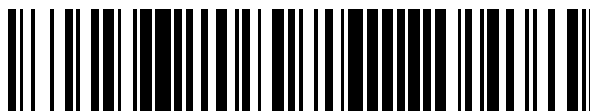


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 057**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0568 (2010.01)
B22F 9/14 (2006.01)
C22B 4/00 (2006.01)
C07D 233/00 (2006.01)
C22B 5/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
B22F 9/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2009 E 09740503 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2334831**

54 Título: **Sal de anión pentacíclico y su utilización como electrolito**

30 Prioridad:

29.08.2008 FR 0804769

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

01.10.2015

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (25.0%)
3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR;
UNIVERSITÉ DE PICARDIE JULES VERNE
(25.0%);
UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE VARSOVIE
(25.0%) y
UNIVERSITE DE ROME "LA SAPIENZA" (25.0%)**

72 Inventor/es:

**BUKOWSKA, MARIA;
SZCZECINSKI, PRZEMYSŁAW;
WIECZOREK, WLADYSLAW;
NIEDZICKI, LESZEK;
SCROSATI, BRUNO;
PANERO, STEFANIA;
REALE, PRISCILLA;
ARMAND, MICHEL;
LARUELLE, STÉPHANE y
GRUGEON, SYLVIE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 547 057 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

Sal de anión pentacíclico y su utilización como electrolito

5 La presente invención se refiere a una composición de electrolito que contiene una sal y un disolvente, particularmente útil en baterías.

Las soluciones de electrolito en un medio no acuoso, en particular no protogénico y más comúnmente denominado "aprótico" son de una gran importancia tecnológica, ya que permiten extender el campo de potencial en el que una
10 batería puede funcionar sin reacción parásita, tal como la descomposición del disolvente, no superando dicho potencial el valor de 1,3 V en agua.

Los medios capaces de disolver unas sales son principalmente unos disolventes orgánicos polares o unos polímeros solvatantes, en particular los que contienen unos grupos éteres distribuidos en una cadena macromolecular cuya
15 arquitectura puede ser lineal o ramificada, de tipo peine, que posee o no unos nodos de reticulación. Los poliéteres que poseen las unidades de repetición $-CH_2CH_2O-$ son particularmente apreciados por su elevado poder solvatante.

Se conocen también los líquidos iónicos que son unas sales fundidas a baja temperatura, constituidos por al menos un catión de carga deslocalizada, tal como el etilmetilimidazolio (EMI), el metilpropilpirrolidinio, el dietil-metil-2-
20 metoxietil amonio, y por un anión, que posee preferentemente él también una carga deslocalizada en un volumen importante para disminuir las interacciones entre los cationes y los aniones y para permitir así alcanzar unas temperaturas de solidificación bajas.

Los solutos destinados a llevar la conductividad de tipo iónico requerido para los electrolitos se seleccionan de entre
25 las sales metálicas y entre las sales denominadas "io" obtenidas por introducción de un doblete electrónico libre de uno o varios elementos tales como N, O, S, P, As o I con un protón o un radical orgánico para formar un catión. Se pueden citar los iones amonio, fosfonio, sulfonio, yodonio, piridinio, imidazolio, oxazolio y tiazolio. Entre los metales, se da una importancia particular a las sales alcalinas y alcalinotérreas, en particular a las sales de litio. El ión litio posee efectivamente una electroquímica muy rica, que permite constituir unas baterías de alta densidad de energía
30 que son muy importantes en la tecnología actual. Como otras aplicaciones de los electrolitos no acuosos, se pueden citar los sistemas electrocrómicos y los supercondensadores.

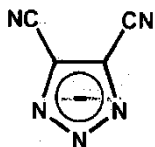
Los aniones que sirven de contracarga a los cationes se seleccionan de entre los que presentan una carga negativa deslocalizada, ya que los electrolitos apróticos no pueden formar unos enlaces hidrógeno con las cargas negativas,
35 y la deslocalización es el único medio de obtener una disociación apreciable en estas condiciones. Entre los aniones más conocidos, se pueden citar ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- . El anión ClO_4^- puede formar unas mezclas explosivas. Los aniones derivados de As y Sb son tóxicos y raros. El anión FB_4^- está relativamente poco disociado. Las sales del anión $LiPF_6$ son las sales más utilizadas en los generadores con litio, a pesar de los inconvenientes principales: i) son muy fácilmente hidrolizables, liberando HF que es tóxico y corrosivo con respecto a los materiales
40 del electrodo. HF libera unos cationes (Mn, Fe, etc.) del electrodo positivo, y les permite migrar hacia el electrodo negativo, en el que son reducidos (Mn^0 , Fe^0 , etc.), lo que aumenta notablemente la impedancia interfacial de este electrodo, disminuyendo la potencia disponible y la vida útil: ii) el equilibrio ácido-básico $LiPF_6 \rightleftharpoons LiF + PF_5$ libera un ácido de Lewis muy potente capaz de inducir una química carbo-catiónica, destructora en particular para los ésteres o éteres que pueden constituir el disolvente electrofílico; iii) en caso de reacción no controlada, ("runway reaction")
45 con fuerte calentamiento, $LiPF_6$ puede actuar como agente fluorante dando unos derivados del monofluoroetanol o del ácido monofluoroacético, que son excesivamente tóxicos.

Se conoce también un anión de coordinación sin flúor, en particular el bis(oxalato)borato $[B(C_2O_4)_2]^-$, que utiliza unos
50 elementos poco costosos, pero cuya sal de litio tiene una conductividad limitada. La rigidez del anión y su gran tamaño que le dan un diagrama de fase desfavorable en los electrolitos corrientes que contienen carbonato de etileno (mala conductividad a baja temperatura). Además, este anión tiene una estabilidad muy limitada en oxidación a alta temperatura (65°C), lo que induce unos problemas de autodescarga y de liberación gaseosa.

Se conocen otros aniones que presentan una gran estabilidad electroquímica así como unas conductividades
55 elevadas tanto en los líquidos como en los polímeros. Entre estos, los aniones capaces de formar un líquido iónico son los más eficaces. La familia principal es la de las sulfonimidadas $[(R_fSO_2)_2N]^-$, de las cuales el representante más importante corresponde a $R_f = CF_3$ (TFSI). Los inconvenientes de estas sales se deben, por un lado, a la ausencia de pasivación del aluminio por encima de 3,6 V frente a Li^+ : Li^+ cuando las sales son utilizadas en baterías o supercondensadores que tienen un electrodo cuyo colector de corriente es de aluminio. Otro inconveniente es el
60 coste de preparación elevado relacionado con el precio del sintón CF_3SO_2 . El anión $[(FSO_2)_2N]^-$ tendría un comportamiento más favorable frente a la corrosión del aluminio, pero su preparación es muy costosa y la estabilidad de la sal de litio está limitada (130°C). De manera general, parece ser que la corrosión del aluminio es inevitable por encima de 3,6 voltios cuando el electrolito contiene una sal de un anión covalente, ya que puede formarse una sal de aluminio soluble (tal como, por ejemplo, la sal de TFSI $[(CF_3SO_2)_2N]_3Al$, que es estable y muy soluble) que no permite pasivar la superficie del metal. Por el contrario, un anión de coordinación tal como PF_6^- no
65 forma $(PF_6)_3Al$, sino la sal AlF_3 , que es soluble y pasivante.

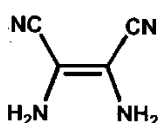
Otros aniones, denominados "Hückel anions" están basados en la transposición de la regla de Hückel ($4n + 2$) que predice la estabilidad de los sistemas aromáticos, aplicada a los ciclos de cinco átomos cuya carga negativa está fuertemente favorecida. El más conocido de estos aniones es el 4,5-diciano-triazol (DCTA):

5



Este anión puramente covalente se puede considerar por tener una configuración de 6 electrones " π " o una configuración de 10 electrones " π " según si los electrones de los enlaces $C\equiv N$ de los grupos nitrilo se tienen en cuenta o no, siendo estable cada una de las configuraciones. Las sales de DCTA son estables térmicamente hasta 300°C . Además, el anión DCTA no contiene flúor y se fabrica fácilmente a partir de un precursor industrial, el diamino-maleonitrilo (DAMN):

10



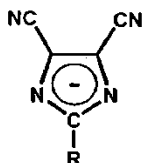
15

Este anión tiene sin embargo como inconveniente una conductividad relativamente modesta de su sal de litio ($2,9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ en EC-DMC 50/50) y sobretodo un potencial de oxidación de $3,7 \text{ V vs. Li}^+ : \text{Li}^\circ$ que limita su utilización de manera inaceptable para los materiales de electrodo de tipo óxidos de metales de transición $\text{Li}_x\text{T}^{\text{M}}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) con $\text{T}^{\text{M}} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$, el fosfato de manganeso LiMnPO_4 o sus soluciones sólidas con el fosfato de hierro $\text{LiMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y < 1$). Incluso para el fosfato de hierro ($y = 1$) cuyo potencial es $3,5 \text{ V}$ frente a $\text{Li}^+ : \text{Li}^\circ$, el margen de seguridad en final de la carga del electrodo es demasiado bajo.

20

Se conoce también, en particular por el documento EP-0 850 933-A, una composición de electrolito que comprende unas sales de aniones que responden a la fórmula:

25



en la que R es un grupo electroattractor, por ejemplo un grupo perfluoroalquilsulfonilo o un grupo perfluoroalquilcarbonilo. Sin embargo, a pesar del poder atractor elevado del grupo R, la presencia de oxígeno ($\text{C}=\text{O}$ y $\text{O}=\text{S}=\text{O}$), que da muy fuertes interacciones con los cationes, limita la disociación. Además, los grupos $\text{C}=\text{O}$ o $\text{S}=\text{O}$ están en conjugación con el anillo, y el número de electrones " π " es un múltiplo de 4. De ello resulta que los sistemas sean "antiaromáticos" y que tengan por lo tanto una estabilidad en oxidación y en reducción más baja. Además, la preparación de este tipo de compuesto es muy difícil y no se puede realizar en una sola etapa a partir de DAMN.

30

La síntesis de 2-trifluorometil-4,5-dicianoimidazol está descrita por M. Bukowska, *et al.* [Polish J. Chem. 78, 417-422 (2004)]. La sal de litio correspondiente se puede obtener por reacción con el carbonato de litio.

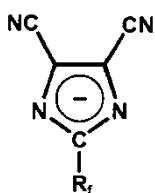
35

El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de electrolito que contiene una sal y un disolvente, que puede ser utilizada en los dispositivos electroquímicos de litio, siendo dichas sales estables a temperaturas elevadas y a potenciales superiores a 4 V frente a $\text{Li}^+ : \text{Li}^\circ$.

40

La invención tiene por lo tanto por objeto una composición de electrolito que contiene una sal (es decir un compuesto iónico) y un disolvente, caracterizada por que la sal tiene un catión M de valencia m ($1 \leq m \leq 3$) y m aniones que responden a la fórmula:

45



en la que R_f es un grupo " $-\text{CF}_2\text{Z}$ " en el que:

- Z' es F o un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

5 - Z'' es un grupo H, F, Cl, un grupo alcoxi eventualmente fluorado o perfluorado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo oxaalcoxi eventualmente fluorado o perfluorado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo alquilo eventualmente fluorado o perfluorado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

10 - el catión M es un catión inorgánico, seleccionado en particular de entre los cationes de metal alcalino y los cationes de metal alcalinotérreo o un catión amonio, preferentemente un ión litio o un ión sodio.

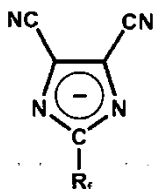
A título de ejemplos, se pueden citar los grupos R_f siguientes: CF₂H, CF₂Cl, C₂F₅, CF₂CF₂H, C₃F₇, C₄F₉CF₂OCH₃, CF₂OC₂H₅, CF₂OC₂H₄OCH₃, CF₂OC₂H₄OC₂H₅, CF₂OCH₂OCF₃, CF(CF₃)OCH₃, CF(CF₃)OC₂H₅, CF(CF₃)OC₂H₄OCH₃, CF(CF₃)OC₂H₄OC₂H₅ y CF(CF₃)OCH₂CF₃.

15 El disolvente se selecciona de entre los disolventes orgánicos líquidos eventualmente gelificados por un polímero, los polímeros solvatantes eventualmente plastificados por un disolvente líquido, las mezclas de polímero no solvatante y de un líquido polar o de un líquido iónico, y los líquidos iónicos.

20 Por disolvente orgánicos líquido, se entiende un líquido polar o una mezcla de líquidos polares susceptibles de disolver la sal de la composición de electrolito de la presente invención. Como ejemplos de líquidos polares, se pueden citar en particular los éteres lineales y los éteres cíclicos, los ésteres, los nitrilos, los derivados nitrados, las amidas, las sulfonas, los sulfolanos, las alquilsulfamidas y los hidrocarburos parcialmente halogenados. Los disolventes particularmente preferidos son el dimetoxietano, la glima, el tetrahidrofurano, el dioxano, el metiltetrahidrofurano, el formiato de metilo o de etilo, el carbonato de propileno o de etileno, los carbonatos de alquilo (en particular el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo y el carbonato de metilpropilo), las butirolactonas, el acetonitrilo, el benzonitrilo, el nitrometano, el nitrobenceno, la dimetilformamida, la dietilformamida, la N-metilpirrolidona, la dimetilsulfona, la tetrametilsulfona, el dimetilsulfóxido y las tetraalquilsulfonamidas que tienen de 5 a 10 átomos de carbono, o sus mezclas.

30 Por líquido iónico, se entiende una sal o una mezcla de sales de un catión inorgánico u orgánico que tiene una temperatura de fusión ≤ 100°C. Como ejemplos de líquidos iónicos, se pueden citar en particular las sales de un catión orgánico y de un anión seleccionado del grupo constituido por BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, TFSI, FSI, C(CN)₃⁻ y N(CN)₂. Se pueden citar además los compuestos iónicos que comprenden un catión M de valencia m (1 ≤ m ≤ 3) y m aniones que responden a la fórmula:

35



en la que R_f es un grupo -CFZ'Z'' en el que:

40 - Z' es F o un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

- Z'' es un grupo H, F, Cl, un grupo alcoxi eventualmente fluorado o perfluorado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo oxaalcoxi eventualmente fluorado o perfluorado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo alquilo eventualmente fluorado o perfluorado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

45

- el catión M es un catión orgánico u organometálico, en particular las sales de catión amonio, fosfonio, sulfonio, yodonio, piridinio, imidazolio, pirazolio, acetamidio, oxazolio, tiazolio, pirrolidinio o piperidinio, más particularmente las sales de un catión seleccionado de entre los cationes etil-metil-imidazolio, butil-metil-imidazolio, metil-propil-pirrolidinio, metil-butil-pirrolidinio, metil-propil-piperidinio, butil-piperidinio, (2-metoxi-etil)-trietil-amonio, y hexil-trimetil-amonio.

50

Se pueden citar también los cationes orgánicos que responden a las fórmulas siguientes, en las que:

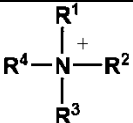
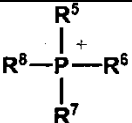
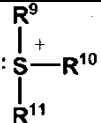
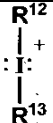
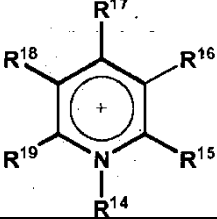
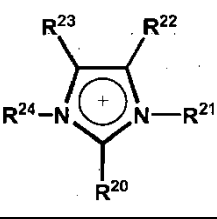
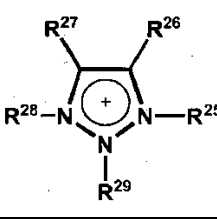
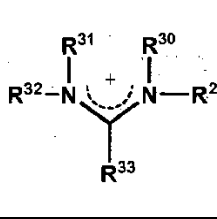
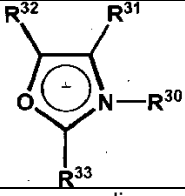
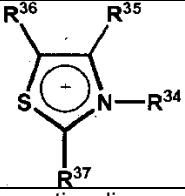
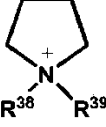
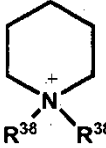
- R¹ a R³⁷ representan cada uno H, o un grupo alquilo, arilo u oxaalquilo de 1 a 20 átomos de carbono;

55

- R⁵ a R¹³ representan cada uno un grupo arilo, alquilarilo, o dialquilamonio R³⁷R³⁸N en los que los grupos R³⁷ y R³⁸ son unos grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;

60

- o bien dos grupos R llevados por unos átomos de carbono adyacentes forman juntos un birradical que forma un anillo alifático o aromático.

			
amonio	fosfonio	Sulfonio	yodonio
			
piridinio	imidazolio	pirazolio	acetamidinio
			
oxazolío	tiazolio	pirrolidinio	piperidio

Los iones pirrolidinio y piperidinio son dos ejemplos importantes de amonio cuaternario en el que dos sustituyentes de nitrógeno forman juntos un anillo.

5

En un modo de realización particular, el compuesto iónico del líquido iónico comprende una parte policatiónica orgánica asociada al número de aniones requeridos para asegurar la electroneutralidad del compuesto. La parte policatiónica comprende al menos dos unidades recurrentes que llevan cada una un grupo catiónico. Según una variante, la unidad recurrente de la parte policatiónica puede ser una unidad que tiene un grupo lateral catiónico, por ejemplo uno de los cationes anteriores en el que uno de los grupos R es un birradical de enlace con la unidad recurrente que forma la cadena del grupo policatiónico. Según otra variante, los grupos catiónicos pertenecen a la cadena del grupo policatiónico, siendo dos sustituyentes R de un grupo catiónico unos birradicales que forman un enlace con unos grupos catiónicos adyacentes.

10

Un catión organometálico se puede seleccionar de entre los iones ferricinio, titanocenio y circonocenio. Se puede citar en particular el catión ferricinio $[\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$, el catión titanocenio $[\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]^{2+}$ y el catión circonocenio $[\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}]^{2+}$.

15

Por polímero solvatante, se entiende un polímero que posee, en cantidad suficiente, unas funciones capaces de formar un complejo con las sales de metales descritas anteriormente. Tal polímero se puede seleccionar de entre los polímeros solvatantes, reticulados o no, que tienen o no unos grupos iónicos injertados. A título de ejemplo de polímeros solvatantes, se pueden citar los poliéteres de estructura lineal, en peine o de bloques, que forman o no una red, a base de poli(óxido de etileno), o los copolímeros, que contienen la unidad óxido de etileno u óxido de propileno o alilglicidiléter, los polifosfacenos, las redes reticuladas a base de polietilenglicol reticulado por unos isocianatos o las redes obtenidas por policondensación y que tienen unos grupos que permiten la incorporación de grupos reticulables. Se pueden citar también los copolímeros de bloques en los que algunos bloques tienen unas funciones que tienen propiedades redox, etc.

20

25

La concentración en compuesto iónico de una composición de electrolito líquido según la invención, en la que el disolvente es del tipo disolvente orgánico polar o del tipo líquido iónico, está comprendida preferentemente entre 10^{-3} mol/l y 3,5 mol/l.

30

En una composición de electrolito con disolvente polímero en la que el polímero está constituido de unidades recurrentes oxalquileno, la concentración en compuesto iónico es preferentemente tal que el número de átomos de oxígeno (o de unidades recurrentes) por mol de compuesto iónico esté entre 1 y 200.

35

De manera inesperada, los compuestos iónicos de la composición de electrolito de la invención tienen unas propiedades muy superiores en términos de conductividad y de estabilidad electroquímica, a los otros aniones de Hückel convencionales. En particular, los aniones de las sales de la composición de electrolito de la invención tienen una estabilidad anódica superior a 4,5 V frente a $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Esta resistencia a la oxidación es muy excepcional si se considera que los aniones de tipo DCTA y los aniones de las sales de la composición de electrolito de la invención son derivados de los ácidos $[\text{ZO}_2]^-$ mediante condensación sobre DAMN según el esquema de reacción siguiente:

40



con Q siendo N para los compuestos de tipo DCTA de la técnica anterior y CR_f para los compuestos de la composición de electrolito de la presente invención, en particular CF_3C .

Se pueden por lo tanto comparar las acidez y potenciales de oxidación de DCTA y de los aniones de las sales de la composición de electrolito de la invención comparando la de su precursor ácido, es decir el ácido nitroso NO_2^- cuyo pK_a es 3,4 (para el compuesto de tipo DCTA) y el ácido trifluoroacético $CF_3CO_2^-$, cuyo pK_a es de 0,23 a $25^\circ C$ para el compuesto iónico de la composición de electrolito de la invención, en el que R_f es CF_3 . A la vista de estos valores, se podría suponer que el potencial de oxidación del anión de la sal de la composición de electrolito de la invención $R_f = CF_3$ estaría desplazado en $56 \times (3,4 - 0,23) = 178$ mV hacia los potenciales anódicos, es decir a $\approx 4V$ frente a $Li^+ : Li^\circ$. Este potencial no sería suficiente para asegurar el funcionamiento electroquímico de los óxidos de tipo $Li_xT^M O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) ni del fosfato de manganeso $LiMnPO_4$ o de $LiMn_{1-y}Fe_yPO_4$ ($0 \leq y < 1$). Se considera que se requiere una estabilidad de 4,3 V del electrolito para unos generadores electroquímicos que utilizan estos materiales de cátodo.

Ahora bien, los ciclos de voltametría efectuados para diversos compuestos iónicos de la composición de electrolito de la invención en los que R_f es respectivamente $-CF_3$, $-CF_2Cl$, $-CF_2OCH_3$, $-CF_2OCF_3$, $-C_2F_5$, $-C_2F_4H$, $-C_3F_7$, o $-C_4F_9$, muestran que el potencial de oxidación de los compuestos iónicos de la composición de electrolito de la invención es superior a 4,3 V, mucho más por encima de lo que preveía la teoría.

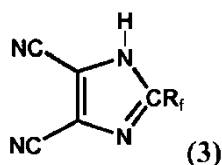
De manera también sorprendente, las sales de litio de los compuestos iónicos de la composición de electrolito de la invención no corroen el aluminio a potenciales inferiores a 4,6 V, lo que hace de ellos excelentes candidatos para baterías de litio en las que el colector de corriente es una hoja de aluminio, que tiene ventajas de peso y coste.

Una ventaja interesante de varios compuestos iónicos de la composición de electrolito de la invención es el precio poco elevado de los productos de partida. Para $R_f = CF_3$, el ácido trifluoroacético es un producto industrial que se deriva de la preparación de los fluidos refrigerantes (tales como CF_3CH_2F por ejemplo).

Las composiciones de electrolito de la presente invención son particularmente útiles en los dispositivos electroquímicos que funcionan por intercambio de iones de litio entre un ánodo y un cátodo. Se trata en particular de baterías de litio, de baterías litio-ión, de supercondensadores y de dispositivos electrocrómicos. El compuesto iónico utilizado es entonces preferentemente una sal de litio.

Un compuesto iónico de la composición de electrolito de la invención puede ser obtenido mediante un procedimiento que comprende:

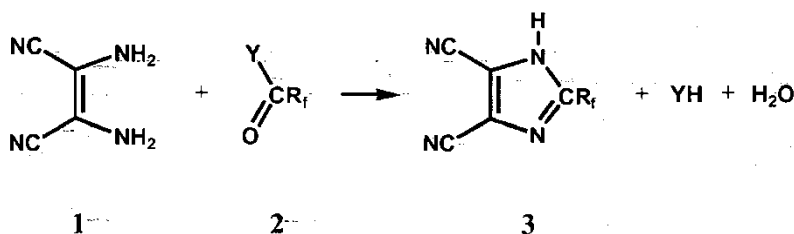
- una primera etapa que consiste en preparar un ácido



- una segunda etapa durante la cual el ácido se transforma en sal del catión M.

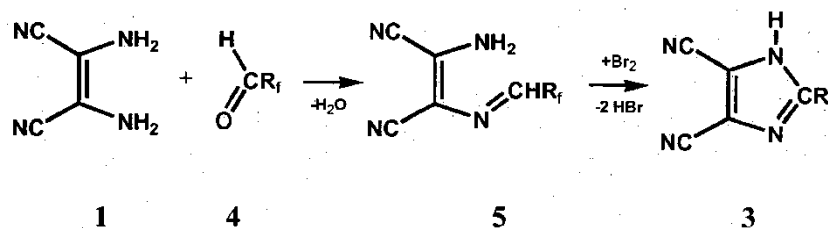
El compuesto (3) se puede obtener por reacción entre DAMN y un reactivo que aporta el grupo R_f .

En un primer modo de realización, la primera etapa se realiza según el esquema de reacción siguiente:



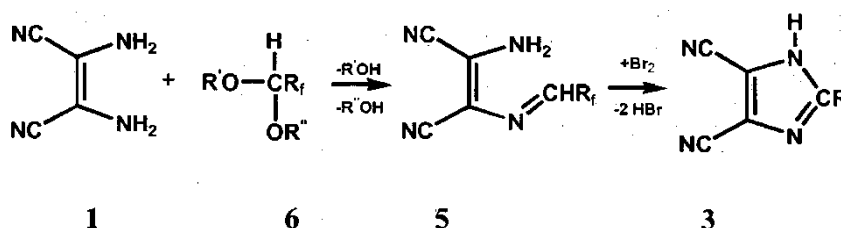
en la que R_f tiene el significado dado anteriormente e Y representa $R_fC(=O)O$, Cl, F, CF_3SO_3 , OCH_3 , OC_2H_5 , OCH_2CF_3 , $OC_6H_4NO_2$ (nitrofenilo), un grupo imidazoilo o un grupo succinimidilo.

En un segundo modo de realización, la primera etapa se efectúa a partir de un aldehído (4) $O=CHR_f$, según el esquema de reacción siguiente:



R_f tiene el significado dado anteriormente.

En un tercer modo de realización, la primera etapa del procedimiento se realiza a partir de un acetal (6), según el esquema de reacción siguiente:

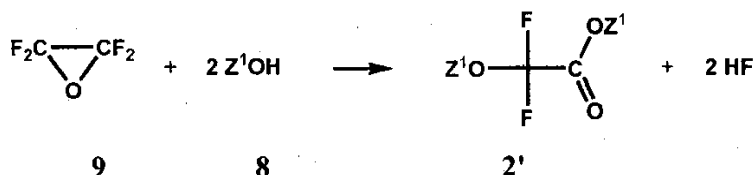


El segundo y el tercer modo de realización son interesantes cuando el aldehído $R_f\text{CHO}$ o sus acetales $R_f\text{CH}(\text{OH})(\text{OR}')$, $R_f\text{CH}(\text{OH})_2$ y $R_f\text{CH}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ están disponibles en el comercio, por ejemplo cuando R' y R'' son CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, o $i\text{-C}_3\text{H}_7$.]

En los procedimientos que utilizan un aldehído o un acetal, el bromo se puede sustituir por otro agente oxidante de fuerza similar para la ciclación del compuesto 5. Por ejemplo, el bromo se puede sustituir por el cloro a baja temperatura o por una imida tal como la N-cloro-succinimida o la N-bromo-succinimida, un hipoclorito, o la sal de sodio del ácido N,N'-diclorocianúrico.

El compuesto ácido (3) obtenido al final de la primera etapa se puede transformar en sal del catión M deseado, por los métodos y técnicas conocidos por el experto en la materia. Se puede citar en particular la reacción de un compuesto (3) con un carbonato, un hidrógeno carbonato, un acetato, un metilcarbonato, o un hidróxido del catión M. Cuando el catión M es un catión orgánico, la transformación se puede realizar en dos etapas: transformación del compuesto ácido 3 en sal de sodio o de potasio, después reacción de la sal de sodio o de potasio con una cantidad estequiométrica de un compuesto del catión orgánico (por ejemplo el cloruro, el bromuro, un alquilsulfato), en un disolvente aprótico en el que la sal de Na o de K es insoluble, por ejemplo el acetonitrilo.

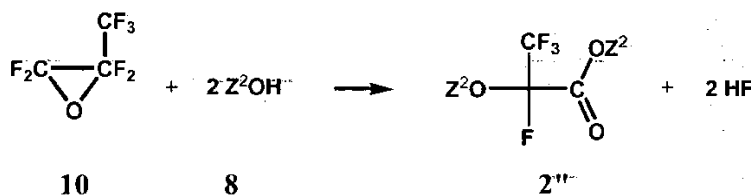
Un compuesto 2 en el que el grupo R'_f de R_f es F, el grupo R'' y el grupo Y representan cada uno un grupo alcoxi o oxaalcoxi OZ^1 (designado como compuesto 2'), se puede obtener por reacción de un compuesto HOX^1 (8) con el tetrafluoroxirano (7), según el esquema de reacción



Los compuestos 2' en cuestión son en particular aquellos en los que Z^1 es un alquilo o un alquiloalquilo, siendo dichos grupos eventualmente fluorados o perfluorados. A título de ejemplo de grupo Z^1 , se pueden citar los grupos OCH_3 , OC_2H_5 , $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$, $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, OCH_2CF_3 , y OCF_3 .

Una modificación de la reacción en medio básico permite, a partir del anión CF_3O^- , obtener los derivados de $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CO}_2\text{H}$. Esta variante permite preparar un compuesto en el que el grupo R_f es CF_2OCF_3 .

Un compuesto 2 en el que el grupo R'_f de R_f es CF_3 , el grupo R'' y el grupo Y representan cada uno un grupo alcoxi o oxaalcoxi OZ^2 (designado como compuesto 2'') se puede obtener por reacción de un compuesto HOZ^2 (8) con el oxirano (10), según el esquema de reacción



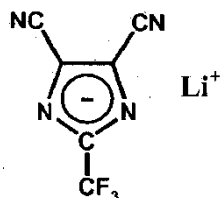
Los compuestos 2'' en cuestión son en particular los que contienen un grupo Z² tal como OCH₃, OC₂H₅, OC₂H₄OCH₃, OC₂H₄OC₂H₅ o OCH₂CF₃.

Los compuestos O=C(R_f)Y en aquellos que el grupo R_f es CF₃, CF₂H, CF₂Cl, C₂F₅, HC₂F₄, C₃F₇, o C₄F₉, están disponibles en el comercio en forma de ácidos, de anhídridos o de ésteres a partir de los cuales es posible la formación del anillo del dicianoimidazol.

Los compuestos 2 que responden a la fórmula O=C(R_f)Y se pueden preparar a partir del ácido O=C(R_f)OH que corresponde, por reacción con un reactivo apropiado, mediante procedimientos conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo el reactivo es un agente de cloración (por ejemplo SOCl₂) si Y es Cl, un carbonil-imidazol si Y es un grupo imidazol, el carbonato de nitrofenilo si Y es un grupo nitrofenilo, o el carbonato de succinimidilo si Y es un grupo succinimidilo.

La presente invención se ilustra por los ejemplos siguientes, a los que no está sin embargo limitada.

Ejemplo 1



Se introdujeron 2,42 g de anhídrido trifluoroacético en un reactor que contiene una solución de 1,14 g de DAMN en 11 ml de dioxano. La mezcla se mantuvo bajo argón y se agitó bajo reflujo hasta la desaparición completa de los reactivos. Después de la eliminación al vacío del disolvente y del ácido trifluoroacético, se ha disuelto el resto sólido en 50 ml de éter. La solución de éter se extrajo 4 veces con una suspensión de 1 g de carbonato de litio en 90 ml de agua, después la solución acuosa de la sal de litio se lavó con éter. Después de la eliminación del agua en un evaporador rotativo, el residuo oscuro se secó al vacío a 100°C. El sólido de color oscuro se extrajo después con acetonitrilo (4x10 ml) y se filtro la solución resultante. El acetonitrilo se eliminó después y la sal bruta se purificó por cromatografía sobre alúmina utilizando como eluyente una mezcla acetonitrilo/benceno 2/1. Después del secado, se obtuvieron 1,45 g (rendimiento 71%) de 2-trifluorometil-4,5-dicianoimidazol en forma de un sólido incoloro. La sal de litio (LiTDCI) se obtiene en forma de un disolvato después de la recristalización. El producto puro se obtiene por tratamiento al vacío a 150°C.

Se prepararon varias muestras de electrolito polimérico disolviendo 680 mg de poli(óxido de etileno) cuya masa molar M_w es de 10⁵, 200 mg de poli(óxido de etileno) cuya masa molar M_w es de 5.10⁵ y LiTDCI en 13 ml de acetonitrilo, bajo agitación hasta la obtención de una solución ligeramente opalescente y viscosa.

Se han preparado así tres muestras utilizando respectivamente 180 mg, 320 mg y 240 mg de LiTDCI.

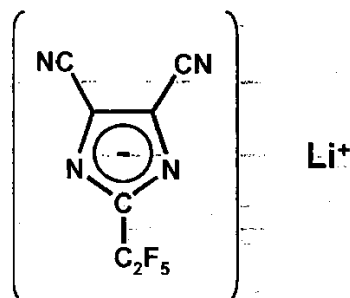
Cada una de las soluciones se vierte en un anillo de vidrio de 50 cm de diámetro colocado en una placa de vidrio recubierta de PTFE. Después de la evaporación del acetonitrilo bajo un flujo de aire seco, se obtiene una película elástica y transparente de complejo.

La conductividad de estos electrolitos se midió en función de la temperatura. La figura 1 representa la conductividad C (en ohm⁻¹.cm⁻¹) en función de la temperatura expresada en 1000/T(K). La concordancia entre las curvas y las muestras se da en la tabla siguiente:

Contenido en LiTDCI	Muestra	Curva
480 mg	P(EO) ₈ LiTDCI,	O/Li=8/1
320 mg	P(EO) ₁₂ LiTDCI	O/Li=12/1
240 mg	P(EO) ₁₆ LiTDCI	O/Li=16/1

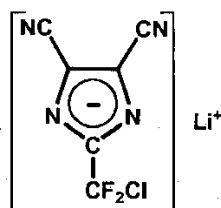
La conductividad de LiTDCE es comparable a la de Li[CF₃SO₂]₂N] (LiTFSI), que es la sal de referencia para la conductividad de los electrolitos poliméricos.

Ejemplo 2



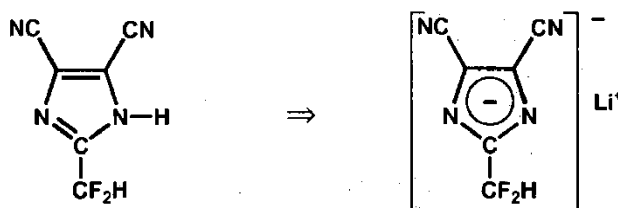
- 5 Se añadieron 10,5 ml (53,8 mmoles) de anhídrido pentafluoropropiónico en una solución de 4,84 g (44,8 mmoles) de diaminomaleonitrilo en 47 ml de dioxano. La mezcla se calentó a reflujo bajo argón hasta la desaparición del precipitado (verificado por cromatografía en capa fina (TLC), aproximadamente durante 6h). La mezcla resultante se puso al vacío durante 1 h a 90°C, después se secó sobre una rampa de vacío secundario durante 1 h a 120°C para eliminar el disolvente y el ácido. El residuo sólido se disolvió en 40 ml de éter y la solución resultante se extrajo tres veces con una suspensión de 3 g (40,5 mmoles) de carbonato de litio en 100 ml de agua. La solución acuosa de sal se lavó dos veces mediante 50 ml de éter. Después, se añadió a la solución acuosa carbón activo que actúa como decolorante, y el lodo se calentó durante 1h. Después de la eliminación del carbón activo por filtración sobre un filtro de papel, la solución se secó al vacío durante 2h a 80°C. Después, el residuo se disolvió en acetonitrilo anhidro y se filtró nuevamente el residuo sólido. La solución de acetonitrilo se puso al vacío durante 1h a 90°C. Una doble cristalización en una mezcla acetonitrilo/benceno 1/1 da unos cristales que se colocaron al vacío en una rampa de vacío secundario durante 4h a 120°C. Se obtuvieron 5,12 g de cristales incoloros de 4,5-diciano-2-(pentafluoroetil)imidazol de litio (LiPDCI) (rendimiento: 47,2%).

Ejemplo 3



- 20 Se añaden 10,8 g de DAMN y 22 g de anhídrido clorodifluoroacético (ClF₂CO)₂O en 100 ml de diglima y llevados a reflujo bajo atmósfera protectora de nitrógeno y la reacción se continúa durante 48 horas. Los productos de la reacción se filtran y se tratan con 12 g de carbonato de sodio y la solución se evapora. El residuo sólido se recoge en 80 ml de agua y 25 g de ácido sulfámico. La mezcla de 2-clorodifluoroetil-4,5-imidazol y de ácido clorodifluoroacético subproducto de la reacción se extrae con tres porciones de 50 ml de éster. Las porciones son combinadas y evaporadas. El 2-clorodifluorometil-4,5-imidazol bruto se purifica por sublimación al vacío primario a 90°C en un horno Büchi.
- 30 La sal de litio se obtiene haciendo reaccionar 5 g de la forma ácido del imidazol en un ligero exceso estequiométrico de carbonato de litio (1,1 g) en acetonitrilo. La suspensión se centrifuga y la sal de litio Li[C(ClF₂C₃N₂(CN))₂] se obtiene en forma de un polvo blanco higroscópico.

Ejemplo 4

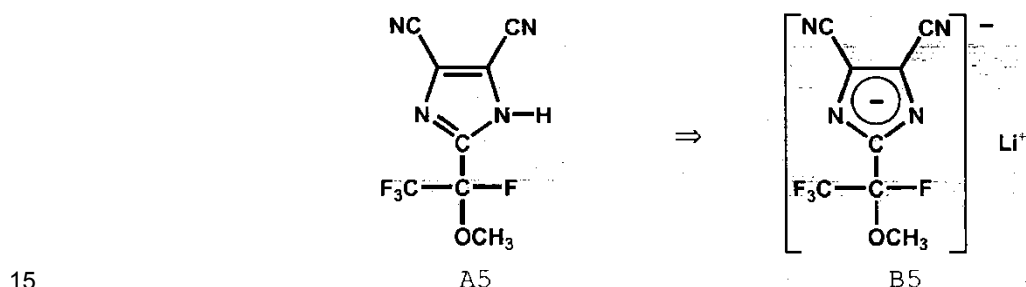


- 35 A 9,6 g de ácido difluoroacético comercial en 75 ml de diglima se añaden 16,2 g de carbonil-di-imidazol comercial. Una liberación de CO₂ se produce después de algunos minutos. A la solución clara obtenida se añaden 10,8 g de DAMN. La reacción se mantiene a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. La diglima se evapora bajo presión reducida y se añaden 100 ml de HCl 2M. El 2-difluorometil-4,5-diciano-imidazol se extrae con tres porciones de éter de 30 ml. Después de la evaporación de los extractos combinados, el producto se purifica por sublimación al vacío a 115°C bajo vacío primario. La sal de litio es, como en los ejemplos anteriores, obtenida a partir del carbonato de litio en ligero exceso en el acetonitrilo.

Ejemplo 5

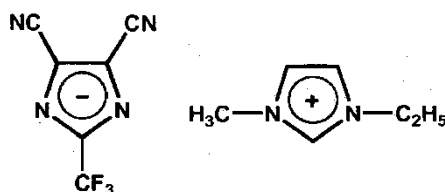
5 Se ha preparado el éster metílico del ácido 3,3,3-trifluorometoxi-2-fluoro-2-metoxipropano por condensación de 16 g de epoxi-hexafluoropropeno C_3F_6O en 75 ml de metanol anhidro a $-30^\circ C$. Se separa el éster por dilución por agua, se extrae con diclorometano y se destila. Se hidrolizan 8,5 g de $CF_3C(OCH_3)FCC(=O)OCH_3$ con 2,4 g de hidróxido de sodio en etanol, se evapora el disolvente y se recoge el sólido por acetoneitrilo en el que sólo $CF_3C(OCH_3)FCCO_2Na$ es soluble. Dicha sal se separa después por filtración y evaporación del etanol.

10 Se hacen reaccionar 9,9 g de dicha sal de sodio, y 4,95 g de trifosgeno $(CCl_3O)_2C=O$ en presencia de 50 mg de dimetilformamida (DMF) como catalizador en el dioxano a $0^\circ C$. Se añaden 5,40 g de DAMN y la mezcla se lleva a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. El imidazol A5 se transforma en sal de litio B5 por acción del carbonato de litio.



Ejemplo 6

20 Un líquido iónico se prepara por acción de 3,84 g de la sal de litio del ejemplo 1 en 4,75 g de etilsulfato de etil-metilimidazolio $N_2O_4SC_8H_{16}$ en 30 ml de agua. El líquido iónico que se separa se extrae con diclorometano y se lava tres veces con agua. Después de la evaporación del disolvente, se obtiene un aceite fluido que corresponde a la fórmula:



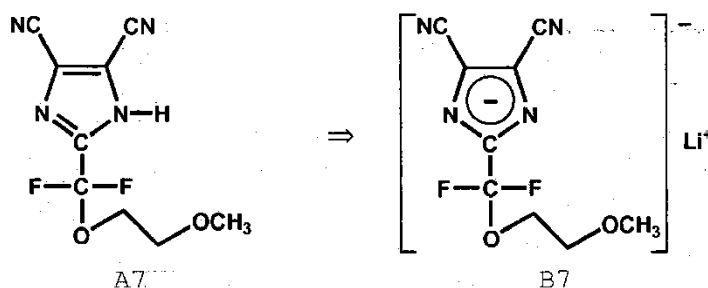
25 Este fluido no tiene presión de vapor detectable y es estable hasta $375^\circ C$.

Ejemplo 7

30 El éster 2-metoxietílico del ácido di-fluoro-(2-metoxi-etoxi)-propano se obtiene por condensación de 16,6 g de epoxi-tetrafluoroetileno C_2F_4O en 250 ml de metoxietanol anhidro a $-30^\circ C$.

35 El éster $CH_3O-C_2H_4O-F_2C-C(=O)-OCH_3$ se separa por destilación. Se hidrolizan 11,4 g de éster mediante 3 g de hidróxido de potasio en etanol, se evapora el disolvente y el metoxietanol resultantes, después el sólido se seca al vacío a $70^\circ C$. El sólido se recoge mediante acetoneitrilo en el que sólo la sal de potasio $(CH_3O-C_2H_4O-CF_2-CO_2K)$ es soluble. Esta sal se recupera por filtración y evaporación.

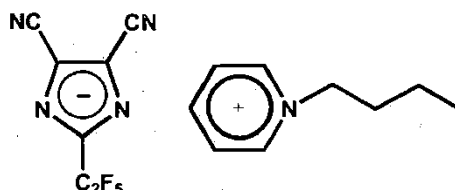
40 Se hace reaccionar en 35 ml de diglima a $0^\circ C$, 6,6 g de sal de sodio, 4 g de cloruro de tionilo $SOCl_2$ y 50 mg de dimetilformamida (DMF) como catalizador. Después de 1 h, se añaden 3,6 g de DAMN y la mezcla se lleva a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. El imidazol A7, extraído y purificado como en el ejemplo 5, se transforma en sal de litio B7 por acción del carbonato de litio.



Ejemplo 8

5 El bromuro de butil-piridinio se prepara mediante reacción de Menshutkin de 27,5 g de 1-bromobutano en 15,8 g de piridina a 40°C en 24 horas, sin disolvente. El sólido obtenido se seca bajo vacío primario a 50°C.

10 Un líquido iónico se prepara por acción 4,84 g de la sal de litio del ejemplo 2 (CN)₂C₃N₂C₂F₅Li en 4,35 g de bromuro de buti-piridinio en 25 ml de agua. El líquido iónico que se separa se extrae con diclorometano y se lava tres veces con agua. Después de la evaporación del disolvente, se obtiene un aceite fluido que corresponde a la fórmula

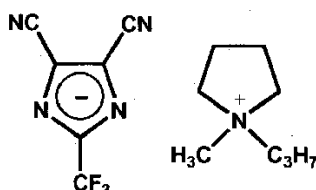


Este fluido no tiene presión de vapor detectable y es estable hasta 375°C.

15 Ejemplo 9

El bromuro de propil-metil-pirrolidinio se prepara mediante reacción de 12,4 g de 1-bromopropano en 8,5 g de N-metilpirrolidina a temperatura ambiente.

20 Un líquido iónico se prepara por acción de 3,84 g de la sal (CN)₂C₃N₂CF₃Li obtenida según el ejemplo 1 sobre 4,18 g de bromuro de propil-metil-pirrolidinio en 25 ml de agua. El líquido iónico que se separa se extrae con diclorometano y se lava tres veces con agua. Después de la evaporación del disolvente, se obtiene un aceite fluido que corresponde a la fórmula



25

Este fluido no tiene presión de vapor detectable y es estable hasta 375°C.

Ejemplo 10

30

Se añaden 18 g de hemiacetal del aldehído pentafluoropropiónico C₂F₅CH(OH)OCH₃ comercial a 10,8 g de DAMN en 50 ml de acetonitrilo. La mezcla se mantiene a 50°C bajo agitación durante 24 horas. Después, la mezcla de reacción se enfría hasta -10°C y se añaden gota a gota 16 g de bromo en el acetonitrilo. El disolvente se evapora. El 2-pentafluoroetil-4,5-dicianoimidazol bruto se purifica por sublimación a 100°C bajo vacío en un horno Büchi. La sal de litio se prepara como anteriormente por acción del carbonato de litio.

35

Ejemplo 11

40

Se ha comparado la conductividad de la sal de litio LiTDCI del ejemplo 1 y de la sal LiPDCI del ejemplo 2 con la de diversas sales de la técnica anterior conocidas para la batería de litio. Las mediciones se efectuaron a partir de una solución 1M de cada sal en una mezcla carbonato de etileno-carbonato de metilo (EC-DMC) 50/50 v/v, a 20°C.

Sal	Conductividad (mS.cm ⁻¹)
LiPF ₆	10,8
LiTFSI	9,0
LiTDCI	6,7
LiPDCI	6,3
LiDCTA	2,9

45

Esta tabla muestra que los rendimientos de LiTDCI y de LiPDCI son claramente mejores que los de LiDCTA, siendo la conductividad más que duplicada.

Ejemplo 12

Se ensamblaron tres baterías de tipo "Swagelok"

5 Li/electrolito Sal 1M en EC-DMC/LiFePO₄

que comprende un ánodo de litio, un electrolito líquido constituido por una solución 1M de una sal en una mezcla EC/DMC 50/50, y un cátodo constituido por una mezcla de LiFePO₄ que contiene el 15% en masa de carbono SP en un colector de Pt.

10 La sal es respectivamente la sal LiTDCI del ejemplo 1, la sal LiPDCI del ejemplo 2 y, a título comparativo, la sal LiPF₆.

15 La capacidad para conservar su capacidad en función de la potencia demandada se verificó para cada una de las baterías según el proceso siguiente. Se hace funcionar cada batería varias veces, con una corriente impuesta diferente, a 22°C, y se anota la duración necesaria para obtener la descarga total en función de la duración teórica necesaria para una descarga total. Los resultados son representados por las curvas de Ragone de la figura 2, en la que "%C" en las ordenadas indica el porcentaje de capacidad restante, en función de la velocidad de descarga t(xc) indicada en las abscisas. T(xc) representa la inversa del tiempo, en horas.

20 Estas curvas muestran que las baterías en las que la sal del electrolito es un compuesto iónico, tal como se define en la composición de electrolito de la invención, tienen un rendimiento comparable al de una batería en la que el electrolito es LiPF₆, considerada como una de las sales más conductoras habitualmente utilizada en las baterías de litio con electrolito líquido.

25 Ejemplo 13

Se han ensamblado unas baterías análogas a las del ejemplo 12, utilizando un colector de corriente de aluminio para el cátodo con el fin de ensayar la resistencia a la corrosión del aluminio en función de diversas composiciones del electrolito.

30 La sal es respectivamente la sal LiTDCI del ejemplo 1, la sal LiPDCI del ejemplo 2 y, a título comparativo, la sal LiPF₆ y la sal LiTFSI.

35 Se sometió cada batería a una voltametría cíclica con un régimen de 10 mV/min.

Los resultados se detallan en la figura 3, en la que la corriente de oxidación I_{ox} en mA se da en las ordenadas, en función de P (potencial frente a Li⁺/Li) en voltios.

40 Como era de esperar, LiPF₆ no da una corrosión apreciable, y LiTFSI por el contrario es muy corrosivo. Las sales de la composición de electrolito de la invención LiTDCI y LiPDCI no dan ninguna corrosión antes de su oxidación a 4,6 V frente a Li⁺ : Li°. Se recuerda que la mayoría de los materiales del electrodo de tipo óxido o Li_{1-x}Fe_xPO₄ terminan su recarga a 4,3 V frente a Li⁺ : Li°, lo que muestra el interés de los compuestos iónicos utilizados de la composición del electrolito de la invención que no corroen el aluminio a este potencial.

45 Ejemplo 14

Se han ensamblado tres baterías de tipo "pila botón"

50 Li/electrolito sal+POE /LiFePO₄

que comprenden un ánodo de litio, un electrolito polimérico constituido por una solución sólida de una sal en un poli(oxietileno) POE, y un electrodo positivo constituido por una mezcla de un 40% de LiFePO₄, un 10% de carbono SP y un 50% de PEO en fracción másica sobre un colector de acero inoxidable.

55 Cada uno de los electrolitos se prepara según el modo de realización del ejemplo 1, para formar unas películas de ≈ 100 μm de grosor, utilizando unas cantidades de polímero y de sal de litio para obtener una relación O/Li = 20.

60 La sal es respectivamente la sal LiTDCI del ejemplo 1, la sal LiPDCI del ejemplo 2 y, a título comparativo, la sal LiTFSI.

65 La capacidad para conservar su capacidad en función de la potencia demandada se verificó para cada una de las baterías según el proceso siguiente. Se hace funcionar cada batería varias veces, con una corriente impuesta diferente, a 80°C, y se anota la duración necesaria para obtener la descarga total en función de la duración teórica necesaria para una descarga total. Los resultados son representados por las curvas de Ragone de la figura 2, en la que "%C" en las ordenadas indica el porcentaje de capacidad restante, en función de la velocidad de descarga t(xc)

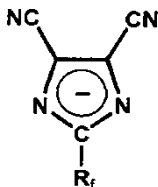
indicada en las abscisas. $T(xc)$ representa la inversa del tiempo, en horas.

5 Estas curvas muestran que las baterías en las que la sal del electrolito es un compuesto iónico, tal como se define en la composición de electrolito de la invención, tienen un rendimiento comparable al de una batería en la que el electrolito es LiTDSI, considerado como una de las sales más conductoras habitualmente utilizada en las baterías de litio con electrolito polimérico.

REIVINDICACIONES

1. Composición de electrolito que contiene una sal y un disolvente, caracterizada por que la sal tiene un catión M de valencia m ($1 \leq m \leq 3$) y m aniones que responden a la fórmula:

5



en la que R_f es un grupo $-CFZ'Z''$ en el que:

10 - Z' es F o un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

- Z'' es un grupo H, F, Cl, un grupo alcoxi eventualmente fluorado o perfluorado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo oxaalcoxi eventualmente fluorado o perfluorado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo alquilo eventualmente fluorado o perfluorado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

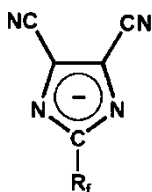
15 siendo el catión M un catión inorgánico, seleccionado entre los cationes de metal alcalino y los cationes de metal alcalinotérreo o un catión amonio.

20 2. Composición de electrolito según la reivindicación 1, caracterizada por que R_f se selecciona del grupo constituido por CF_3 , CF_2H , CF_2Cl , C_2F_5 , CF_2CF_2H , C_3F_7 , $C_4F_9CF_2OCH_3$, $CF_2OC_2H_5$, $CF_2OC_2H_4OCH_3$, $CF_2OC_2H_4OC_2H_5$, $CF_2OCH_2OCF_3$, $CF(CF_3)OCH_3$, $CF(CF_3)OC_2H_5$, $CF(CF_3)OC_2H_4OCH_3$, $CF(CF_3)OC_2H_4OC_2H_5$.

25 3. Composición de electrolito según la reivindicación 1, caracterizada por que el catión de la sal del electrolito es un ión de litio.

4. Composición de electrolito según la reivindicación 1, caracterizada por que el disolvente se selecciona de entre los disolventes orgánicos líquidos eventualmente gelificados por un polímero, los polímeros solvatantes eventualmente plastificados por un disolvente líquido, y los líquidos iónicos.

30 5. Composición de electrolito según la reivindicación 4, caracterizada por que el líquido iónico es un compuesto que comprende un catión M de valencia m ($1 \leq m \leq 3$) y m aniones que responden a la fórmula:



35 en la que R_f es un grupo $-CFZ'Z''$ en el que:

- Z' es F o un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

40 - Z'' es un grupo H, F, Cl, un grupo alcoxi eventualmente fluorado o perfluorado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo oxaalcoxi eventualmente fluorado o perfluorado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo alquilo eventualmente fluorado o perfluorado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

siendo el catión M un catión orgánico seleccionado de entre los iones amonio, fosfonio, sulfonio, yodonio, piridinio, imidazolio, pirazolio, acetamidio, oxazolio, tiazolio, pirrolidinio o piperidinio.

45 6. Composición de electrolito según la reivindicación 5, caracterizada por que el catión del compuesto que forma el líquido iónico se selecciona de entre los cationes etil-metil-imidazolio, butil-metil-imidazolio, metil-propil-pirrolidinio, metil-butil-pirrolidinio, metil-propil-piperidinio, butil-piperidinio, (2-metoxi-etil)-trietil-amonio, y hexil-trimetil-amonio.

50 7. Composición de electrolito según la reivindicación 4, caracterizada por que el disolvente es un líquido polar o una mezcla de líquidos polares, y la concentración en sal es de 10^{-3} mol/l a 3,5 mol/l.

8. Composición de electrolito según la reivindicación 4, caracterizada por que el disolvente es un polímero solvatante que comprende unas unidades recurrentes oxialquileno, y la concentración en sal es tal que el número de átomos de

oxígeno (o de unidades recurrentes) por mol de sal está entre 1 y 200.

9. Composición de electrolito según la reivindicación 4, caracterizada por que el disolvente es un líquido iónico y la concentración en sal es 10^{-3} mol/l a 3,5 mol/l.

5

FIG. 1

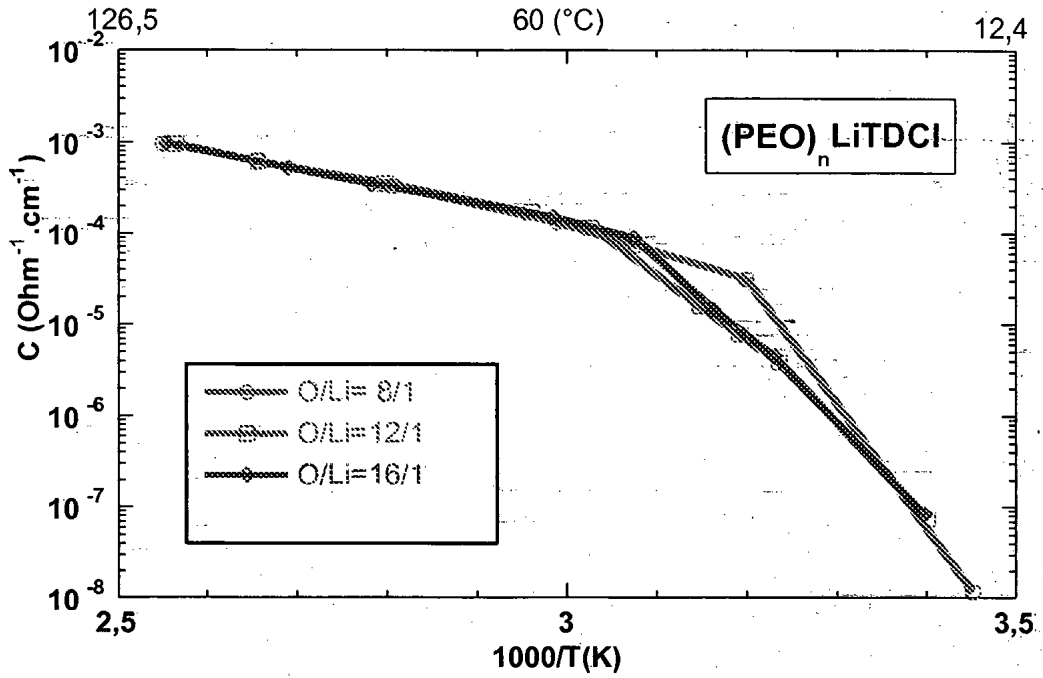


FIG. 2

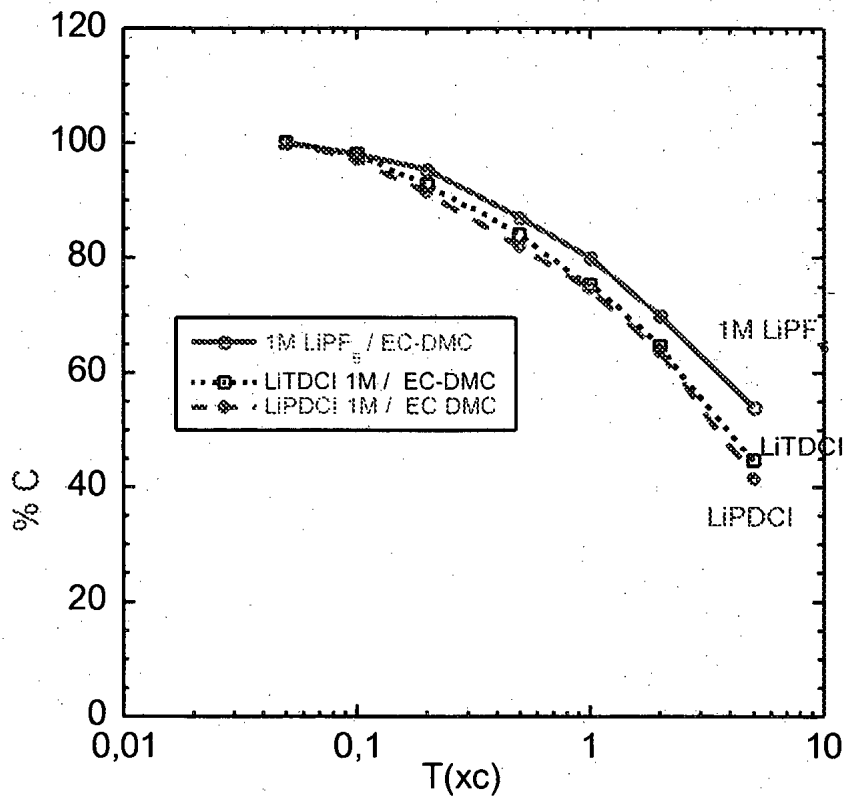


FIG. 3

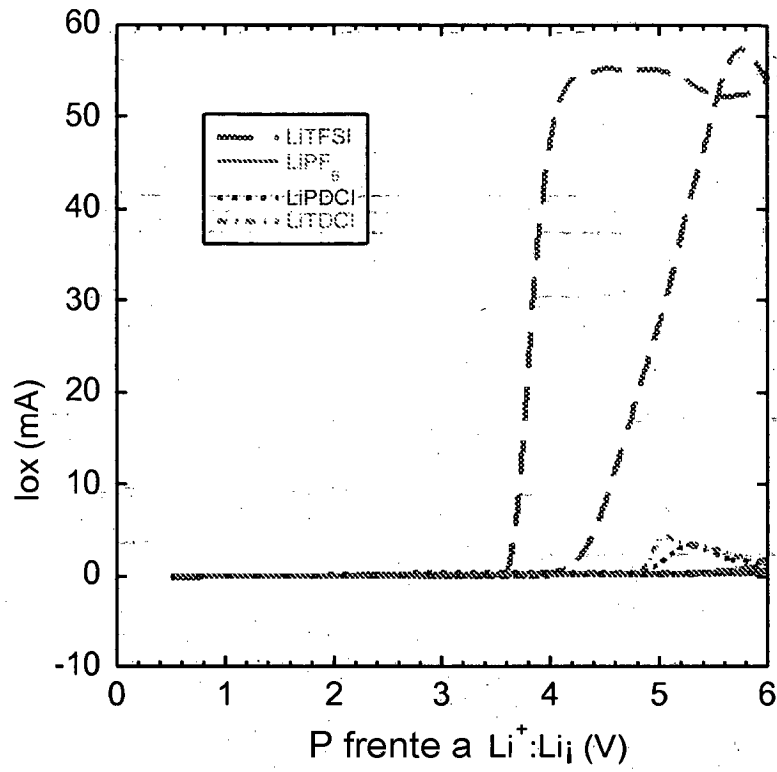


FIG. 4

