carga deslocalizada, como BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>BF<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CHBF<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub><sup>-</sup>, m-C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>BF<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, N(COCF<sub>3</sub>) (SOCF<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, C(CN)<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, SeCN<sup>-</sup>, CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc.
- 50
- El electrolito líquido iónico está compuesto por tanto por un líquido iónico que desempeña la función de disolvente y una sal conductora como una sal de litio.
- Los electrolitos líquidos iónicos son interesantes desde el punto de vista de la seguridad de toda clase de aplicaciones electroquímicas, ya que muestran una gran estabilidad térmica que puede llegar hasta los 450°C para mezclas de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, PMIBF<sub>4</sub>, y LiBF<sub>4</sub><sup>-</sup>, tienen una amplia gama de fase líquida, no son inflamables y tienen una presión de vapor muy baja.
- 55
- El documento [1] describe electrolitos que comprenden tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio que es un líquido iónico a temperatura ambiente y ferroceno, tetratíafulvaleno o LiBF<sub>4</sub>.
- 60
- Es posible combinar en el electrolito un disolvente orgánico líquido clásico y un líquido iónico, como se describe [2] que se refiere a un electrolito para un acumulador de iones de litio que comprende una mezcla de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio que es un litio iónico a temperatura ambiente, gamma-butirolactona y tetrafluoroborato de litio.
- 65

El documento [3] menciona la utilización de electrolitos basados en tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIF4) y tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIBF4) en acumuladores de litio de electrodos de espinela.

5 Sin embargo, en los electrolitos que comprenden una mezcla de líquidos iónicos y sales conductoras como sales de litio, se producen fenómenos complejos que originan un cierto número de problemas y de inconvenientes.

10 Así, cuando la concentración de sal de litio aumenta, esto va acompañado de una disminución de la conductividad iónica y un aumento de la viscosidad. Además, los coeficientes de difusión del litio en estas mezclas disminuyen para un contenido creciente de sal de litio. Debido a esto se produce una estructuración de la mezcla que disminuye la movilidad de los iones de litio.

15 El coeficiente de difusión del litio en estos electrolitos es inferior al del catión que componen el líquido iónico. Por tanto, existe una competencia entre los cationes de litio y los cationes del líquido iónico. Los cationes del líquido iónico llegan más rápidamente a la superficie del electrodo con carga negativa y bloquean el acceso de la superficie a los iones de litio que no se pueden intercalar en el material de intercalación del electrodo. Por tanto, no puede tener lugar la reacción electroquímica. Los rendimientos del acumulador que utilizan el electrolito se ven así afectados. Este fenómeno se expone en el documento [6].

20 Por tanto, considerando que antecede, existe una necesidad de un electrolito líquido iónico, es decir, un electrolito que comprenda un líquido iónico que desempeñe la función de disolvente y una sal conductora como una sal de litio, que cuando sea utilizada en un sistema electroquímico no afecte de forma negativa a la reacción electroquímica ni su rendimiento.

25 Existe en particular una necesidad de un electrolito líquido iónico que cuando sea utilizado en un acumulador, como un acumulador recargable de litio, no deteriore su capacidad.

30 Dicho de otro modo, existe una necesidad de un electrolito líquido iónico que, presentando todas las ventajas de los electrolitos líquidos iónicos particularmente en términos de seguridad de utilización, no presente los inconvenientes en lo que se refiere a la movilidad de los iones como los iones de litio, el coeficiente de difusión de los iones como los iones de litio y, por tanto, los rendimientos insuficientes del acumulador.

### Exposición de la invención

35 El objetivo de la presente invención es suministrar un electrolito líquido iónico que comprende un líquido iónico y una sal conductora que responde entre otras, a las necesidades citadas con anterioridad.

40 El objetivo de la presente invención es además suministrar un electrolito líquido iónico que no presente los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de los electrolitos líquidos iónicos de la técnica anterior y que resuelva los problemas de la técnica anterior.

Este objetivo y otros más se consiguen, según la invención, mediante un electrolito líquido iónico que comprende al menos un líquido iónico de fórmula  $C^+A^-$  en la que  $C^+$  representa un catión y  $A^-$  representa un anión, y al menos una sal conductora, caracterizado porque comprende además al menos un tensioactivo aniónico.

45 El tensioactivo aniónico puede ser escogido entre alquil- y alquilaril-sulfatos; jabones como sales de sodio de ácidos grasos, alquil-benceno-sulfonatos (ABS); alcoholes sulfatados; alcoholes alquilados sulfatados, fosfatos, gomas celulósicas como carboximetilcelulosa de sodio y sus mezclas.

50 Los tensioactivos aniónicos preferidos se escogen entre alquil-sulfatos como dodecilsulfato de sodio (SDS), carboximetilcelulosa de sodio y estearato de sodio.

55 El electrolito líquido iónico según la invención puede que comprenda solamente al menos un tensioactivo aniónico, pero puede comprender además al menos otro tensioactivo que no es un tensioactivo aniónico escogido entre tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos y tensioactivos de iones híbridos.

El tensioactivo no iónico puede ser escogido entre alcoholes y alquil(particularmente de  $C_{8-9}$ )-fenoles (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados, ésteres de polioles, ésteres de sacarosa, alcanolamidas grasas, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno y sus mezclas.

60 Los tensioactivos no iónicos preferidos se escogen entre TRITON® X como Triton® X-100 cuya fórmula se proporciona con posterioridad, que son octilfenol polietoxilado, Tergitol® L (DOW) que son copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno y Tergitol® NB (DOW) que pertenecen al grupo de los alquifenoles polietoxilados, más precisamente nonilfenoles polietoxilados.

65 El electrolito líquido iónico según la invención no ha sido descrito nunca en la técnica anterior.

El electrolito líquido iónico según la invención se distingue fundamentalmente de los electrolitos iónicos líquidos de a técnica anterior en cuanto comprende un tensioactivo o tensioactivo aniónico.

5 Los tensioactivos son utilizados frecuentemente en la elaboración de electrodos de acumuladores, pero el uso de tensioactivos, específicamente tensioactivos aniónicos en electrolitos líquidos, y además electrolitos líquidos iónicos, no ha sido nunca descrito ni sugerido. Los electrodos están constituidos por materiales totalmente diferentes a los electrolitos iónicos y los problemas que se plantean en los electrodos no tienen nada en común con los problemas que se plantean en los electrolitos y, particularmente los electrolitos líquidos iónicos.

10 Se ha comprobado de forma sorprendente, que la adición de un tensioactivo o tensioactivo aniónico a un electrolito líquido iónico conduce particularmente a un aumento sorprendente de la movilidad del catión de la sal conductora como el catión de litio, así como del coeficiente de difusión de este catión con respecto al mismo electrolito líquido iónico que no comprende ningún tensioactivo aniónico.

15 Los rendimientos de un sistema electroquímico, por ejemplo de un acumulador, que utiliza el electrolito según la invención son mejorados en particular en términos de capacidad práctica cuando se comparan con los rendimientos de un sistema electroquímico, por ejemplo, un acumulador que utilice un electrolito análogo pero sin tensioactivo aniónico.

20 El electrolito según la invención no presenta los inconvenientes de los electrolitos líquidos iónicos de la técnica anterior, particularmente en cuanto a la degradación de los rendimientos de los dispositivos electroquímicos como los acumuladores que utilizan estos electrolitos.

25 El electrolito según la invención aporta una solución a los problemas que se encontraban en los electrolitos líquidos iónicos de la técnica anterior, presentando además las ventajas inherentes a los electrolitos ya que el disolvente es un líquido iónico para el que se dan la seguridad, la no inflamabilidad, la baja presión de vapor, etc.

Ventajosamente, el catión  $C^+$  del líquido iónico se escoge entre cationes orgánicos.

30 Así como el catión  $C^+$  del líquido iónico puede ser escogido entre los cationes hidroxonio, oxonio, amonio, amidinio, fosfonio, uronio, tiouronio, guanidinio, sulfonio, fosfolio, fosforolio, yodonio, carbonio; cationes heterocíclicos como los cationes piridinio, quinolinio, isoquinolinio, imidazolio, pirazolio, imidazolinio, triazolio, piridazolinio, pirimidinio, pirrolidinio, tiazolio, oxazolio, pirazinio, piperazino, piperidinio, pirrolio, pirizinio, indolio, quinoxalino, tiomorfolino, morolinio e indolinio; y las formas tautómeras de los mismos.

35 Ventajosamente, el catión  $C^+$  del líquido iónico se escoge entre los imidazolios no sustituidos o sustituidos como los di-, tri-, tetra- y penta-alquilimidazolios, amonios cuaternarios, piperidinos no sustituidos o sustituidos como dialquilpiperidinos, pirrolidinos no sustituidos o sustituidos como dialquilpirrolidinos, pirazolios no sustituidos o sustituidos como dialquilpirazolios, piridinios no sustituidos o sustituidos como alquilpiridinios, fosfonios como tetraalquilsulfonios, sulfonios como trialquilsulfonios y las formas tautómeras de los mismos.

40 Preferentemente, el catión  $C^+$  del líquido iónico se escoge entre piperidinos como dialquilpiperidinos; amonios cuaternarios como amonios cuaternarios que portan cuatro grupos alquilo; imidazolios como imidazolios di-, tri-, tetra- y penta-sustituidos como di-, tri-, tetra- y penta-alquilimidazolios y las formas tautómeras de los mismos.

45 El anión  $A^-$  del líquido iónico puede ser escogido entre halogenuros como  $Cl^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $B(CN)_4^-$ ,  $CH_3BF_3^-$ ,  $CH_2CHBF_3^-$ ,  $CF_3BF_3^-$ ,  $m-C_nF_{2n+1}BF_3^-$  en que n es un número entero como  $1 \leq n \leq 10$ ,  $PF_6^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(SO_2CF_3)_2^-$ ,  $N(COCF_3)$  ( $SOCF_3$ ) $^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $C(CN)_3^-$ ,  $SCN^-$ ,  $SeCN^-$ ,  $CuCl_2^-$ , y  $AlCl_4^-$ .

50 El anión  $A^-$  del líquido iónico se escoge preferentemente entre  $BF_4^-$  y  $DFSI-(N(SO_2CS_3)_2)^-$ .

Un líquido iónico preferido comprende un catión  $C^+$  escogido entre piperidinos, amonios cuaternarios e imidazolios, asociado a un catión escogido entre  $BF_4^-$  y  $TFSI-(N(SO_2CF_3)_2)^-$ .

55 Un líquido iónico particularmente preferido es  $BMIBF_4$  o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio.

Ventajosamente, la sal conductora se escoge entre sales de litio.

60 Por tanto, la sal conductora puede ser escogida entre  $LiPF_6$ : hexafluorofosfato de litio,  $LiBF_4$ : tetrafluoroborato de litio,  $LiAsF_6$ : hexafluoroarsenato de litio,  $LiClO_4$ : perclorato de litio,  $LiBOB$ : bis-oxalatoborato de litio,  $LiFSI$ : bis(fluorosulfonil)imiduro de litio, sales de fórmula general  $Li[N(SO_2C_nF_{2n+1})(SO_2C_mF_{2m+1})]$  en la que n y m, iguales o diferentes, son números enteros naturales comprendidos entre 1 y 10 como  $LiTFSI$ : bis(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio o  $LiN(CF_3SO_2)_2$  o  $LiBet$ : bis(perfluoroetilsulfonil)imiduro de litio,  $LiODBF$ ,  $LiB(C_6H_5)$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiC(CF_3SO_2)_3$  ( $LiTFSM$ ) y sus mezclas.

65 Preferentemente, la sal conductora se escoge entre  $LiTFSI$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiFSI$ ,  $LiBF_4$  y sus mezclas.

El electrolito según la invención puede comprender de 0,001 a 0,5 moles de tensioactivo aniónico por mol de disolvente líquido iónico, preferentemente de forma aproximada 0,1 mol.

5 Ventajosamente, el electrolito según la invención puede comprender de 0,1 a 10 mol/l de sal conductora.

El electrolito según la invención puede comprender además al menos un disolvente orgánico como los tradicionalmente empleados por un experto en la técnica de los electrolitos. El disolvente orgánico opcional permite particularmente disminuir la viscosidad del electrolito.

10 Sin embargo, el electrolito según la invención puede estar constituido solamente por el o los electrolito(s) iónico(s) o la(s) sal(es) conductora(s) y el o los tensioactivo(s).

15 Un electrolito líquido iónico particularmente preferido según la invención comprende 1,6 mol/l de  $\text{LiPF}_6$  en una mezcla equimolar de disolvente líquido iónico  $\text{BMIBF}_4$  y SDS.

La invención trata también de un dispositivo o sistema electroquímico que comprende un electrolito líquido iónico como el descrito con anterioridad.

20 Este sistema electroquímico puede ser en particular un acumulador electroquímico recargable como un acumulador de litio que comprende el electrolito líquido iónico como se describió con anterioridad, un electrodo positivo y un electrodo negativo.

25 El acumulador puede tener particularmente la forma de una pila de botón.

La invención se describirá seguidamente de forma más precisa en la descripción que sigue, proporcionada con carácter ilustrativo y no limitativo, en referencia a los dibujos adjuntos en los cuales:

30 La figura 1 es una representación esquemática en corte vertical de un acumulador en forma de pila de botón que comprende electrolito, por ejemplo un electrolito que va a ser ensayado según la invención como el electrolito preparad en el ejemplo 1 o en el ejemplo 2.

35 Esta descripción se refiere generalmente de forma más particular a un modo de realización en el que el electrolito líquido iónico es el electrolito líquido iónico de un acumulador recargable de litio, pero resulta bastante evidente que la descripción que sigue podrá ser fácilmente entendida, en su caso, para cualquier electrolito líquido iónico que pueda ser utilizado en cualquier dispositivo o sistema electroquímico.

40 El electrolito líquido iónico según la invención comprende al menos un líquido iónico, que desempeña la función de disolvente, de fórmula  $\text{C}^+\text{A}^-$  en la que  $\text{C}^+$  representa un catión y  $\text{A}^-$  representa un anión, al menos una sal conductora y además al menos un tensioactivo aniónico.

45 Mediante "al menos un líquido iónico" se entiende que el electrolito según la invención puede comprender un único líquido iónico o que puede comprender varios de estos líquidos iónicos que pueden diferir, por ejemplo, en la naturaleza del catión y/o el anión que los constituyen.

Análogamente, mediante al menos una sal conductora y al menos un tensioactivo aniónico se entiende que el electrolito según la invención puede comprender respectivamente, una sola o varias sal(es) conductora(s) y uno solo o varios tensioactivo(s) aniónico(s).

50 El líquido iónico del electrolito según la invención desempeña a función de disolvente para la sal conductora. Mediante "líquido" se entiende generalmente que el líquido iónico es líquido en un intervalo de temperaturas de 0 a 200°C y que es particularmente líquido en las proximidades de la temperatura ambiente, a saber de 15 a 30°C, preferentemente de 20 a 25°C.

55 No existe ninguna limitación en cuanto a la elección del catión  $\text{C}^+$  del líquido iónico.

Preferentemente, el catión  $\text{C}^+$  se escoge entre los cationes orgánicos, particularmente los cationes orgánicos "voluminosos", es decir, los cationes que comprenden grupos conocidos por un experto en la técnica de la química orgánica para presentar un impedimento estérico importante.

60 Por tanto, el catión  $\text{C}^+$  del líquido iónico puede ser escogido entre los cationes hidroxonio, oxonio, amonio, amidinio, fosfonio, uronio, tiouronio, guanidinio, sulfonio, fosfolio, fosforolio, yodonio, carbonio; cationes heterocíclicos y las formas tautómeras de estos cationes.

65 Mediante cationes heterocíclicos se entiende cationes procedentes de heterociclos, es decir, de ciclos que comprenden uno o varios heteroátomos escogido(s) generalmente entre N, O, P y S.

Estos heterociclos pueden ser saturados, insaturados o aromáticos y pueden estar además condensados con uno o varios de otros heterociclos y/o uno o varios de otros ciclos carbonados saturados, insaturados o aromáticos.

5 En otros términos, estos heterociclos pueden ser monocíclicos o policíclicos.

Estos heterociclos pueden estar sustituidos además con uno o varios sustituyentes, escogido(s) preferentemente entre grupos alquilo lineales o ramificados de uno a 20 átomos de carbono como los grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo y t-butilo; grupos cicloalquilo de 3 a 7 C; grupos alqueno lineales o ramificados de 1 a 20 átomos de carbono; grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 20 átomos de carbono; grupos arilo de 6 a 10 átomos de carbono como el grupo fenilo; grupos alquilo (de 1 a 20 C), arilo (de 6 a 10 C) como el grupo bencilo.

10

Los cationes heterocíclicos podrán ser escogidos entre los cationes piridinio, quinolinio, isoquinolinio, imidazolio, pirazolio, imidazolinio, triazolio, piridazolinio, pirimidinio, pirrolidinio, tiazolio, oxazolio, pirazinio, piperazolinio, piperidinio, pirrolo, pirizino, indolio, quinoxalino, tiomorfolino, morfolino e indolino.

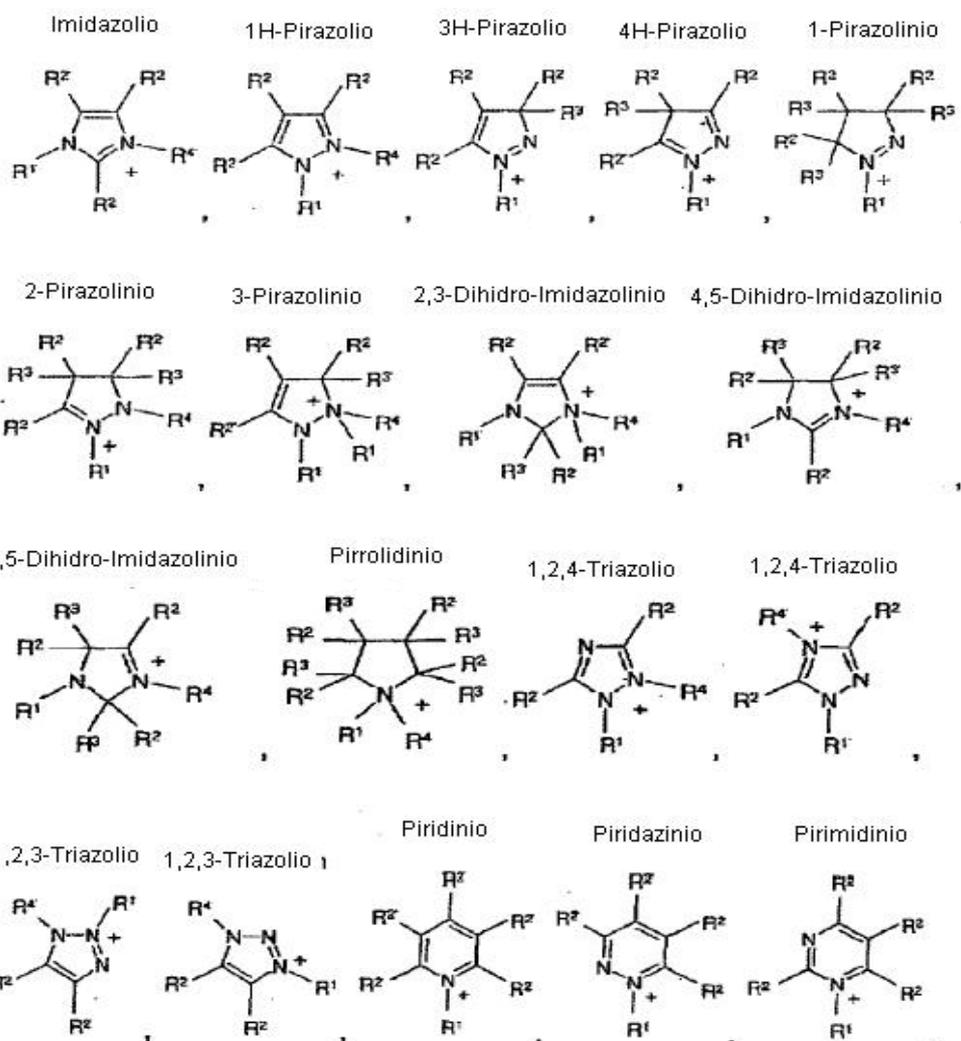
15

Estos cationes pueden estar eventualmente sustituidos como se definió con anterioridad.

Los cationes heterocíclicos incluyen también las formas tautómeras de los mismos.

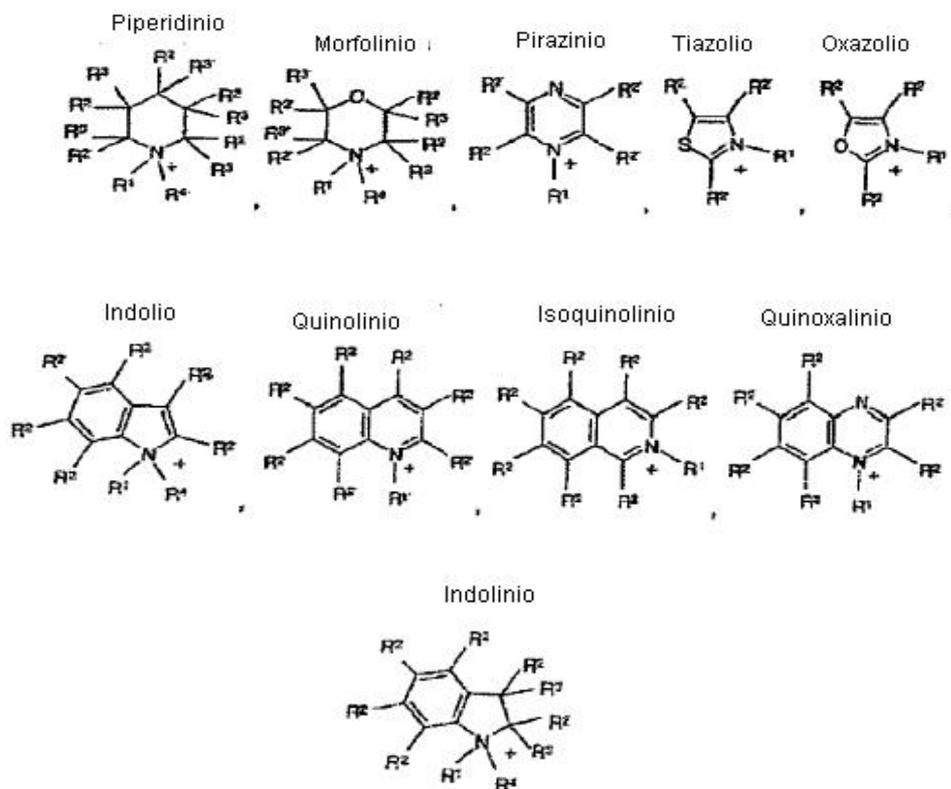
20

Se proporcionan seguidamente ejemplos de cationes heterocíclicos que pueden constituir el catión C<sup>+</sup> del disolvente líquido iónico del electrolito según la invención:



25

30



5

En estas fórmulas, los grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , independientemente unos de otros, representan un átomo de hidrógeno o un sustituyente escogido preferentemente entre los grupos ya citados con anterioridad, particularmente los grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 20 C.

10

La diversidad de los líquidos iónicos es tal que es posible preparar un gran número de electrolitos. No obstante, los grupos de líquidos iónicos son más interesantes, particularmente para aplicaciones más particularmente dirigidas en la presente invención. Estos grupos de líquidos iónicos se definen por el tipo de catión  $C^+$  utilizado.

15 Por tanto, preferentemente, el catión  $C^+$  del líquido iónico del electrolito según la invención se escogerá entre imidazolios no sustituidos o sustituidos como di-, tri-, tetra- y penta-alquil-imidazolios, amonios cuaternarios, piridinos no sustituidos o sustituidos como dialquilpiperidinos, pirrolidinos no sustituidos o sustituidos como dialquilpirrolidinos, pirazolios no sustituidos o sustituidos, dialquilpirazolios, piridinos no sustituidos o sustituidos como alquilpiridinos, fosfonios, tetralquilfosfonios y sulfonios como trialquilsulfonios.

20

Preferentemente, el catión  $CE^+$  del líquido iónico se escoge entre piperidionios como dialquilpiperidinos, amonios cuaternarios como los amonios cuaternarios que portan cuatro grupos alquilo y los imidazolios como los imidazolios di-, tri-, tetra- y penta-sustituidos como los di-, tri-, tetra- y penta-alquil-imidazolios.

25 Como ya se precisó con anterioridad, los grupos alquilo tienen de 1 a 20 C y pueden ser lineales o ramificados.

Entre estos cationes, son particularmente preferidos los dialquilpiperidinos, los amonios cuaternarios que portan cuatro grupos alquilo y los di-, tri- tetra- y penta-alquil imidazolios. No obstante, en lo que se refiere a los cationes imidazolios, los imidazolios di- y tri-sustituidos presentan mejores propiedades físico-químicas y electroquímicas y, por tanto, son incluso más preferidos.

30

Estos cationes preferidos han sido seleccionados ya que el catión imidazolio posee las conductividades iónicas más elevadas así como la viscosidad más baja. El catión piperidinio muestra una gran estabilidad electroquímica y valores elevados de conductividad iónica y de viscosidad media. Finalmente, los amonios cuaternarios son muy estables electroquímicamente pero presentan conductividades iónicas muy reducidas.

35

Análogamente, no existe ninguna limitación en cuanto a la elección del anión  $A^-$  del líquido iónico.

40 Preferentemente, el catión  $A^-$  del líquido iónico se escoge entre halogenuros como  $Cl^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $B(CN)_4^-$ ,  $CH_3BF_3^-$ ,  $CH_2CHBF_3^-$ ,  $CF_3BF_3^-$ ,  $m-C_nF_{2n+1}BF_3^-$  en que n es un número entero como  $1 \leq n \leq 10$ ,  $PF_6^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(SO_2CF_3)_2^-$ ,  $N(COCF_3)$  ( $SOCF_3$ ) $^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $C(CN)_3^-$ ,  $SCN^-$ ,  $SeCN^-$ ,  $CuCl_2^-$ , y  $AlCl_4^-$ .

40

Los aniones particularmente preferidos son los aniones  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{TFSI}^-(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ .

5 Estos aniones permiten en efecto aumentar la conductividad iónica y disminuir la viscosidad. Además, el anión  $\text{TFSI}^-$  es ligeramente más estable a un potencial elevado. Resulta evidente que no obstante pueden ser escogidos otros aniones.

10 Un líquido iónico particularmente preferido para el electrolito líquido iónico comprende como anión un anión  $\text{BF}_4^-$  o  $\text{TFSI}^-(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$  y como catión un catión piperidinio, amonio cuaternario o imidazolio. La asociación de este anión y este catión confiere al electrolito líquido iónico propiedades extremadamente ventajosas.

Un ejemplo de líquido iónico particularmente adecuado para una utilización en el electrolito líquido iónico según la invención es el  $\text{BMIBF}_4$  o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio.

15 Otros ejemplos de líquidos iónicos se proporcionan en los documentos [4] y [5], a cuya descripción se podrá hacer referencia.

20 No existe ninguna limitación en cuanto a la elección de la sal conductora del electrolito líquido iónico según la invención.

La sal conductora es preferentemente una sal de litio, particularmente en el caso de que el electrolito líquido iónico según la invención sea el electrolito de un acumulador recargable de litio o iones de litio.

25 Esta sal de litio puede ser escogida entre  $\text{LiPF}_6$ : hexafluorofosfato de litio,  $\text{LiBF}_4$ : tetrafluoroborato de litio,  $\text{LiAsF}_6$ : hexafluoroarsenato de litio,  $\text{LiClO}_4$ : perclorato de litio,  $\text{LiBOB}$ : bis-oxalatoborato de litio,  $\text{LiFSI}$ : bis(fluorosulfonil)imiduro de litio, sales de fórmula general  $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{\text{tetraalquil}})]$  en la que n y m, iguales o diferentes son números enteros naturales comprendidos entre 1 y 10 como  $\text{LiTFSI}$ : bis(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio o  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  o  $\text{LiBet}$ : bis(perfluoroetilsulfonil)imiduro de litio,  $\text{LiODBF}$ ,  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}(\text{SF}_3\text{SO}_2)_3$ , ( $\text{LiTFCM}$ ) y sus mezclas.

30 Las sales de litio que van a ser añadidas en los líquidos iónicos son preferentemente, por orden:

- 1º:  $\text{LiTFSI}$ ,

35 - 2º:  $\text{LiPF}_6$ ,

- 3º:  $\text{LiFSI}$ ,

40 - 4º:  $\text{LiBF}_4$ .

Efectivamente, las mejores conductividades iónicas son obtenidas para estas sales y además con el  $\text{LiTFSI}$ , la viscosidad es la más reducida.

45 La concentración total de la(s) sal(es) conductora(s) en los líquidos iónicos puede estar comprendida entre 0,1 mol/l por litro de disolvente líquido iónico hasta su límite de solubilidad en el disolvente líquido iónico escogido, preferentemente es de 0,1 a 10 mol/l.

50 El tensioactivo aniónico puede ser considerado como el constituyente esencial y fundamental de electrolito según la invención, ya que es el constituyente que diferencia el electrolito según la invención de los electrolitos de la técnica anterior y es el tensioactivo que da origen a las propiedades sorprendentes y ventajosas del electrolito según la invención.

55 Se debe tener en cuenta en primer lugar que un tensioactivo, también denominado agente dispersante, agente humectante o agente de actividad superficial es un producto químico que posee propiedades anfífilas, es decir, presenta dos partes de polaridad diferentes:

- una parte lipófila apolar que retiene las materias "grasas" (que posee una cadena carbonada),

60 - una parte hidrófila polar.

De forma general, estos agentes dispersantes permiten fijar las partículas hidrófobas (o lipófilas) contenidas en una solución hidrófila como el agua, que permite crear una dispersión.

Además, permiten disminuir las interacciones de las superficies, ya que disminuyen la energía libre.

65 Existen cuatro tipos de tensioactivos o agentes de actividad superficial:

- Los tensioactivos aniónicos en los que la parte hidrófila polar de la molécula tiene carga negativa,

- Los tensioactivos catiónicos en los que la parte hidrófila tiene carga positiva,

- Los tensioactivos de iones híbridos o anfóteros que incluyen una carga positiva y negativa, siendo nula la carga global de la parte polar,

- Los tensioactivos no iónicos en los que la molécula no comprende ninguna carga neta.

El tensioactivo o agente de actividad superficial utilizado en el electrolito líquido iónico según la invención es un tensioactivo aniónico.

No obstante, el electrolito líquido iónico según la invención puede comprender, además de uno o varios tensioactivo(s) aniónico(s), además uno o varios tensioactivos que no son tensioactivos aniónicos y que se escoge(n) entre tensioactivos catiónicos, no iónicos y de iones híbridos.

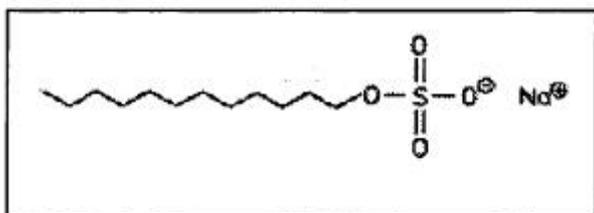
Los líquidos iónicos son disolventes particulares en los que tiene lugar un gran número de interacciones intra- e inter-moleculares, por ejemplo: interacciones coulombianas, interacciones de dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van Der Waals, etc. y los inventores han puesto de manifiesto que la adición de un tensioactivo aniónico a un electrolito líquido iónico que comprende un disolvente líquido iónico permite, sin desear estar vinculados a ninguna consideración teórica, realizar dos acciones:

- Una primera acción es disminuir el impedimento estérico de la estructura compleja alrededor del catión de la sal conductora, como el ión de litio, y aumentar así la movilidad de este catión como el catión de litio.

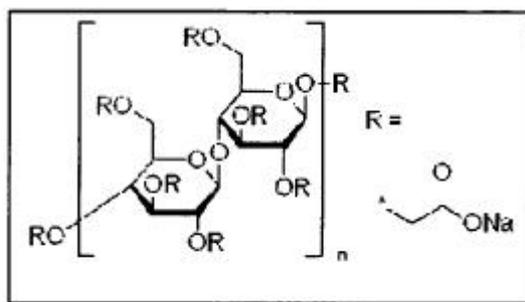
- Una segunda acción es capturar el catión del líquido iónico asociándolo a una molécula voluminosa con carga negativa con la que se asocia gracias a interacciones coulombianas que provocan así la disminución de su coeficiente de difusión y, por tanto, de su movilidad en el medio.

El modo de acción de los tensioactivos aniónicos y de los tensioactivos no iónicos eventuales se precisa a continuación.

El tensioactivo aniónico puede ser escogido entre alquil-sulfatos y alquil-aril-sulfatos; jabones como sales de sodio de ácidos grasos; alquil-benceno-sulfonatos (ABS), alcoholes sulfatados, alcoholes alquil-sulfatados; fosfatos; gomas celulósicas como carboximetilcelulosa de sodio y sus mezclas. Preferentemente, se escoge entre alquil-sulfatos, cuyo grupo alquilo comprende generalmente de 1 a 20 C, como dodecilsulfato de sodio (SDS) también denominado laurilsulfato de sodio (fórmula I siguiente) de fórmula química  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$  y carboximetilcelulosa de sodio (fórmula II posterior).



Fórmula I



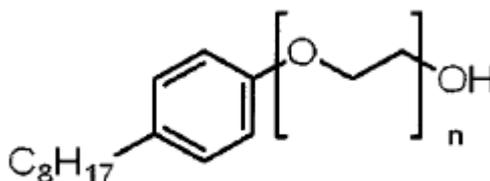
Fórmula II

El tensioactivo no iónico eventual puede ser escogido entre alcoholes y alquil (particularmente de C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>)fenoles (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados, ésteres de polioli, ésteres de sacarosa, alcanolamidas grasas, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno y sus mezclas.

Los tensioactivos no iónicos eventuales preferidos se escogen entre los TRITON® X como Triton® X-100 cuya fórmula se proporciona con posterioridad, que son octilfenoles polietoxilados Tergitol® L (DOW) que son copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, también denominados "poliéter-poliolés" y los Tergitol® NP (DOW) que pertenecen al grupo de los alquilfenoles polietoxilados, más precisamente nonilfenoles polietoxilados y que se denominan también "nonilfenoles etoxilados".

El Triton® X-100 responde a la fórmula III posterior en la que n representa 9 o 10. El Triton® X-100 está disponible

particularmente en la empresa Sigma Aldrich®.



Fórmula III

5 El electrolito según la invención comprende generalmente de 0,001 a 0,5 moles de tensioactivo aniónico por mol de disolvente líquido iónico.

Por tanto, el número de moles de tensioactivo que va a ser añadido puede ser menor que la mitad del número de moles del disolvente líquido iónico. No obstante, pueden ser añadidas cantidades inferiores, por ejemplo, de 0,01 a 0,1.

10 Al añadir un tensioactivo aniónico a un electrolito líquido iónico, aumentará el número de portadores de cargas en el electrolito líquido iónico, lo que puede ser perjudicial en cuanto a la competencia entre los diferentes iones en solución. No obstante, el tensioactivo aniónico está compuesto generalmente por una molécula aniónica voluminosa asociada a un catión pequeño. Se producirán interacciones coulombianas entre el catión del líquido iónico y el anión del tensioactivo que provoca su asociación. Por tanto, habrá una creación de pares de iones entre el catión del líquido iónico y el anión del tensioactivo, lo que tendrá como consecuencia frenar y capturar el catión del líquido iónico, que presenta de partida una movilidad mayor que la del catión de la sal conductora, como el catión de litio.

20 El catión del líquido iónico se difundirá así en el medio de forma menos rápida. Por tanto, ya no ejercerá un impedimento sobre la superficie del electrodo con carga negativa hacia la cual no se difunde el catión de litio y en la que se debe insertar para asegurar el paso de la corriente. Por tanto, se reduce la competencia entre los dos cationes.

25 La adición eventual de un tensioactivo no iónico en una mezcla de líquidos iónicos y de un soluto como una sal de litio permite la formación de micelas que limitan el poder de solvatación del líquido iónico. Por tanto, el ion como el ion de litio disuelto en el líquido iónico tiene su capa de solvatación ("solvation" en inglés) reducida por la adición del tensioactivo. Concretamente, el número de moléculas de disolvente, a saber, el número de aniones y cationes del líquido iónico alrededor del catión, como el catión de litio, es más bajo, reduciendo así su impedimento estérico. La movilidad del catión como el catión de litio aumentará así como su coeficiente de difusión, u los rendimientos del dispositivo, sistema electroquímico que contiene el electrolito líquido iónico como un acumulador, resultarán mejorados en términos de capacidad práctica.

35 Además de que el volumen real ocupado por el líquido y su esfera de solvatación son más bajos, la inserción de los materiales de los electrodos se ve así facilitada y es más rápido el intercambio electrónico en los electrodos.

Además, cuanto más considerable sea la capa de solvatación alrededor del catión como el catión de litio, más importantes serán los riesgos de deterioro de los materiales de los electrodos durante su inserción, reduciendo así la eficacia del electrodo y, por tanto, los rendimientos del acumulador. Consecuentemente, la reducción de la capa de solvatación minimiza el riesgo del deterioro de la estructura del electrodo.

40 Finalmente, el tensioactivo aniónico y el tensioactivo no iónico eventual son aplicados sobre la capa de pasivación del electrodo negativo. Esta capa en presencia del tensioactivo será más fina y más homogénea, limitando la formación de dendritas y, por tanto, disminuyendo el riesgo de cortocircuitos.

45 Se ha comprobado además que la adición de un tensioactivo aniónico, como dodecil-sulfato de sodio (SDS) a un electrolito líquido iónico tiene generalmente la consecuencia de disminuir la conductividad iónica en el electrolito líquido iónico.

50 Esta disminución de la conductividad iónica puede parecer perjudicial. No obstante, a pesar de esta disminución y de forma sorprendente, los rendimientos en ciclo del acumulador que contiene el electrolito líquido con un tensioactivo iónico resultan aumentados y la capacidad práctica del acumulador es mejor.

55 En la práctica se ha observado un aumento de la capacidad en un 5% sobre los primeros ciclos para el electrolito con un aditivo de tensioactivo aniónico; además, hay menos capacidad irreversible en el primer ciclo con respecto a

un sistema sin tensioactivo.

Además, la adición de un tensioactivo aniónico como SDS está acompañada de una estructuración del electrolito y un aumento de su viscosidad.

5 En efecto, se forma un gel de electrolito líquido iónico. Esto demuestra que existen interacciones en el volumen del electrolito.

10 En resumen, se puede decir que el electrolito iónico según la invención presenta particularmente las ventajas siguientes:

- El electrolito líquido iónico con un tensioactivo aniónico como aditivo permite aumentar la capacidad práctica del acumulador con respecto a un acumulador que tiene un electrolito líquido iónico sin aditivo de tensioactivo aniónico.

15 - El electrolito según la invención permite disminuir la solvatación de iones no orgánicos en solución.

- El electrolito favorece la inserción del litio en los materiales de intercalación.

20 - El electrolito según la invención es estable a temperaturas elevadas y, por tanto, puede ser utilizado a temperaturas bastante superiores a 60°C.

- El electrolito favorece la difusión del catión del litio.

25 El electrolito según la invención puede contener solamente el o los líquido(s) iónico(s), la(s) sal(es) conductora(s) y el o los tensioactivo(s) dicho de otro modo, el electrolito según la invención puede estar constituido por el o los líquido(s) iónico(s), la(s) sal(es) conductora(s), el o los tensioactivo(s) aniónico(s) y el o los otros tensioactivo(s) (no aniónico(s)) eventual(es).

30 El electrolito según la invención puede contener además otros componentes como disolventes orgánicos. Por ejemplo, el electrolito líquido iónico según la invención puede comprender uno o varios disolventes orgánicos "clásicos" (es decir, disolventes que no son líquidos iónicos) como los disolventes habitualmente utilizados en los electrolitos como carbonatos, en una proporción de 5 a 20% en peso del peso del electrolito, particularmente de disminuir la viscosidad del electrolito.

35 El electrolito líquido iónico descrito con anterioridad puede ser utilizado en cualquier sistema electroquímico que utilice un electrolito.

40 Este sistema electroquímico puede ser particularmente un acumulador electroquímico recargable con electrolito no acuoso, como un acumulador o batería de litio, que además del electrolito líquido iónico como se definió con anterioridad comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo.

45 Los electrodos comprenden un aglutinante que es generalmente un polímero orgánico, una materia con actividad electrolítica de electrodo positivo o negativo, eventualmente uno(s) aditivo(s) conductor(es) de la electricidad y un colector de corriente.

50 En el electrodo positivo la materia con actividad electroquímica puede ser escogida entre compuestos ya citados con anterioridad en la presente descripción y entre  $\text{LiCoO}_2$ ; compuestos derivados de  $\text{LiCoO}_2$  obtenidos mediante sustitución preferentemente con Al, Ti, Mg, Ni y Mn, por ejemplo  $\text{LiAl}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$  en que  $x < 0,5$  e  $y > 1$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ ;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ;  $\text{LiNiO}_2$ , compuestos derivados de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtenidos mediante sustitución preferiblemente con Al, Ni y Co;  $\text{LiMnO}_2$ ; compuestos derivados de  $\text{LiMnO}_2$  obtenidos mediante sustitución preferentemente con Al, Ni, Co, Fe, Cr y Cu, por ejemplo,  $\text{LiNi}_{0,5}\text{O}_2$ ; las olivinas  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ,  $\text{Li}_n\text{PO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ; fosfatos y sulfatos de hierro hidratados o no;  $\text{LiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ; fosfatos y sulfatos de vanadilo hidratados o no, por ejemplo,  $\text{VO}_2$  y  $\text{Li}_x\text{VOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x < 3$ ,  $0 < n < 2$ );  $\text{Li}_{(1+x)}\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $0 < x < 4$ ;  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , en que  $0 < x < 3$  y  $0 < n < 2$  y sus mezclas.

55 En electrodo negativo, la materia con actividad electroquímica puede ser escogida entre los compuestos ya citados con anterioridad en la presente descripción y entre compuestos carbonados como los grafitos naturales o sintéticos y los carbonos desordenados; aleaciones de litio de tipo  $\text{Li}_x\text{M}$  en que  $\text{M} = \text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Si}$ ; compuestos  $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  en que  $0 < x < 13$ ; boratos de hierro; óxidos simples de descomposición reversible, por ejemplo,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; pnicturos, por ejemplo,  $\text{Li}_{(3-x)}\text{Co}_y\text{N}$ ,  $\text{Li}_{(3-x-y)}\text{Fe}_y\text{N}$ ,  $\text{Li}_x\text{MnP}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{FeP}_2$ ;  $\text{Li}_x\text{FeSb}_2$  y óxidos de inserción como los titanatos, por ejemplo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_x\text{NiP}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiP}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$  y sus mezclas, o cualquier material conocido por un experto en este campo de la técnica.

65 El aditivo conductor eléctrico eventual puede ser escogido entre partículas metálicas como partículas de Ag, grafito, negro de carbono, fibras de carbono, nanofilamentos de carbono, nanotubos de carbono y polímeros conductores eléctricos y sus mezclas.

Los colectores de corriente son generalmente de cobre para el electrodo negativo o de aluminio para el electrodo positivo.

El acumulador puede tener particularmente la forma de una pila de botón.

5

Los diferentes elementos de una pila de botón, de acero inoxidable 316L, se describen en la Figura 1.

Estos elementos son los siguientes:

- 10 - las partes superiores (5) e inferior (6) del alojamiento de acero inoxidable,
- la junta de polipropileno (8),
- 15 - las rejillas de acero inoxidable(4), que sirven al mismo tiempo eventualmente para un decapado del litio metálico y seguidamente, más tarde para asegurar el buen contacto de los colectores de corriente con las partes externas de la pila,
- un resorte (7) que asegura el contacto entre todos los elementos,
- 20 - un separador microporoso (2),
- los electrodos (1) y (3).

La invención se va a describir ahora en referencia al ejemplo siguiente, dado con carácter ilustrativo y no limitativo.

25

### **Ejemplo**

Se prepara un electrolito de acuerdo con la invención que comprende un líquido iónico, una sal de litio y un tensioactivo aniónico.

30

- El líquido iónico es BMIBF<sub>4</sub> o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio.

- La sal de litio es LiPF<sub>6</sub> o hexafluorofosfato de litio.

35

- El tensioactivo es dodecil-sulfato de sodio o SDS.

El electrolito es formulado disolviendo 1,6 mol/l de LiPF<sub>6</sub> en una mezcla equimolar de disolvente líquido iónico BMIBF<sub>4</sub> y SDS.

40

El electrolito anteriormente preparado en el ejemplo es seguidamente ensayado en la célula que forma la pila de botón.

Se ensayó en las mismas condiciones que el mismo electrolito sin tensioactivo aniónico.

45

Cada pila de botón está dispuesta respetando escrupulosamente el mismo protocolo. Así, son apiladas a partir del fondo del alojamiento de la pila como se mostró en la Figura 1:

50

- un electrodo negativo (1) Ø 14 mm, que para estos ensayos se trata de un electrodo cuya materia activa es Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, pero se podría utilizar cualquier otra materia activa de electrodo negativo escogida particularmente entre materias activas clásicas utilizadas en la técnica para un electrodo negativo en medio no acuoso;

- 200 µl de electrodo como se preparó en el ejemplo o bien el electrolito sin tensioactivo aniónico;

55

- un separador que es una membrana microporosa de poliolefina, más precisamente una membrana microporosa de polipropileno Celgard® (2) Ø 16,5 mm;

60

- un electrodo positivo cuya materia activa es de LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, pero se podría utilizar una pastilla de litio o cualquier otro tipo de materia activa de electrodo positivo escogida particularmente entre las materias activas clásicas utilizadas en la técnica para un electrodo positivo en medio no acuoso;

65

- un disco o calce de acero inoxidable (4);

- una tapa de acero inoxidable (5) y un fondo de acero inoxidable (6);

- un resorte de acero inoxidable (7) y una junta de polipropileno (8).

El alojamiento de acero inoxidable seguidamente se cierra por medio de un dispositivo de cierre, haciéndolo perfectamente hermético al aire. Para comprobar si las pilas están en funcionamiento, estas son controladas mediante la medición de la tensión flotante.

5 Debido a la fuerte reactividad del litio y sus sales de oxígeno y el agua, el montaje de la pila de botón se hace en un recinto de manipulación con guantes. Este se mantiene en ligera sobrepresión bajo una atmósfera de argón anhidro. Unos captadores permiten hacer un seguimiento continuo de la concentración de oxígeno y agua. Normalmente, estas concentraciones deben permanecer inferiores a ppm.

10 El electrolito preparado en el ejemplo y el electrolito sin tensioactivo aniónico son montados en las pilas de botones según el procedimiento descrito con anterioridad y son sometidos a ciclos, es decir, cargas y descargas a corriente constante a diferentes regímenes durante 20 ciclos para evaluar la capacidad práctica de la pila.

15 Una vez que está preparada la pila de botón, es sometida a cargas y descargas constantes a diferentes regímenes durante 20 ciclos para evaluar la capacidad práctica de la pila.

20 Se ha observado un aumento de la capacidad en un 5% sobre los primeros ciclos para el electrolito con el aditivo tensioactivo aniónico+; además, hay menos capacidad irreversible en el primer ciclo con respecto a un sistema sin tensioactivo.

### Referencias

[1] J. FULLER et al, J. Electrochem. Soc, Vol. 144, No 11, November 1997, 3881 - 3886.

25 [2] A. CHAGNES et al, Journal of Power Sources 145 (2005), 82-88.

[3] E. MARKEVICH et al, Electrochemistry Communications 8 (2006), 1331-1334.

[4] EP-A1-1.734.047

30 [5] WO-A2-2007/068822

[6] S-Y. LEE et al, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 13663-13667.

## REIVINDICACIONES

1. Electrolito líquido iónico que comprende al menos un líquido iónico de fórmula  $C^+A^-$  en la  $C^+$  representa un catión y  $A^-$  representa un anión y al menos una sal conductora, caracterizado porque comprende además al menos un tensioactivo aniónico.
2. Electrolito según la reivindicación 1, en el que el tensioactivo aniónico se escoge entre alquil- y alquilaril-sulfatos, jabones como sales de sodio de ácidos grasos, alquil-benceno-sulfonatos (ABS); alcoholes sulfatados; alcoholes alquilados sulfatados, fosfatos, gomas celulósicas como carboximetilcelulosa de sodio y sus mezclas.
3. Electrolito según la reivindicación 2, en el que el tensioactivo aniónico se escoge entre alquil-sulfatos como dodecilsulfato de sodio (SDS), carboximetilcelulosa de sodio y estearato de sodio.
4. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además al menos otro tensioactivo escogido entre tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos como alcoholes y alquil (particularmente de  $C_8-C_9$ )-fenoles (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados, ésteres de polioli, ésteres de sacarosa, alcanolamidas grasas, copolímeros de óxido de alquilen/óxido de propileno y sus mezclas y tensioactivos de iones híbridos.
5. Electrolito según la reivindicación 4, en el que el tensioactivo no iónico se escoge entre los TRITON® X como el Triton® X-100 o los Tergitol® L y los Tergitol® NP.
6. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catión  $C^+$  del líquido iónico se escoge entre cationes orgánicos como los cationes hidroxonio, oxonio, amonio, amidinio, fosfonio, uronio, tiouronio, guanidinio, sulfonio, fosfolio, fosforolio, yodonio, carbonio; y cationes heterocíclicos como los cationes piridinio, quinolinio, isoquinolinio, imidazolio, pirazolio, imidazolinio, triazolio, piridazinio, pirimidinio, pirrolidinio, tiazolio, oxazolio, pirazinio, piperazino, piperidinio, pirrolio, pirizinio, indolio, quinoxalino, tiomorfolino, morolinio e indolinio; y las formas tautómeras de los mismos.
7. Electrolito según la reivindicación 6, en el que el catión  $C^+$  del líquido iónico se escoge entre imidazolios no sustituidos o sustituidos como di-, tri-, tetra- y penta-alquilimidazolios, amonios cuaternarios, piperidinos no sustituidos o sustituidos como dialquimpiperidinos, pirrolidinos no sustituidos o sustituidos como dialquimpirrolidinos, pirazolios no sustituidos o sustituidos como dialquimpirazolios, piridinos no sustituidos o sustituidos como alquimpiridinos, fosfonios como tetraalquifosfonios, sulfonios como trialquilsulfonios y las formas tautómeras de los mismos.
8. Electrolito según la reivindicación 7, en el que el catión  $C^+$  del líquido iónico se escoge entre piperidinos como dialquimpiperidinos; amonios cuaternarios como amonios cuaternarios que portan cuatro grupos alquilos; imidazolios como imidazolios di-, tri-, tetra- y penta-sustituidos como di-, tri-, tetra- y penta-alquil-imidazolios y las formas tautómeras de los mismos.
9. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el anión  $A^-$  del líquido iónico se escoge entre halogenuros como  $Cl^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $B(CN)_4^-$ ,  $CH_3BF_3^-$ ,  $CH_2CHBF_3^-$ ,  $CF_3BF_3^-$ ,  $m-C_nF_{2n+1}BF_3^-$  en que n es un número entero de forma que  $1 \leq n \leq 10$ ,  $PF_6^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(SO_2CF_3)_2^-$ ,  $N(COCF_3)$  ( $SOCF_3$ ),  $N(CN)_2^-$ ,  $C(CN)_3^-$ ,  $SCN^-$ ,  $SeCN^-$ ,  $CuCl_2^-$ , y  $AlCl_4^-$ ; preferentemente el anión  $A^-$  del líquido iónico se escoge entre  $BF_4^-$  y  $DFSI-(N(SO_2CS_3)_2)^-$ .
10. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido iónico comprende un catión  $C^+$  escogido entre piperidinos, amonios cuaternarios e imidazolios, asociado a un anión  $A^-$  escogido entre  $BF_4^-$  y  $TFSI-(N(SO_2CF_3)_2)^-$ ; preferentemente el líquido iónico es  $BMIBF_4$  o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio.
11. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal conductora se escoge entre sales de litio como  $LiPF_6$ : hexafluorofosfato de litio,  $LiBF_4$ : tetrafluoroborato de litio,  $LiAsF_6$ : hexafluoroarsenato de litio,  $LiClO_4$ : perclorato de litio,  $LiBOB$ : bis-oxalatoborato de litio,  $LiFSI$ : bis(flurosulfonil)imiduro de litio, sales de fórmula general  $Li[N(SO_2C_nF_{2n+1})(SO_2C_mF_{2m+1})]$  en la que n y m, iguales o diferentes, son números enteros naturales comprendidos entre 1 y 10 como  $LiTFSI$ : bis(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio o  $LiN(CF_3SO_2)_2$  o  $LiBet$ : bis(perfluoroetilsulfonil)imiduro de litio,  $LiODBF$ ,  $LiB(C_6H_5)_5$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiC(CF_3SO_2)_3$  ( $LiTFSM$ ) y sus mezclas; preferentemente la sal conductora se escoge entre  $LiTFSI$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiFSI$ ,  $LiBF_4$  y sus mezclas.
12. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de 0,001 a 0,5 moles de tensioactivo aniónico por mol de disolvente líquido iónico y de 0,1 a 10 mol/l de sal conductora.
13. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un disolvente orgánico.
14. Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, constituido por el o los electrolito(s) iónico(s),

la(s) sal(es) conductora(s), el o los tensioactivo(s) aniónico(s) y el o los otros tensioactivo(s) eventual(es).

15. Electrolito líquido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende 1,6 mol/l de  $\text{LiPF}_6$  en una mezcla equimolar de disolvente líquido iónico BMIBF<sub>4</sub> y SDS.

5

16. Sistema electroquímico, que comprende un electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

17. Acumulador electroquímico recargable, en particular acumulador de litio, que comprende un electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, un electrodo positivo y un electrodo negativo.

10

18. Acumulador según la reivindicación 17, que es una pila de botón.

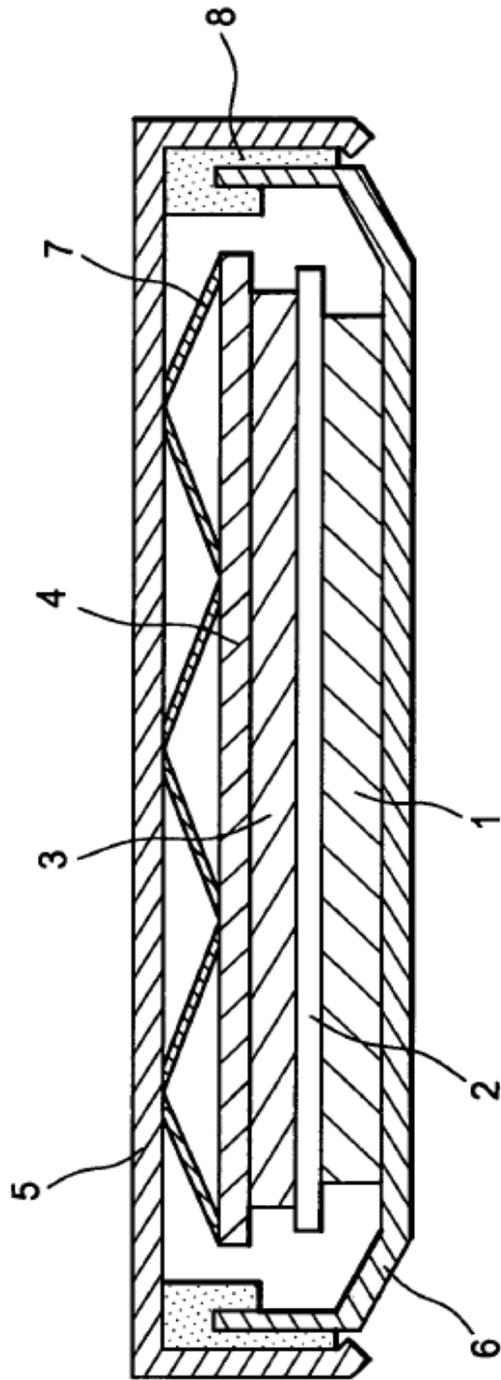


Figura única