

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 565**

51 Int. Cl.:

C07D 249/06	(2006.01)	C09K 9/02	(2006.01)
H01G 5/18	(2006.01)	C07D 333/34	(2006.01)
H01G 11/02	(2013.01)	H01M 10/052	(2010.01)
H01G 11/26	(2013.01)		
H01G 11/58	(2013.01)		
H01G 11/60	(2013.01)		
H01G 11/62	(2013.01)		
H01M 10/05	(2010.01)		
H01M 10/0567	(2010.01)		
C07F 17/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2012 PCT/FR2012/051032**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12153067**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2012 E 12725131 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2707378**

54 Título: **Compuestos con grupo redox, sus utilizaciones como aditivo de electrolito, composición de electrolito y sistemas electroquímicos que los contienen**

30 Prioridad:

12.05.2011 FR 1154137

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2017

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)
3 rue Michel Ange
75016 Paris , FR y
UNIVERSITÉ DE NANTES (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GAUBICHER, JOËL;
MADEC, LÉNAÏC;
BOUVREE, AUDREY;
BLANCHARD, PHILIPPE;
LESTRIEZ, BERNARD;
BROUSSE, THIERRY y
GUYOMARD, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 644 565 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

Compuestos con grupo redox, sus utilizaciones como aditivo de electrolito, composición de electrolito y sistemas electroquímicos que los contienen

La presente invención se refiere a compuestos que comprenden un grupo redox, a sus utilizaciones a título de aditivo en una composición de electrolito, a una composición de electrolito que comprende tal aditivo y a los sistemas electroquímicos que comprenden tal composición de electrolito, en particular los acumuladores de litio o de sodio (o baterías de litio o de sodio) y los supercondensadores de doble capa eléctrica.

De manera conocida, los acumuladores se componen de un electrodo positivo (cátodo), generalmente un óxido de metal de transición (dióxido de cobalto o manganeso) y de un electrodo negativo de grafito (ánodo) entre los cuales se coloca un separador impregnado de un electrolito constituido de una sal de litio o de sodio en solución en un disolvente seleccionado para optimizar el transporte y la disociación de los iones (en general una mezcla de carbonatos). Un colector de corriente está unido al cátodo para asegurar la conexión eléctrica.

Los sistemas electroquímicos con almacenamiento de doble capa eléctrica y/o pseudocapacitivos, tales como los supercondensadores, son unos dispositivos de almacenamiento de energía cuyo principio de base se fundamenta en las propiedades capacitivas de la interfaz entre un conductor electrónico sólido y un conductor iónico líquido. Un supercondensador se compone generalmente de dos colectores de corriente metálicos, generalmente de aluminio, de dos electrodos carbonados porosos impregnados de electrolito, y de una membrana de separación porosa. El almacenamiento de energía se efectúa por distribución de los iones del electrolito cerca de la superficie de cada electrodo bajo la influencia electrostática de la tensión aplicada. Se crea así en las interfaces una zona de carga de espacio, denominada doble capa eléctrica, de grosor limitado a algunos nanómetros, y en la que reina un campo eléctrico relativamente intenso (del orden de $10 \text{ kV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$).

Los sistemas electroquímicos con electrodos farádicos tales como las baterías de litio, presentan buenos rendimientos en términos de energía, pero pocos son eficaces en términos de potencia. Lo contrario es para los sistemas electroquímicos con almacenamiento de doble capa y/o pseudo-capacitivo, tales como los supercondensadores, por ejemplo. Además, los sistemas electroquímicos con electrodos farádicos, tales como las baterías de litio o los supercondensadores híbridos, por ejemplo, funcionan todos gracias a un electrodo en el que la materia activa de electrodo debe (co)-mezclarse previamente con uno o más polímeros, o depositada con/sobre los agentes conductores de los electrodos antes del ensamblaje del sistema electroquímico, a fin de obtener unos contactos eléctricos eficaces, condición *sine qua non* de buenos rendimientos de estos sistemas. Se trata de la etapa de mecanizado del electrodo.

Ya se han considerado diferentes métodos para mejorar los rendimientos, en particular la potencia, de estos sistemas electroquímicos.

Algunos autores, tales como Qin Y. *et al.* (Journal of Power Sources, 2010, 195, 6888-6892) ha ensayado la adición de 3,9-divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]undecano (TOS) en un electrolito de base, para aumentar la duración de vida y la estabilidad térmica de las baterías de litio que comprenden un electrodo negativo a base de microperlas de mesocarbono (MCMB), de fibras de carbono y de polifluoruro de vinilideno (PVDF) dispersados en N-metil-2-pirrolidona sobre una hoja de cobre, un electrodo positivo a base de $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ (NCB), de negro de carbono y de PVDF, dispersados en la N-metil-2-pirrolidona sobre una hoja de aluminio, un separador de polipropileno microporoso y LiPF_6 a título de electrolito. Los autores indican que la adición de TOS, a razón de un 1% másico en el electrolito, mejora la capacidad de retención de la batería (en funcionamiento a una temperatura de 55°C) y su estabilidad térmica, pero que una cantidad superior al 0,5% de este mismo compuesto provoca, por el contrario, una caída importante de la impedancia.

Yu H. *et al.* (Electrochemical and Solid-State Letters, 2004, 7(11), A442-A446) han ensayado el uso de carbonato de etileno de vinilo a título de aditivo en un electrolito a base de carbonato de propileno y de litio bis(perfluoroetilsulfonil)imida (LiBETI) en baterías de litio que comprenden o bien un ánodo preparado a partir de un polvo de grafito, o bien un ánodo preparado a partir de MCMB. La presencia de este aditivo en el electrolito permite crear una película protectora en la superficie del electrodo a fin de impedir a los iones litio insertarse en el grafito y deteriorarlo, lo que tiene como consecuencia mejorar los rendimientos de la batería. Sin embargo, los autores indican que este efecto se observa sólo con la batería que comprende el electrodo preparado a partir del polvo de grafito, pero no con aquella en la que el electrodo se ha preparado a partir de MCMB. Este método no es por lo tanto aplicable a cualquier tipo de electrodo carbonado, aún menos a cualquier tipo de electrodo.

Otros métodos utilizan unos puentes redox, es decir unas baterías en las que el electrolito contiene, a título de aditivo, un compuesto redox o un polímero reactivo que, durante el funcionamiento de la batería, actúa de puente entre los dos electrodos (Z Chen *et al.*, Electrochimica Acta, 2009, 54, 5605-5613), con el objetivo de evitar las sobrecargas. Tales compuestos redox pueden, por ejemplo, ser unos compuestos aromáticos tales como el 1,4-ditertbutil-2,5-dimetoxibenceno, el 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-óxido (TEMPO) o también el 2-(pentafluorofenil)tetrafluoro-1,3,2-benzodioxaborolo (PFPTFB), unos compuestos no aromáticos tales como

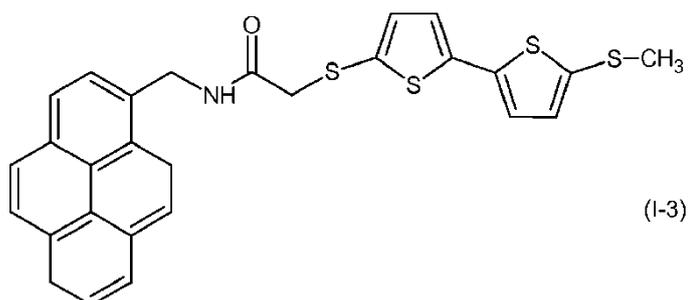
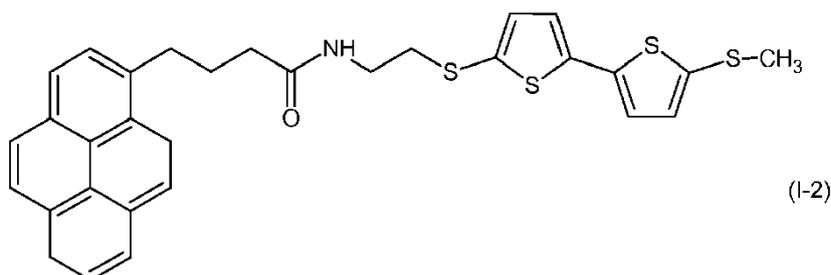
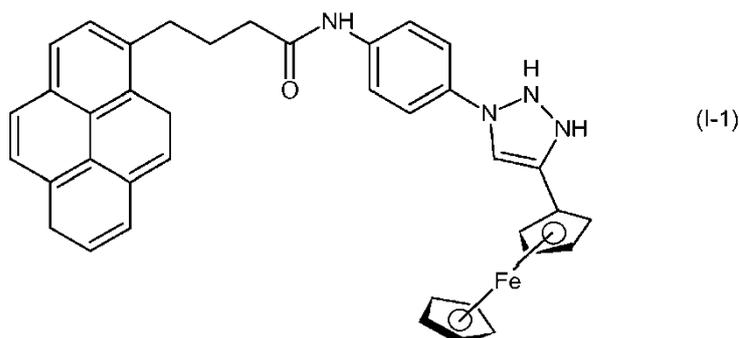
algunas sales de litio boradas como $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ con $x = 1-12$. Los autores indican no obstante que sigue siendo difícil encontrar unos compuestos que no terminen descomponiéndose y que siguen siendo eficaces a lo largo del tiempo. Por otro lado, estos compuestos deben distribuirse en el electrolito para asegurar una reversibilidad redox. Por lo tanto, no están localizados en un electrodo, lo que les hace incapaces de proporcionar y/o acumular energía a alta potencia.

Finalmente, otros métodos prevén la funcionalización de los electrodos de carbono por unos grupos orgánicos de tipo carboxílico o amino, tal como se describe por ejemplo por Lee *et al.* (Nature Nanotechnology, 2010, 5, 531-537), unos grupos sulfopenilo, tal como se describe por D. Pech *et al.* (Electrochemical and Solid-State Letters, 2008, 11, A202-A205) o también por unos grupos aromáticos, por ejemplo de tipo pireno, tal como se describe en particular por C. Ehli *et al.* (JACS, 2006, 128, 11222-11231). Estos métodos necesitan no obstante proceder a la funcionalización molecular del material activo de electrodo (grafito o carbono) antes del ensamblaje de los electrodos no clásicos, lo que necesita por lo tanto una etapa suplementaria.

Los inventores se han puesto por lo tanto como objetivo proponer una solución que permite mejorar la potencia de los sistemas electroquímicos con electrodos farádicos, así como la energía de los sistemas de electrodos de doble capa eléctrica y/o pseudo-capacitivos, que sea fácil, rápido y simple de realizar. En particular, los inventores se han fijado como objetivo proponer una solución que evite cualquier etapa suplementaria de conformar el electrodo o recurrir a un sistema híbrido que contenga un electrodo de batería y un electrodo de supercondensador.

Los inventores han elaborado nuevos compuestos que comprenden un grupo redox y cuya utilización, a título de aditivo en una composición de electrolito, permite superar los inconvenientes de los sistemas de la técnica anterior, y en particular permite mejorar la potencia de los sistemas electroquímicos con electrodos farádicos, así como la energía de los sistemas de electrodos de doble capa eléctrica y/o pseudo-capacitivos.

Se prefieren los compuestos de las fórmulas (I-1) a (I-3) siguientes:



Los compuestos de la fórmula (I) (I= I-1, I-2, I-3) conformes a la invención se pueden preparar mediante métodos de síntesis conocidos por el experto en la materia, por condensación de un precursor de un grupo A con un precursor de un grupo Redox.

5 Otro objeto de la invención es la utilización de al menos un compuesto de la fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente, a título de aditivo en una composición de electrolito de un sistema electroquímico con electrodos farádicos y/o con electrodos de doble capa eléctrica o pseudo-capacitivos que funciona por circulación de iones entre un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por una composición de electrolito.

10 La invención tiene por lo tanto también por objeto una composición de electrolito para un sistema electroquímico con electrodos farádicos y/o con electrodos de doble capa eléctrica o pseudo-capacitivos que funcionan por circulación de iones entre un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por una composición de electrolito, estando dicha composición caracterizada por que contiene:

- 15 - al menos un compuesto iónico,
 - al menos un disolvente líquido, y
 20 - al menos un compuesto de la fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente.

La cantidad de compuesto de la fórmula (I) dentro de la composición de electrolito conforme a la invención varía preferentemente de 10^{-6} mol/l a $2 \cdot 10^{-1}$ mol/l, y aún más preferiblemente de 10^{-4} mol/l a 10^{-1} mol/l.

25 Según una forma de realización preferida de la invención, dicha composición de electrolito contiene al menos un compuesto de fórmula (I-1) tal como se ha definido anteriormente.

Según una forma de realización particular de la invención, el sistema electroquímico es una batería que funciona por circulación de iones de litio o sodio. En este caso, el electrolito comprende generalmente una sal de litio o de sodio en solución en un disolvente aprótico polar seleccionado para optimizar el transporte y la disociación de los iones.

30 Tales sales se pueden seleccionar en particular entre las sales de litio o de sodio de un anión que responde a una de las fórmulas siguientes: ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , SCN^- , R_fSO_3^- , $[(\text{R}_f\text{SO}_2)\text{NSO}_2\text{R}'_f]^-$, $[(\text{R}_f\text{SO}_2)\text{C}(\text{Y})\text{SO}_2\text{R}'_f]^-$ en la que Y es CN o $\text{SO}_2\text{R}'_f$, $[\text{R}_f\text{SO}_2(\text{NCN})]^-$, $[\text{R}_f\text{SO}_2\{\text{C}(\text{CN})_2\}]^-$, 2-perfluoroalquil-4,5-dicianoimidazol $[\text{R}_f\text{C}_5\text{N}_4]^-$, 4,5-diciano-1,2,3-triazol $[\text{C}_4\text{N}_5]^-$, 2,5-bis(fluorosulfonyl)-1,3,4-triazol $[\text{C}_2\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_4]^-$, y 3-ciano-5-perfluoroalquil-1,3,4-triazol $[\text{R}_f\text{C}_3\text{N}_4]^-$, siendo R_f , R'_f y R''_f unos grupos alquilo en los que al menos el 60% de los átomos de hidrógeno están sustituidos por unos átomos de flúor.

35 Según una forma de realización preferida de la invención, el electrolito comprende una sal de litio seleccionada entre LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiC_4BO_8 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$, LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$.

40 Los compuestos polares apróticos del disolvente líquido de la composición de electrolito se seleccionan preferentemente entre los carbonatos lineales o cíclicos, los éteres lineales o cíclicos, los ésteres lineales o cíclicos, las sulfonas lineales o cíclicas, las sulfamidas y los nitrilos. El disolvente está constituido preferentemente por al menos dos carbonatos seleccionados entre el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo y el carbonato de metilo y de etilo.

45 Según otra forma de realización particular de la invención, el sistema electroquímico es un supercondensador. En este caso, la composición de electrolito se puede seleccionar entre:

- 50 - las composiciones de electrolito que comprenden una sal de litio o de sodio en solución en un disolvente aprótico polar y tales como se ha descrito anteriormente para las baterías;
 55 - las soluciones acuosas de pH neutro (pH de entre 5 y 9 aproximadamente) tales como las soluciones de K_2SO_4 o de una sal de tipo clorato;
 - las soluciones acuosas de pH ácido (pH < 5), tales como las soluciones de ácido sulfúrico;
 60 - las soluciones acuosas de pH básico (pH > 9), tales como las soluciones de potasa o de sosa.

Finalmente, la invención tiene por objeto un sistema electroquímico con electrodos farádicos y/o con electrodos de doble capa eléctrica, o pseudo-capacitivos que funcionan por circulación de iones entre un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por una composición de electrolito, caracterizado por que la composición de electrolito es tal como se ha definido anteriormente, y por que uno y/u otro de los electrodos comprende al menos un material que comprende unas funciones hidroxilo y/o un material carbonado y/o un aditivo carbonado.

Según la invención, dicho sistema puede ser en particular una batería de litio, una batería de sodio, un supercondensador de doble capa eléctrico, un sistema híbrido que comprende un electrodo de batería (electrodo farádico) y un electrodo de supercondensador (electrodo de doble capa eléctrico o pseudocapacitivo), o también una célula electroquímica de flujo continuo ("flow cell").

Cuando el sistema es una batería o un sistema híbrido que comprende un electrodo positivo de batería (electrodo farádico), dicho electrodo positivo está generalmente constituido de un colector de corriente que lleva una materia activa de electrodo positiva, eventualmente un agente de conducción electrónica, y eventualmente un aglutinante. El contenido en materia activa de dicho material compuesto es preferentemente del 5 al 95% en peso, el contenido en agente de conducción electrónica es preferentemente del 0,1 al 30% en peso, el contenido en aglutinante es preferentemente inferior al 25% en peso.

En este caso, y cuando el dispositivo electroquímico conforme a la invención funciona por circulación de iones litio, el material activo del electrodo positivo se selecciona preferentemente entre:

- los óxidos de metales de transición de estructura espinela de tipo LiM_2O_4 y los óxidos de metales de transición de estructura laminar de tipo LiMO_2 en el que M representa al menos un metal seleccionado del grupo constituido por Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo;

- los óxidos de estructura polianiónica de tipo $\text{LiM}_y(\text{XO}_z)_n$ en los que M representa al menos un metal seleccionado del grupo formado por Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo, y X representa un elemento seleccionado del grupo constituido por P, Si, Ge, S y As;

- los óxidos a base de vanadio de tipo V_2O_5 , LiV_3O_8 y sus derivados;

- lo óxidos a base de manganeso de tipo MnO_2 y sus derivados;

- el azufre, el fósforo.

Entre los óxidos de estructura espinela de tipo LiM_2O_4 , se prefieren aquellos en los que M representa al menos un metal seleccionado entre Mn y Ni. Entre los óxidos de estructura laminar de tipo LiMO_2 , se prefieren aquellos en los que M representa al menos un metal seleccionado entre Mn, Co y Ni. Entre los óxidos de estructura polianiónica de tipo $\text{LiM}_y(\text{XO}_z)_w$, se prefieren en particular los fosfatos de estructuras olivina, cuya composición responde a la fórmula LiMPO_4 en la que M representa al menos un elemento seleccionado entre Mn, Fe, Co y Ni. Se prefiere LiFePO_4 .

Todavía en este caso, y cuando el dispositivo electroquímico conforme a la invención funciona por circulación de iones sodio, el material activo del electrodo positivo se selecciona preferentemente entre:

- los fluorofosfatos laminares $\text{Na}_2\text{TPO}_4\text{F}$ en los que T representa un elemento divalente seleccionado entre Fe, Mn, Co y Ni, que pueden estar sustituidos parcialmente por Mg o Zn, o un ión divalente VO;

- los fluorosulfatos $\text{NaT}'\text{SO}_4\text{F}$ en los que T' representa al menos un elemento seleccionado entre Fe, Mn, Co y Ni, de los cuales una parte puede sustituirse por Mg y una parte de los grupos sulfatos SO_4^{2-} pueden sustituirse por el grupo iso-estero e iso-carga PO_3F^{2-} ;

- los polisulfuros Na_2S_n ($1 \leq n \leq 6$), y las sales de sodio del dimercaptotiadiazol y del dimercaptooxazol;

- los ditiocarbamatos $\text{Na}[\text{CS}_2\text{NR}'\text{R}'']$ en los que cada uno de los grupos R' y R'' representa un radical metilo, etilo o propilo, o bien R' y R'' forman un anillo (por ejemplo, la pirrolidina o la morfolina).

Entre tales materiales activos de electrodo positivo, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{Fe}$ y NaFeSO_4F son preferidos.

El agente de conducción electrónica del electrodo positivo es un agente carbonado que se puede seleccionar en particular entre el grafito, los negros de carbono grafitico, el grafeno, las nanofibras de carbono, los nanotubos de carbono.

Como se ha indicado anteriormente, el electrodo positivo puede además comprender un aglutinante, en particular un aglutinante polimérico destinado a asegurar la cohesión entre las partículas del material activo de electrodo y el agente de conducción electrónica. Entre tales aglutinantes poliméricos, se pueden citar en particular los polisacáridos, los polisacáridos modificados, los látex, los polielectrolitos, los poliéteres, los poliésteres, los polímeros poliacrílicos, los poliuretanos, los poliepóxidos, los polifosfacenos, las polisulfonas, los polímeros halogenados.

Entre tales polímeros, se pueden citar más particularmente el politetrafluoroetileno (PTFE), la carboximetilcelulosa (CMC), el polifluoruro de vinilideno (PVDF).

5 Cuando el sistema es una batería o un sistema híbrido que comprende un electrodo negativo de batería (electrodo farádico), dicho electrodo negativo puede estar constituido de litio metálico (preferentemente en forma de película), una aleación de litio, de grafito, de fibras de carbono, de nanotubos de carbono, de negro de acetileno o también de un colector de corriente que lleva un material compuesto de electrodo, que comprende una materia activa de electrodo negativo tal como el silicio, el estaño, los óxidos de titanios, los óxidos de Co, de Cu, etc., eventualmente un agente de conducción electrónica seleccionado entre los definidos anteriormente para el electrodo positivo, y eventualmente un aglutinante.

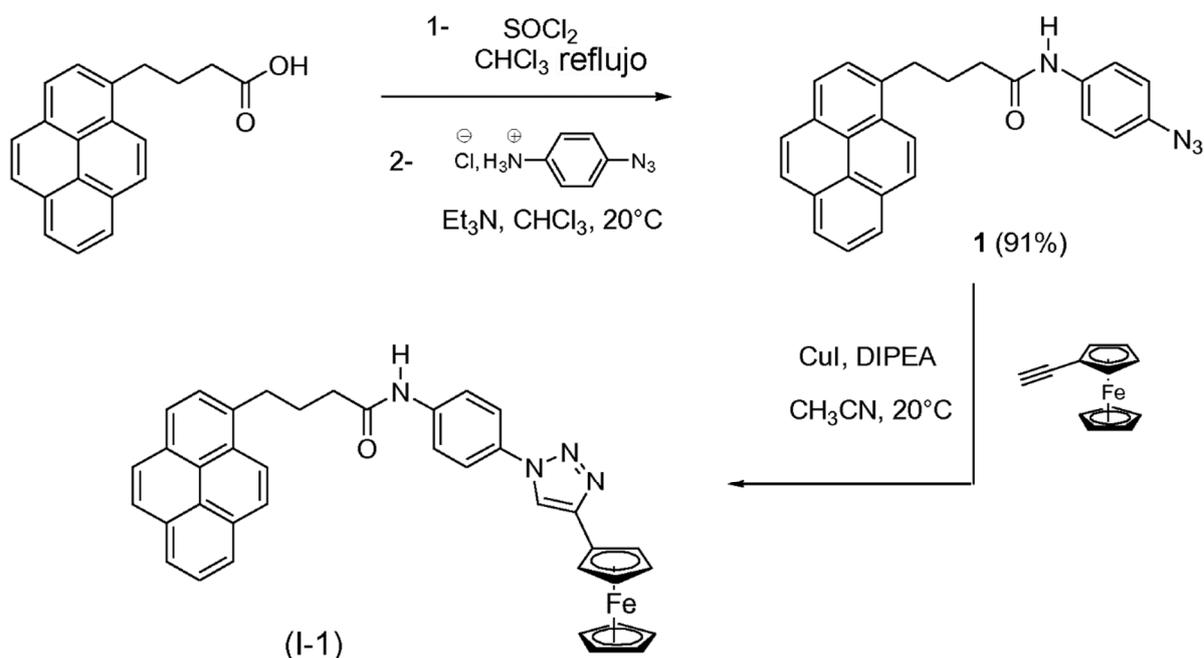
10 Cuando el sistema es un supercondensador de doble capa eléctrica o pseudocapacitiva, los electrodos positivo y negativo están generalmente constituidos de un material carbonado poroso seleccionado entre el grafito, los negros de carbono grafitico, el grafeno, las nanofibras de carbono, los nanotubos de carbono, estando dicho material poroso impregnado de la composición de electrolito. Dichos electrodos pueden además comprender un material activo de electrodo seleccionado entre algunos óxidos tales como los óxidos de manganeso o de rutenio, y los nitruros.

15 En los sistemas híbridos, los electrodos positivo y negativo se pueden seleccionar respectivamente entre los electrodos descritos anteriormente para los sistemas con electrodos farádicos y los supercondensadores.

Ejemplos

20 Ejemplo 1: Síntesis del compuesto de fórmula (I-1)

La síntesis del compuesto de fórmula (I-1) se ha realizado según el esquema de síntesis siguiente:



25 Los espectros RMN se grabaron en un aparato Bruker AVANCE III 300 (^1H , 300 MHz y ^{13}C , 75 MHz).

30 Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm) con respecto al TMS.

Los espectros infrarrojos se han grabado en un espectrómetro Bruker Vertex 70.

La desorción-ionización láser asistida por matriz se ha realizado sobre un espectrómetro MALDI-TOF MS BIFLEX III Bruker Daltonics con el ditranol como matriz.

35

Los espectros de masas por ionización por electronebulización (electrospray) (ESI) se han grabado con la ayuda de un espectrómetro JMS Jeol 700.

1) primera etapa: Síntesis del compuesto 1

Bajo atmósfera de nitrógeno, se ha añadido lentamente el cloruro de tionilo (0,8 ml, 11 mmoles), con la ayuda de un jeringa, en una solución de ácido 4-(piren-1-il)butanoico (2 g, 6,94 mmoles) en CHCl_3 anhidro (20 ml), colocado en un matraz de tres bocas de 50 ml. Se ha mantenido la mezcla de reacción durante 2h a reflujo, después se ha enfriado hasta temperatura ambiente y se ha concentrado al vacío. Se añadieron entonces 20 ml de CH_2Cl_2 a la mezcla y se evaporó el disolvente al vacío a fin de eliminar el exceso de cloruro de tionilo. Este procedimiento se ha repetido dos veces y ha permitido obtener el cloruro de acilo intermedio.

Bajo atmósfera de nitrógeno, se ha añadido gota a gota una solución de este compuesto intermedio en CHCl_3 anhidro (20 ml) en una solución de hidrocloreuro de 4-azidoanilina (1,2 g, 7,03 mmoles) en CHCl_3 anhidro (20 ml) y en presencia de trietilamina (2 ml, 14,4 mmoles). La mezcla de reacción se ha agitado durante 15h, llevando a la formación de un precipitado blanco gris. El disolvente se ha evaporado y el producto bruto se ha extraído con el acetato de etilo (EtOAc) caliente (3 x 250 ml). Los extractos se reúnen y se lavan con una solución acuosa de NaCl saturada (2 x 150 ml), se secan sobre MgSO_4 y se concentran, para dar el compuesto 1 en forma de polvo beige (2,54 g, rendimiento del 91%).

Temperatura de fusión: 176-177°C.

RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d_6) δ : 9,99 (br. s, 1H, N-H); 8,41 (d, 1H, $^3\text{J}=9,3\text{Hz}$); 8,29-8,20 (m, 4H); 8,15 (d, 1H, $^3\text{J}=9,1\text{Hz}$); 8,12 (d, 1H, $^3\text{J}=9,1\text{Hz}$); 8,06 (t, 1H, $^3\text{J}=7,7\text{Hz}$); 7,97 (d, 1H, $^3\text{J}=7,7\text{Hz}$); 7,65 (d, 2H, $^3\text{J}=8,7\text{Hz}$); 7,06 (d, 2H, $^3\text{J}=8,7\text{Hz}$); 3,38 (t, 2H, $^3\text{J}=7,5\text{Hz}$); 2,46 (t, 2H, $^3\text{J}=7,2\text{Hz}$); 2,11 (quint., 2H, $^3\text{J}=7,5\text{Hz}$).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3253 cm^{-1} (N-H), 2116 cm^{-1} ($-\text{N}_3$), 1655 cm^{-1} (C=O).

ESI⁻ MS: 439,4 [M+Cl⁻], 842,8 [2M+Cl⁻].

2) Segunda etapa: síntesis del compuesto de fórmula (I-1)

Se añaden 107,8 μl de *N,N*-Diisopropiletilamina (DIPEA; 0,65 mmol) y 7,3 mg de CuI (0,04 mmol) a una solución del compuesto 1 obtenido antes en la etapa anterior (100 mg, 0,25 mmol) y de 52 mg de etinilferroceno (0,25 mmol) en CH_3CN (7,5 ml). La mezcla se ha agitado durante 5 días a temperatura ambiente. Después de la dilución en EtOAc (100 ml), la fase orgánica se lavó con una solución acuosa de NaCl saturada (2 x 20 ml), se secó sobre MgSO_4 y se concentró al vacío, lo que permite obtener un polvo ligeramente marrón.

Temperatura de fusión: 270-272°C.

RMN ^1H (300 MHz, pyridine- d_5) δ : 11,01 (1. s, 1H, N-H); 8,44 (d, 1H, $^3\text{J}=9,3\text{Hz}$); 8,26-7,94 (m, 12H); 7,87 (d, 1H, $^3\text{J}=7,8\text{Hz}$); 5,03 (1. s, 2H, Fc); 4,35 (1. s, 2H, Fc); 4,16 (1 s, 5H, Fc); 3,47 (t, 2H, $^3\text{J}=7,5\text{Hz}$); 2,63 (t, 2H, $^3\text{J}=7,2\text{Hz}$); 2,40 (quint., 2H, $^3\text{J}=7,2\text{Hz}$).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3347 cm^{-1} (N-H), 1670 cm^{-1} (C=O).

MALDI-TOF MS: 613,8 [M⁺].

Ejemplo 2: Preparación de una célula electroquímica

En este ejemplo, se ha preparado una célula electroquímica que comprende un electrodo de trabajo (electrodo positivo) que comprende unos nanotubos de carbono, un contraelectrodo (electrodo negativo) constituido de una hoja de litio metálico laminado sobre un colector de corriente de acero inoxidable y de un sinterizado a título de separador, estando el conjunto sumergido en un electrolito líquido.

El electrodo de trabajo (3 mg) se ha preparado por mezcla natural de nanotubos de carbono de paredes múltiple desnudos (MWCNT: "Multi Walled Carbon NanoTubes") vendidos bajo la denominación comercial MWNT (95+%, OD 20-30 nm) por la compañía Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (NanoAmor), según el procedimiento descrito en la solicitud de patente FR 2 935 546, y de politetrafluoroetileno vendido bajo la denominación comercial Teflon[®] por la compañía Aldrich, en una relación másica respectiva de 95/5. La mezcla obtenida se ha prensado a 10 toneladas/cm² sobre una rejilla de acero inoxidable.

Estos dos electrodos se han colocado en un electrolito constituido de una solución 1M de LiPF_6 disuelta en una mezcla de carbonato de etileno (EC) y de dimetilcarbonato (DMC) (1/1 (v/v)) y están a ambos lados de un electrodo, constituido preferiblemente por litio metal sumergido en el mismo electrolito y separado por un sinterizado.

El sistema se sometió a ciclos 5 veces a 50 mV/s (88 s/ciclo) para ensayar la conectividad antes de disolver, en el electrolito, 0,625 mg del compuesto redox de fórmula (I-1), tal como se ha sintetizado anteriormente en el ejemplo 1, para 5 ml de electrolito:

5 Después de añadir el compuesto de fórmula (I-1), el sistema se sometió a ciclos en las mismas condiciones.

La capacidad del electrodo de trabajo se ha determinado antes y después de la adición del compuesto de fórmula (I-1) por coulometría.

10 Antes de la adición del compuesto de fórmula (I-1), la capacidad del electrodo de trabajo era de aproximadamente 0,015 mAh (5 mAh/g). Esta capacidad corresponde a la capacidad de doble capa del agente conductor (7 F/g). Se deduce de ello que la superficie electroquímica activa del electrodo es de aproximadamente 87 m²/g tomando como referencia 10 μF/g para la capacidad de doble capa. Este valor está en buen acuerdo con la superficie BET de los nanotubos de carbono iniciales, que es del orden de 110 m²/g.

15 La evolución de la capacidad del electrodo se ha seguido durante al menos 24 horas y se detalla en la figura 1 anexa en la que la descarga Q (mA.h) se expresa en función del número de ciclos, representando el círculo en la curva el momento en el que se ha añadido el compuesto de fórmula (I-1) en el electrolito.

20 En esta figura, se constata que a partir de la adición del compuesto de fórmula (I-1), la capacidad del electrodo ha aumentado para alcanzar 0,022 mA.h después de 1000 ciclos, es decir aproximadamente 24 horas.

25 Este aumento de capacidad interviene tras la activación farádica del electrodo, que se traduce por el crecimiento de una onda redox a aproximadamente 3,25 V en descarga y 3,85 V en carga (véase la figura 2 anexa, en la que la intensidad de la corriente I (mA) depende del potencial (en voltios) frente a Li⁺/Li⁰.

30 Esta señal indica que el compuesto de fórmula (I-1) se fija de manera permanente sobre el agente conductor, aquí los nanotubos de carbono, permitiendo así almacenar/suministrar 1,5 veces aproximadamente más energía y potencia que inicialmente (16 Wh/kg_{electrodo}, 1,3 kW/kg_{electrodo} frente a 23 Wh/kg_{electrodo}, 1,9 kW/kg_{electrodo}, corrección hecha de la masa de molécula injertada).

35 Este resultado demuestra que la activación farádica del electrodo se puede efectuar durante el ciclado. La cantidad de compuesto de fórmula (I-1) injertado es del orden de 1,5·10⁻¹¹ mol/cm², lo que corresponde a una velocidad de injerto media del orden de 0,06·10⁻¹¹ mol/cm²/hora. Cabe señalar que el injerto del compuesto de fórmula (I-1) no altera la amplitud de la capacidad de doble capa.

Ejemplo 3

40 Por otrolado, un electrodo de trabajo de 1 mg, idéntico en cualquier punto al preparado anteriormente en el ejemplo 2, se ha sumergido durante 120 horas en una solución del compuesto de fórmula (I-1) a 2,10⁻⁴ mol/l en la solución electrolítica inicial.

45 Después de la inmersión, el electrodo se sometió a ciclos según el mismo montaje y en las mismas condiciones que las expuestas anteriormente en el ejemplo 2. En este caso, la capacidad inicial del electrodo ha alcanzado 0,011 mAh a 100 mV/s (44 s/ciclo) mientras que era sólo de 0,006 mAh inicialmente, permitiendo así almacenar/suministrar 2 veces más energía y potencia que inicialmente (19 Wh/kg_{electrodo}, 3 kW/kg_{electrodo} frente a 35 Wh/kg_{electrodo}, 6 kW/kg_{electrodo}) durante al menos 1000 ciclos.

50 Este resultado demuestra que la activación farádica del electrodo se puede efectuar antes del ciclado. La cantidad de compuesto de fórmula (I-1) fijada era del orden de 6,8 10⁻¹¹ mol/cm², lo que es inferior al valor esperado (7,2 mol/cm²), teniendo en cuenta la cantidad disuelta y para una velocidad de injerto determinada a 0,06 10⁻¹¹ mol/cm²/hora en el ejemplo 2. Este resultado indica que se alcanza la saturación de la superficie. La única limitación al aumento de los rendimientos obtenidos utilizando un compuesto de fórmula (I) a título de aditivo en un electrolito parece, por lo tanto, estar en la superficie desarrollada por el agente conductor del electrodo.

Ejemplo 4

60 En este ejemplo, se ha preparado una célula electroquímica idéntica a la preparada anteriormente en el ejemplo 2, pero sustituyendo los nanotubos de carbono por unas fibras de carbono vendidas bajo la denominación comercial CFx por la compañía Showa Denko K.K., en un electrodo de 0,95 mg.

El electrodo se ha ensayado después en ciclado como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 2, antes y después del compuesto de fórmula (I-1).

65 Antes de la adición del compuesto de fórmula (I-1), la capacidad del electrodo era de aproximadamente 0,012 mAh (13 mAh/g), correspondiendo esta capacidad a la capacidad de doble capa del agente conductor (19 F/g). Se ha

deducido de ello que la superficie electroquímicamente activa del electrodo era de aproximadamente 190 m²/g, tomando como referencia 10 μF/g para la capacidad de doble capa.

5 Este valor estaba en buen acuerdo con la superficie BET de las fibras de carbono iniciales, que es del orden de 245 m²/g.

A partir de la adición del compuesto de fórmula (I-1), la capacidad aumentó para alcanzar 0,033 mAh (30 mAh/g) después de 8600 ciclos, es decir aproximadamente 115 horas.

10 Este aumento de capacidad interviene tras la activación farádica del electrodo que se traduce por el crecimiento de una onda redox a aproximadamente 3,45 V (véase la figura 3 anexa en la que la intensidad de corriente I (mA) depende del potencial (en voltios) frente a Li⁺/Li⁰).

15 Esta señal indica que el compuesto de fórmula (I-1) se fija de manera permanente sobre las fibras de carbono, permitiendo así almacenar/suministrar cerca de 2,5 veces más energía y potencia másica que inicialmente (40 Wh/kg_{electrodo}, 6 kW/kg_{electrodo} frente a 100 Wh/kg_{electrodo}, 15 kW/kg_{electrodo}), corrección hecha de la masa del compuesto de fórmula (I-1) injertado.

20 La cantidad de compuesto de fórmula (I-1) injertado es del orden de 8,6·10⁻¹¹ mol/cm², lo que corresponde a una velocidad de injerto medio del orden de 0,075·10⁻¹¹ mol/cm²/hora, lo que es aproximadamente un 20% superior a la observada anteriormente en el ejemplo 2 utilizando un electrodo elaborado a partir de nanotubos de carbono. Cabe señalar que el injerto del compuesto de fórmula (I-1) no altera la capacidad de doble capa. Este resultado demuestra que las ganancias energéticas y de potencia másica aportadas por el compuesto de fórmula (I-1) son proporcionales a la superficie desarrollada por el agente conductor del electrodo y dependen de su naturaleza, obteniéndose el mejor rendimiento tiempo/eficacia con las fibras de carbono.

Ejemplo 5

30 Un electrodo de trabajo análogo al utilizado anteriormente en el ejemplo 4 se ha sometido a ciclos durante 3750 ciclos en las mismas condiciones que las del ejemplo 4.

A título comparativo, un electrodo en todo punto idéntico, se ha sometido a ciclos también durante 3750 ciclos en un electrolito sin compuesto de fórmula (I-1).

35 Los resultados de un ensayo de potencia másica efectuados sobre cada uno de los electrodos se detallan en la figura 4 anexa, que representa el diagrama de Ragone de los electrodos ensayados. En esta figura, la potencia másica (P) expresada en kW/kg depende de la densidad de potencia (E), expresada en Wh/kg. La curva en línea negra gruesa corresponde al electrodo control ciclado en un electrolito clásico, es decir sin el compuesto de fórmula (I-1), y la curva en línea negra fina corresponde al electrodo ciclado en el electrolito conforme a la invención, es decir con el compuesto de fórmula (I-1).

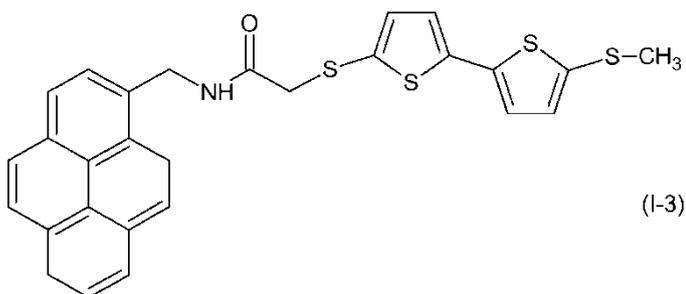
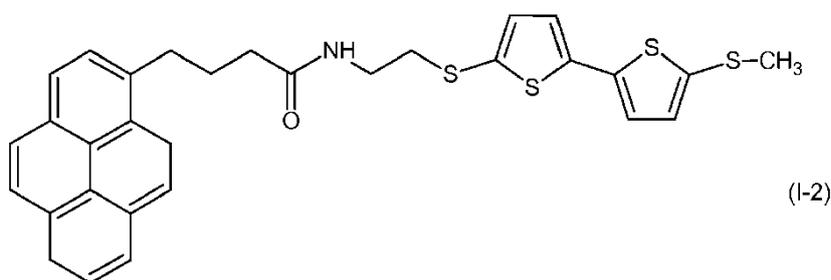
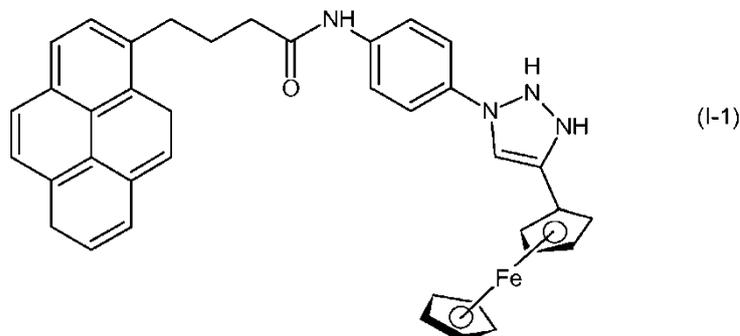
40 Estos resultados muestran que cuando se utiliza un electrolito conforme a la invención, es decir que contiene un compuesto de fórmula (I-1), un electrodo de 1 mg es capaz de suministrar 85 Wh/kg_{electrodo} (0,425 mWh/m²_{electrodo}) en 2,4 segundos, es decir una potencia de aproximadamente 130 kW/kg_{electrodo} (0,65 mW/m²_{electrodo}). El mismo electrodo ciclado en un electrolito clásico muestra unos rendimientos aproximadamente 5 veces inferiores.

Estos rendimientos constituyen, en conocimiento de los inventores, el mejor compromiso energía-potencia jamás obtenido para unos electrodos cuya carga es importante (10 mg/cm²).

50 La utilización de un electrolito conforme a la invención permite por lo tanto, además de todas las ventajas antes citadas, obtener un objeto capaz de suministrar simultáneamente mucha energía y potencia, lo que representa las ventajas combinadas de los supercondensadores y baterías.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de las fórmulas (I-1) a (I-3) siguientes:



15 2. Utilización de al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de las fórmulas (I-1) a (I-3) tales como se definen en la reivindicación 1, a título de aditivo en una composición de electrolito de un sistema electroquímico con electrodos farádicos y/o con electrodos de doble capa eléctrica o pseudo-capacitivos que funcionan por circulación de iones entre un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por una composición de electrolito.

20 3. Composición de electrolito para un sistema electroquímico con electrodo farádicos y/o con electrodos de doble capa eléctrica o pseudo-capacitivos que funcionan por circulación de iones entre un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por una composición de electrolito, estando dicha composición de electrolito caracterizada por que contiene:

- al menos un compuesto iónico,

25 - al menos un disolvente líquido,

- al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de las fórmulas (I-1) a (I-3) tales como se definen en la reivindicación 1.

30 4. Composición según la reivindicación 3, caracterizada por que la cantidad de compuesto de fórmula (I-1), (I-2) y/o (I-3) dentro de la composición de electrolito varía de 10^{-6} mol/l a $2 \cdot 10^{-1}$ mol/l.

5. Composición según la reivindicación 3 o 4, caracterizada por que contiene al menos un compuesto de fórmula (I-1) tal como se define en la reivindicación 1.

35 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizada por que el sistema electroquímico es una batería que funciona por circulación de iones litio o sodio, y por que el electrolito comprende una sal de litio o

de sodio en solución en un disolvente aprótico polar.

- 5 7. Composición según la reivindicación 6, caracterizada por que el electrolito comprende una sal de litio seleccionada entre LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiC_4BO_8 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$, LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizada por que el sistema electroquímico es un supercondensador y por que la composición de electrolito se selecciona entre:
- 10 - las composiciones de electrolito que comprenden una sal de litio o de sodio en solución en un disolvente aprótico polar y tales como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7;
- las soluciones acuosas de pH neutro tales como las soluciones de K_2SO_4 o de una sal de tipo clorato;
- 15 - las soluciones acuosas de pH ácido, tales como las soluciones de ácido sulfúrico;
- las soluciones acuosas de pH básico, tales como las soluciones de potasa o de sosa.
- 20 9. Sistema electroquímico con electrodos farádicos y/o con electrodos de doble capa eléctrica o pseudo-capacitivos que funcionan por circulación de iones entre un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por una composición de electrolito, caracterizado por que la composición de electrolito es tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, y por que uno y/u otro de los electrodos comprende al menos un material que comprende unas funciones hidroxilo y/o un material carbonado y/o un aditivo carbonado.
- 25 10. Sistema según la reivindicación 9, caracterizado por que es una batería de litio, una batería de sodio, un supercondensador de doble capa eléctrica, un sistema híbrido que comprende un electrodo de batería y un electrodo de supercondensador, o también una célula electroquímica de flujo continuo.

Figura 1

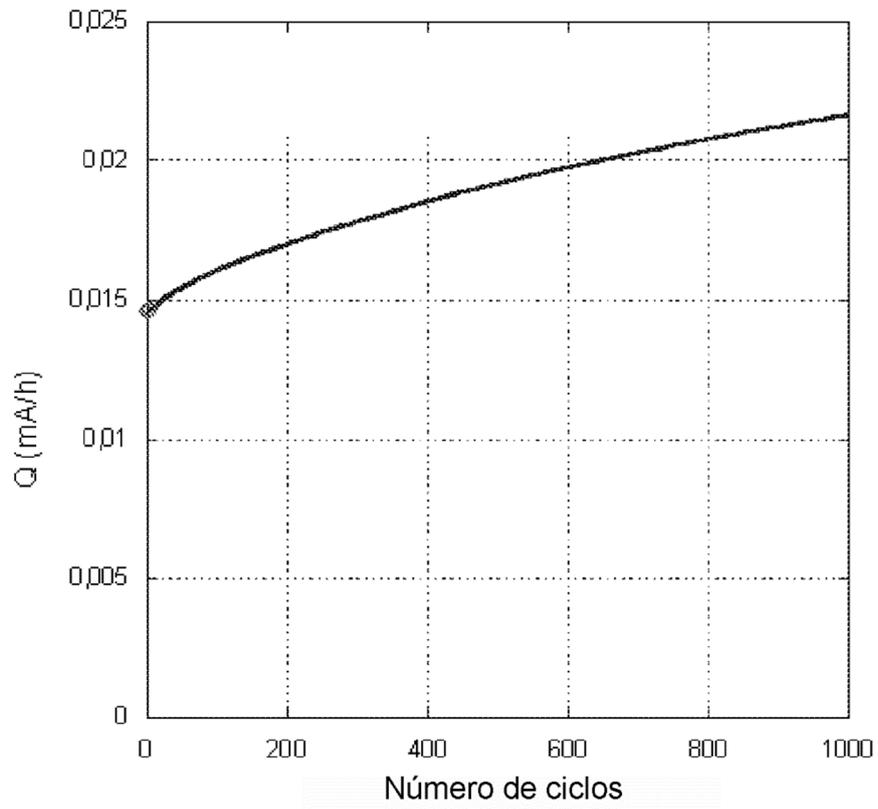


Figura 2

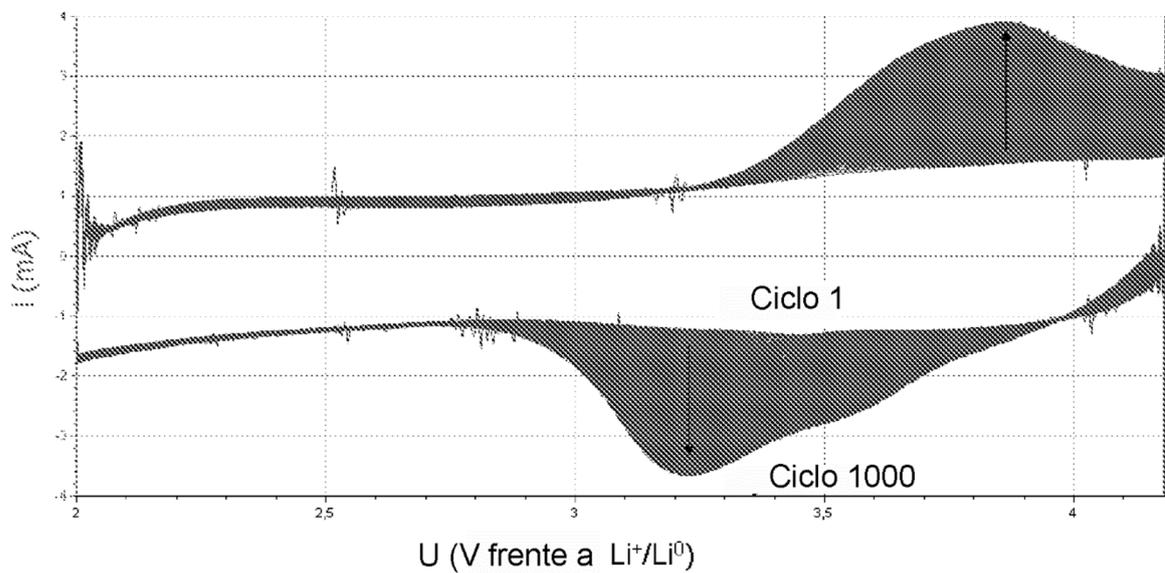


Figura 3

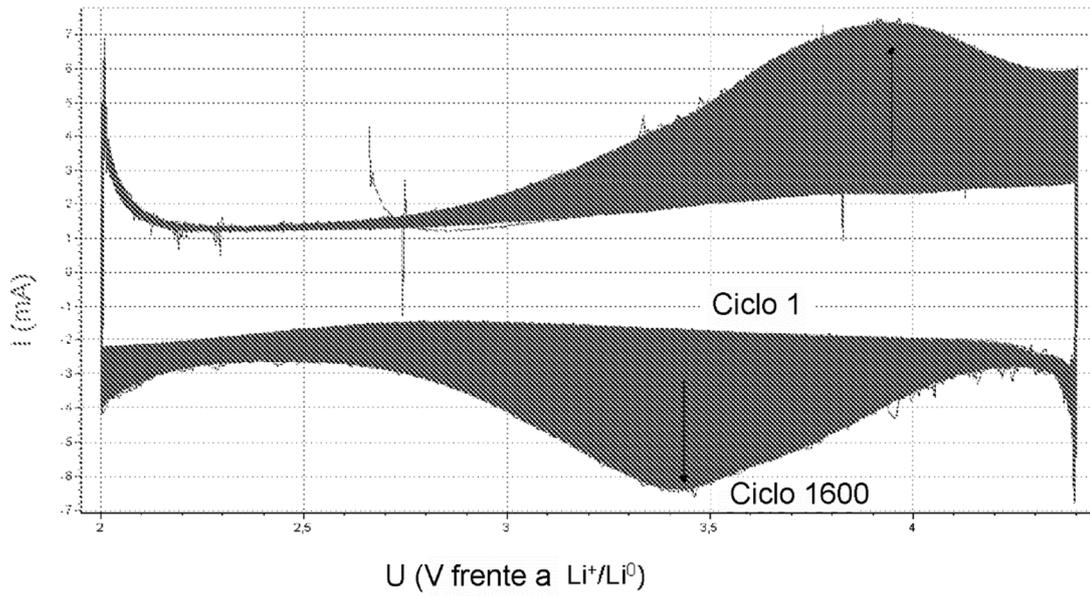


Figura 4

