

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 354**

51 Int. Cl.:

H01G 11/60 (2013.01)

H01G 11/62 (2013.01)

H01G 11/58 (2013.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2013 E 13733244 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2864993**

54 Título: **Composición que comprende un líquido iónico específico**

30 Prioridad:

22.06.2012 FR 1255918

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

12.09.2016

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR y
UNIVERSITÉ FRANÇOIS RABELAIS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GALIANO, HERVÉ;
ANOUTI, MÉRIËM y
TIMPERMAN, LAURE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 582 354 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición que comprende un líquido iónico específico

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a nuevas composiciones que resultan de la asociación original entre un líquido iónico específico, que es a su vez una combinación entre un catión específico y un anión específico, y un tipo de disolvente orgánico específico.

10 Estas composiciones presentan excelentes propiedades en cuanto a conductividad, a viscosidad, a estabilidad térmica (concretamente para un gran intervalo de temperaturas, por ejemplo, de entre -60°C y +150°C).

15 Por tanto, es muy normal que estas composiciones puedan encontrar aplicación como electrolitos en dispositivos de almacenamiento de energía, tales como los supercondensadores.

Estado de la técnica anterior

20 Existen tres grandes tipos de dispositivos de almacenamiento de energía que permiten almacenar de manera reversible energía eléctrica: los condensadores dieléctricos clásicos, los acumuladores o generadores electroquímicos secundarios y los supercondensadores.

Los supercondensadores presentan un interés muy particular tanto para el campo de la energía a bordo como el de la energía portátil.

25 Desde un punto de vista del funcionamiento, los supercondensadores funcionan basándose en el principio de la doble capa electroquímica, de ahí la denominación anglosajona que se encuentra a veces de "Electrochemical double layer capacitor" (también conocida con la abreviatura EDLC), o dicho de otro modo en el principio de almacenamiento de energía por distribución de los iones procedentes de un electrolito en las proximidades de la superficie de dos electrodos poroso impregnados con electrolito, separados por una membrana aislante y porosa que garantiza la conducción iónica.

Así, una celda de base de un supercondensador puede resumirse con los siguientes elementos:

- 35 - un electrodo positivo;
- una interfase electrodo positivo/electrolito que forma una doble capa eléctrica;
- 40 - una membrana aislante y porosa impregnada por dicho electrolito;
- un electrodo negativo; y
- una interfase electrodo negativo/electrolito que forma una doble capa eléctrica.

45 Debido a la existencia de estas dos interfases que forman, cada una, una doble capa electroquímica, un supercondensador puede considerarse esquemáticamente como la asociación en serie de dos condensadores, uno en el electrodo positivo y otro en el electrodo negativo, creándose estos dos condensadores mediante la aplicación de una corriente en los terminales del supercondensador, lo que crea una zona de cargas en las dos interfases electrodo-electrolito, almacenándose así la energía de modo electrostático y no electroquímico.

50 Existen tres grandes tipos de supercondensadores:

- los supercondensadores a base de carbono, que asocian de manera clásica dos electrodos a base de carbono activado, también conocidos con la denominación de "supercondensadores de doble capa electroquímica" y también se califican con mucha frecuencia como sistemas simétricos, debido a que los electrodos positivos y negativos son idénticos;

60 - los supercondensadores a base de óxidos metálicos, que funcionan basándose en el principio del almacenamiento de energía por medio de una reacción de protonación en la superficie de electrodos a base de óxido(s) de metales nobles (por ejemplo, de RuO₂ e IrO₂), permaneciendo este tipo de supercondensadores destinados a mercados de alto valor añadido, debido a los costes inducidos por el uso de metales nobles;

65 - los supercondensadores, que asocian un electrodo de batería con un electrodo de supercondensador, lo que les vale a estos supercondensadores la denominación de "sistema híbrido" o incluso la denominación de "sistemas híbridos asimétricos", debido a que comprenden dos electrodos diferentes.

Se sabe que la energía almacenada y la potencia suministrada por un supercondensador son una función del cuadrado de la tensión nominal aplicable, lo que significa, dicho de otro modo, que los rendimientos de un supercondensador pueden mejorarse enormemente interviniendo sobre el aumento de la tensión nominal aplicable en los terminales del supercondensador.

5 Así, la diferencia de potencial máxima en los terminales del supercondensador está condicionada por la naturaleza del electrolito y su capacidad para permanecer estable en una ventana electroquímica dada. Entre otros, también resulta ser necesario que un electrolito al tiempo que es estable en una gran ventana electroquímica presente las siguientes características:

- 10 - una buena conductividad iónica;
- un intervalo de temperatura elevada; y
- 15 - una viscosidad relativamente pequeña de modo que permita una buena movilidad de los iones.

Actualmente, se usan tres tipos de electrolitos en los supercondensadores:

- 20 - los electrolitos acuosos, que consisten en una o más sales disueltas en agua;
- los electrolitos orgánicos, que consisten en una o más sales disueltas en un disolvente orgánico;
- los líquidos iónicos que consisten en una sal líquida a temperatura ambiente.

25 Con respecto a los electrolitos acuosos, ya sean ácidos (por ejemplo, una disolución de ácido sulfúrico) o básicos (por ejemplo, una disolución de potasa), el campo de tensión nominal aplicable, por motivos de descomposición del agua, se limita a aproximadamente 1 V, lo que requiere para alcanzar tensiones clásicas (por ejemplo, 12 V) pasar a disposiciones complejas de varias unidades de supercondensador. Además, el intervalo de temperaturas accesible está limitado debido a la baja solubilidad de determinadas sales en medios acuosos, lo que no permite usar estos electrolitos a temperaturas inferiores a -20°C.

30 Con respecto a los electrolitos orgánicos, presentan una ventana de estabilidad electroquímica más grande que los electrolitos acuosos. Un disolvente orgánico usado habitualmente, para formar parte de la constitución de estos electrolitos, es el acetonitrilo. Este disolvente es poco viscoso, disuelve muy bien las sales y es muy disociativo.

35 Además:

- es muy estable, tanto en condiciones oxidantes como reductoras;
- 40 - tiene un momento dipolar, que permite la solvatación de los iones; y
- presenta a la vez un número donador elevado y un número aceptor elevado, lo que hace que pueda comportarse a la vez como un ácido y una base de Lewis.

45 Sin embargo, estos electrolitos son poco rentables, ya que al presentar un coste elevado y el uso de determinados disolventes orgánicos, cuya tensión de vapor es elevada, plantean un problema medioambiental grave, debido a que difícilmente pueden ser reciclables y puede evaporarse en la atmósfera circundante durante su uso.

50 Con respecto a los líquidos iónicos, no tienen de manera ideal una tensión de vapor medible y presentan una gran estabilidad térmica, lo que induce a que se eliminen con ellos los problemas medioambientales y de seguridad que se encuentra con los disolventes orgánicos (ya sea en cuanto a volatilidad, a evaporación y a riesgos de inflamabilidad o de explosión).

55 No obstante, los líquidos iónicos pueden presentar una viscosidad importante y por tanto bajas conductividades iónicas, lo que conlleva resistencias elevadas a temperatura ambiente.

60 El documento Journal of Physical Chemistry B, vol. 112, n.º 42, págs. 13335-13343 describe líquidos iónicos próticos a base de cationes pirrolidinio, preparándose estos líquidos iónicos mediante reacción de neutralización entre pirrolidina y ácidos de Brønsted de fórmula HX, en la que X es NO_3^- , HSO_4^- , HCOO^- , CH_3COO^- o CF_3COO^- y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$. La tabla 1 describe más específicamente un líquido iónico del tipo nitrato de pirrolidinio.

65 El documento Electrochemistry Communications 12 (2010) 414-417 describe los rendimientos electroquímicos de carbonos nanoporosos funcionalizados previamente en presencia de líquidos iónicos específicos, que son respectivamente nitrato de pirrolidinio y formiato de pirrolidinio, que se usan en ausencia de disolvente añadido.

El documento Electrochimica Acta 64 (2012) 110-117 hace referencia a dos líquidos iónicos específicos:

metanosulfonato de diisopropilammonio y metanosulfonato de pirrolidinio, utilizándose estos líquidos iónicos en asociación con agua, con vistas a constituir electrolitos para supercapacidades.

5 Así, ya sea para electrolitos acuosos, electrolitos orgánicos o líquidos iónicos, siempre resultan inconvenientes inherentes a la naturaleza de estos electrolitos y no existen, actualmente, electrolitos que combinen a la vez propiedades ventajosas en cuanto a estabilidad electroquímica, conductividad iónica, estabilidad frente a la temperatura y viscosidad.

Exposición de la invención

10 Para subsanar las carencias ya mencionadas, los inventores han puesto a punto una nueva composición, que puede usarse como electrolito para baterías de litio, comprendiendo esta composición un líquido iónico que consiste en la asociación de un catión pirrolidinio y de un anión nitrato y que comprende un disolvente elegido entre los disolventes de lactona, los disolventes de carbonato, los disolventes de nitrilo y las mezclas de los mismos.

15 El disolvente de lactona puede elegirse entre γ -butirolactona, β -butirolactona, γ -valerolactona, δ -valerolactona y γ -caprolactona. Preferiblemente, este disolvente es γ -butirolactona.

20 El disolvente carbonato puede ser un carbonato de alquileno, tal como carbonato de propileno.

El disolvente de nitrilo puede ser un disolvente de nitrilo que comprende una función de nitrilo, tal como acetonitrilo y/o un disolvente de nitrilo que comprende dos funciones nitrilo, tal como adiponitrilo y/o el glutaronitrilo.

25 En las composiciones de la invención, el líquido iónico mencionado anteriormente puede estar presente en una cantidad de al menos el 20% en masa con relación a la masa total de la composición y puede llegar hasta el 80% en masa.

A modo de ejemplo, una composición particularmente eficaz es una composición que comprende:

30 - un líquido iónico tal como se definió anteriormente a un nivel del 50% en masa con relación a la masa total de la composición; y

- γ -butirolactona a un nivel del 50% en masa con relación a la masa total de la composición.

35 Las composiciones de la invención presentan una conductividad elevada en un gran intervalo de temperaturas.

40 Por ejemplo, para una composición que comprende el 50% en masa de líquido iónico y el 50% en masa de γ -butirolactona, la conductividad presenta, respectivamente a temperaturas de -10°C , 25°C y 80°C , valores de $10\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, $33\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $68\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Las composiciones de la invención también son muy estables en grandes intervalos de temperaturas, tales como un intervalo de temperaturas que va de -60°C a 130°C .

45 Las composiciones de la invención reúnen, así, los puntos fuertes de los disolventes orgánicos mencionados anteriormente (alta conductividad y baja viscosidad) y los de los líquidos iónicos (estabilidad térmica importante y baja tensión de vapor).

50 Las composiciones de la invención pueden prepararse mediante los procedimientos de preparación sencillos al alcance del experto en la técnica.

Así, las composiciones pueden prepararse según la secuencia de etapas siguientes:

55 - una etapa de pesada de cada uno de los componentes constituyentes de la composición (concretamente, el líquido iónico y el disolvente de lactona);

- una etapa de formación de la composición mediante mezclado de dichos componentes.

60 El líquido iónico puede prepararse previamente mediante una simple reacción ácido-base según el mecanismo de Brønsted entre pirrolidina y ácido nítrico.

65 Con respecto a las propiedades mencionadas anteriormente, las composiciones de la invención forman, debido a la presencia de un líquido iónico, una mezcla electrolítica, lo que hace que sean particularmente apropiadas para usarse como electrolitos, en particular, en un dispositivo de almacenamiento de energía, preferiblemente, del tipo supercondensador.

Por tanto, la invención también se refiere a un dispositivo de almacenamiento de energía, por ejemplo del tipo

supercondensador, como se ilustra según un modo de realización particular en la figura única adjunta en anexo, que comprende al menos una celda 1 que comprende un electrodo 3 positivo y un electrodo 5 negativo separados entre sí por un separador 7 que comprende, como electrolito, un líquido iónico o una composición según la invención.

5 El electrodo positivo y el electrodo negativo pueden ser a base de carbono, en particular de carbono activado, en cuyo caso los supercondensadores que comprenden este tipo de electrodos pueden cualificarse como sistema simétrico.

El electrodo positivo y el electrodo negativo también pueden ser a base de óxido(s) metálico(s).

10 Las composiciones según la invención forman a nivel de cada interfase electrodo-separador una doble capa electroquímica.

15 Las composiciones según la invención presentan rendimientos elevados, incluso a temperaturas muy bajas (por ejemplo, para la composición 50/50 mencionada anteriormente, capacidades de $112 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ a 25°C frente a $120 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ a -40°C , donde los electrolitos clásicos fallarían).

Son menos corrosivas que electrolitos a base de ácido sulfúrico.

20 También constituyen una alternativa a electrolitos que usan disolventes orgánicos volátiles, lo que plantea problemas medioambientales (concretamente cuando estos disolventes se emiten a la atmósfera) y de seguridad (presentando a menudo estos disolventes riesgos de inflamabilidad).

25 La invención va a describirse a continuación con referencia a los ejemplos proporcionados más adelante, facilitados de modo ilustrativo y no limitativo.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa una celda de supercondensador según la invención.

30 La figura 2 es un gráfico que representa la evolución de la viscosidad η (en mPa.s) en función de la temperatura T (en $^\circ\text{C}$) para la composición del ejemplo 2.

35 La figura 3 es un gráfico que representa la evolución de la conductividad C (en $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) en función de la temperatura T (en $^\circ\text{C}$).

La figura 4 es un voltamperograma cíclico de la composición del ejemplo 2 en el sistema Swagelok simétrico carbono/carbono para diferentes temperaturas (-40 , 20 y 50°C) a 5 mV/s (respectivamente las curvas a, b y c para -40 , 20 y 50°C).

40 La figura 5 es un voltamperograma cíclico de la composición del ejemplo 2 en sistema Swagelok simétrico carbono/carbono para diferentes velocidades de barrido (2 mV/s , 5 mV/s , 10 mV/s , 20 mV/s , 50 mV/s y 100 mV/s) (respectivamente las curvas a, b, c, d, e y f).

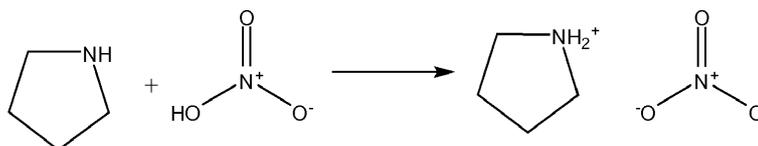
45 La figura 6 es un voltamperograma cíclico de la composición del ejemplo 2 en sistema Swagelok simétrico carbono/carbono a 5 mV/s a -40°C en un intervalo de potenciales que van de 0 a 2 V .

Descripción detallada de modos de realización particulares

50 EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un líquido iónico del tipo nitrato de pirrolidinio que sirve de base para la preparación de las composiciones de la invención.

55 La preparación de este líquido iónico puede ilustrarse mediante el siguiente esquema de reacción:



60 Para ello, se introduce pirrolidina ($26,78 \text{ g}$; $0,37 \text{ mol}$) en un matraz de tres bocas sumergido en un baño de hielo y con un refrigerante montado encima. Se usa un termómetro para controlar la temperatura. Se añade gota a gota una disolución de ácido nítrico al 68% ($34,54 \text{ g}$; $0,37 \text{ mol}$) en el matraz de tres bocas por medio de un embudo de adición, efectuándose esta adición manteniendo una agitación vigorosa durante 30 minutos. La reacción ácido-base

- que resulta, es una reacción exotérmica. El baño de hielo mencionado anteriormente permite mantener la temperatura del medio de reacción en un valor inferior a 25°C. Una vez terminada la adición, se mantiene la agitación durante 2 horas a temperatura ambiente, antes de añadir 233 g de 1,2-dicloroetano que va a formar un heteroazeótropo con agua. Para eliminar el agua, se destila la mezcla a presión normal hasta que se alcanza la temperatura de ebullición del heteroazeótropo mencionado anteriormente (concretamente, 73°C). Finalmente, se evapora el 1,2-dicloroetano que quede a presión reducida, mediante lo que queda un líquido transparente muy viscoso. Este líquido, correspondiente al líquido iónico mencionado anteriormente, se seca a vacío, usando una trampa de nitrógeno líquido, durante dos días.
- 10 El líquido iónico presenta una conductividad de 45 mS.cm⁻¹ a 25°C y de 105 mS.cm⁻¹ a 80°C. También presenta una viscosidad próxima a 6 mPa.S a 25°C y es igual a 1,5 mPa.s a 80°C, es decir una viscosidad próxima a la del agua.

EJEMPLO 2

- 15 Este ejemplo hace referencia al estudio de las propiedades fisicoquímicas de una composición según la invención, más precisamente, a una composición que comprende el 50% en masa del líquido iónico preparado en el ejemplo 1 y el 50% en masa de γ -butirolactona.

Así, se determinó la evolución, en función de la temperatura, de la viscosidad y de la conductividad de dicha composición, notificándose los resultados en las figuras 2 y 3 adjuntas en el anexo.

Se desprende claramente de la figura 2, que representa la evolución de la viscosidad η (en mPa.s) en función de la temperatura T (en °C), que la viscosidad de la composición disminuye significativamente, en cuanto que la temperatura aumenta.

Se desprende de la figura 3, que representa la evolución de la conductividad C (en mS.cm⁻¹) en función de la temperatura T (en °C), que la composición de la invención presenta valores de conductividad superiores a 10 mS.cm⁻¹ en un intervalo de temperaturas que va de -10 a 80°C.

También se ha sometido a prueba la estabilidad térmica de la composición mediante calorimetría diferencial de barrido. Resulta que no se observa ninguna transición en un intervalo de temperaturas de -60 a 100°C, lo que pone de manifiesto la estabilidad de esta composición en este intervalo de temperaturas.

También se ha sometido a prueba el comportamiento electroquímico, sobre carbono activado comercial, mediante voltamperometría cíclica a diferentes temperaturas, tal como pone de manifiesto la figura 4 que consiste en un voltamperograma cíclico en un sistema Swagelok simétrico carbono/carbono para diferentes temperaturas (-40, 20 y 50°C) a 5 mV/s (respectivamente las curvas a, b y c para -40, 20 y 50°C), y a diferentes velocidades de barrido, tal como pone de manifiesto la figura 5 que consiste en un voltamperograma cíclico en un sistema Swagelok simétrico carbono/carbono para diferentes velocidades de barrido (2 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s) a 20°C (respectivamente las curvas a, b, c, d, e y f para 2 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s).

La figura 4 muestra concretamente que la composición de la invención no se ve perturbada por variaciones de temperatura. A -40°C, esta composición presenta el mismo comportamiento electroquímico que a 20°C. Las figuras 4 y 5 contribuyen así a revelar el carácter capacitivo robusto de la composición de la invención, cualesquiera que sean las sollicitaciones aplicadas.

También se ha realizado el estudio de la capacidad de ciclación de la composición según la invención a temperaturas extremas y concretamente a -40°C, tal como pone de manifiesto la figura 6, que consiste en un voltamperograma cíclico en un sistema Swagelok simétrico carbono/carbono a 5 mV/s a -40°C en un intervalo de potenciales que van de 0 a 2 V. El mantenimiento de capacidad de ciclación en este intervalo de tensión de funcionamiento es notable a esta temperatura y es bastante superior a los resultados obtenidos con otros electrolitos acuosos y orgánicos.

Las capacidades, determinadas en modo galvanostático para diferentes tensiones de funcionamiento, se notifican en la tabla a continuación. Resulta así que la variación de las temperaturas de funcionamiento no perturba la composición según la invención.

Composición	T (°C)	Tensión de funcionamiento (E/V)						
		0,7	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2
Nitrato de pirrolidinio/ γ -butirolactona (50/50)	50	105	106	107	112	121	135	153
	20	114	113	113	114	116	122	120
	-10	99	107	110	113	117	120	125

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que comprende un líquido iónico que consiste en la asociación de un catión pirrolidinio y de un anión nitrato y que comprende un disolvente elegido entre los disolventes de lactona, los disolventes de carbonato, los disolventes de nitrilo y las mezclas de los mismos.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el disolvente es un disolvente de lactona.
- 10 3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el disolvente de lactona se elige entre γ -butirolactona, β -butirolactona, γ -valerolactona, δ -valerolactona, γ -caprolactona y las mezclas de las mismas.
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el disolvente es γ -butirolactona.
- 15 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el líquido iónico está presente en una cantidad de al menos el 20% en masa con relación a la masa total de la composición y que puede llegar hasta el 80% en masa.
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es una composición que comprende:
- 20 - un líquido iónico según la reivindicación 1 a un nivel del 50% en masa con relación a la masa total de la composición; y
- γ -butirolactona a un nivel del 50% en masa con relación a la masa total de la composición.
- 25 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un electrolito.
8. Dispositivo de almacenamiento de energía que comprende al menos una celda que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo separados entre sí por un separador que comprende, como electrolito, una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 30 9. Dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 8, que es un supercondensador.
10. Dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 8 ó 9, en el que el electrodo positivo y el electrodo negativo son a base de carbono.

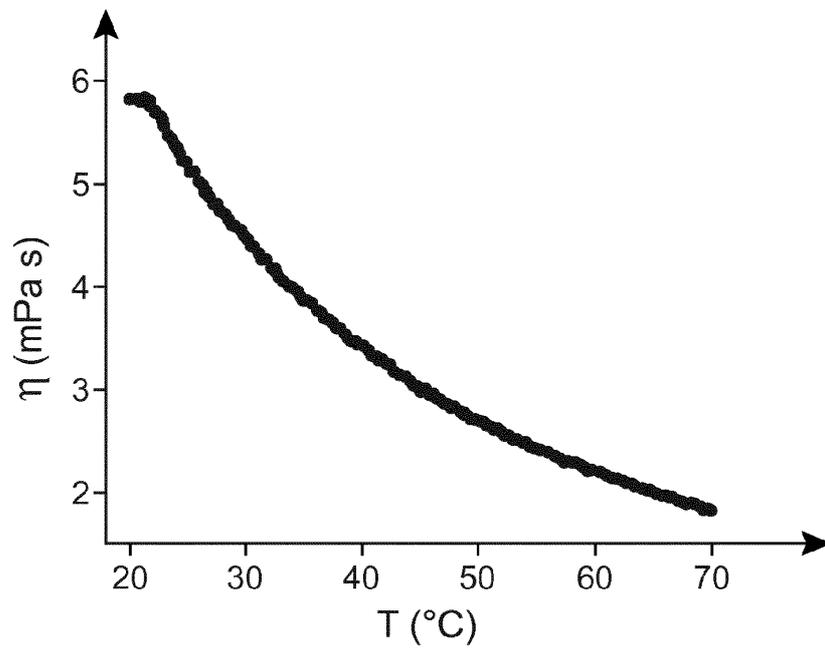
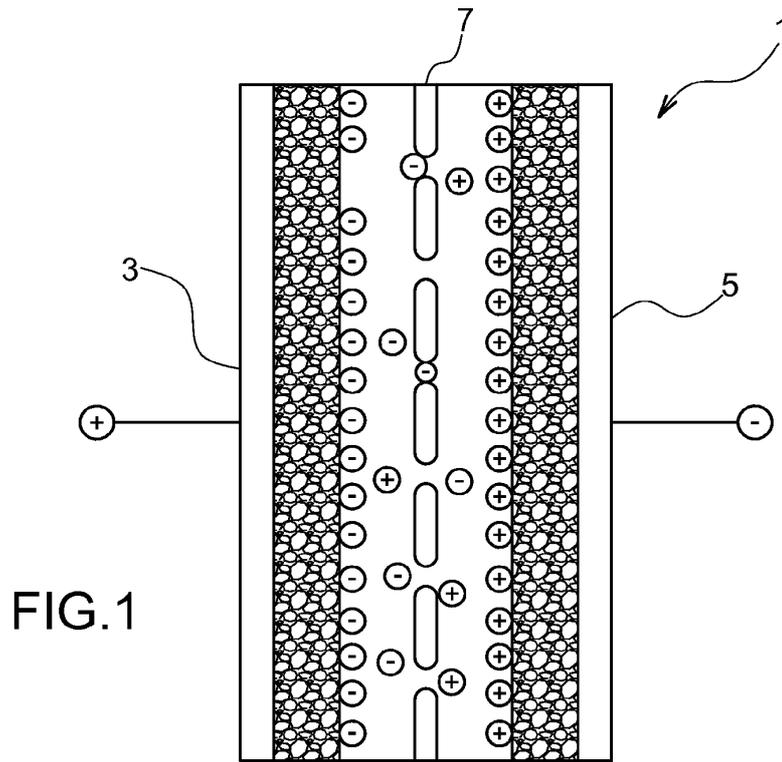


FIG.2

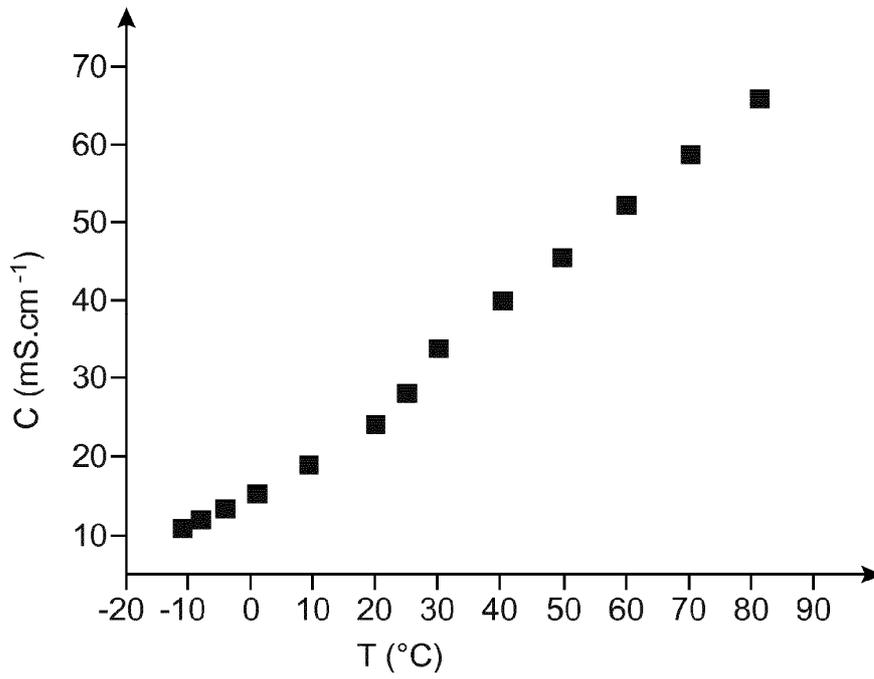


FIG.3

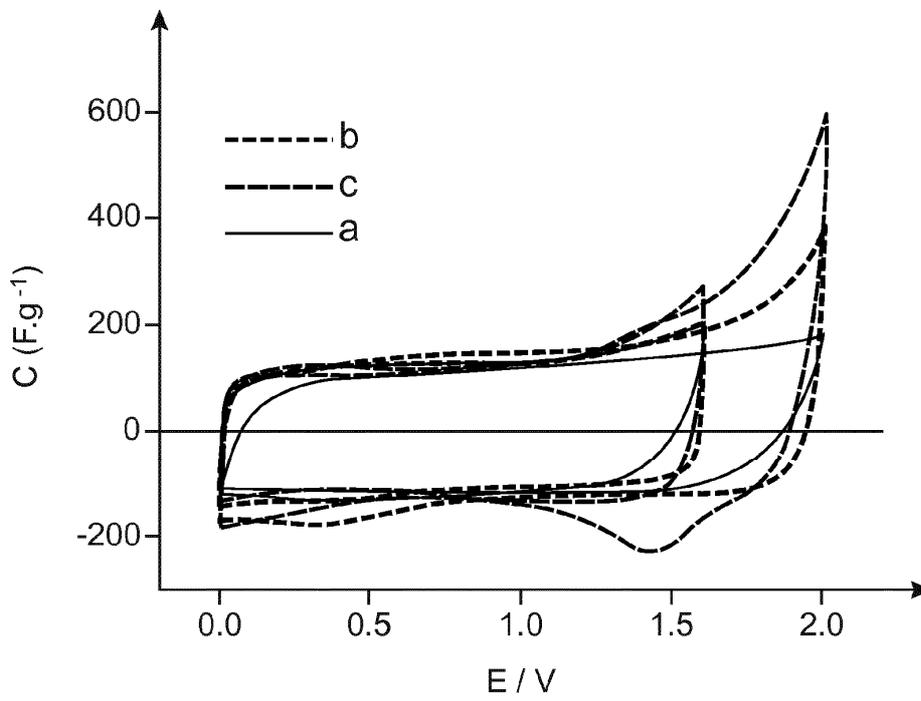


FIG.4

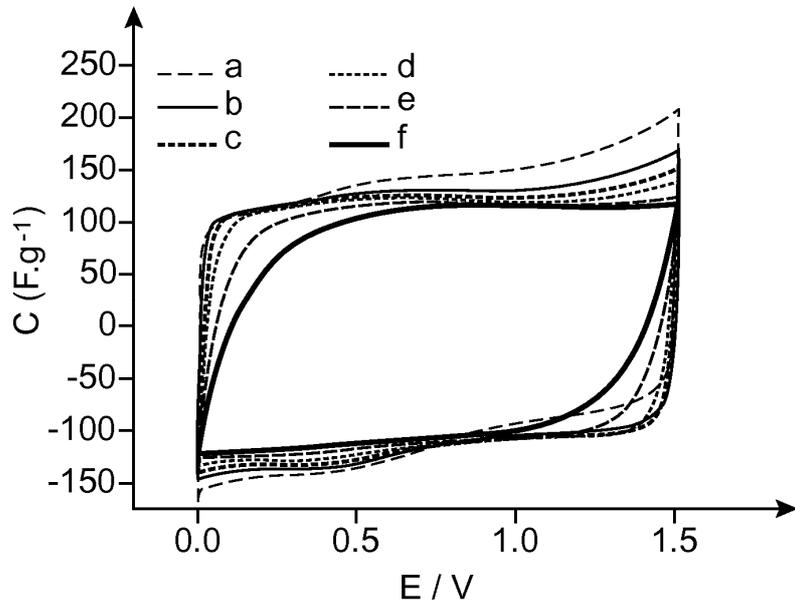


FIG.5

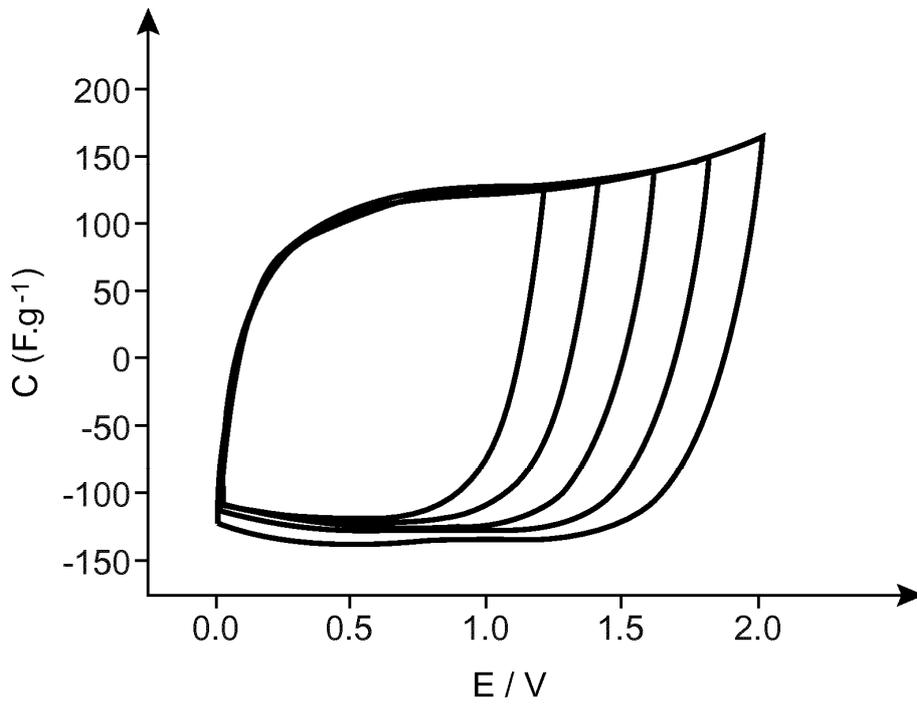


FIG.6