

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 587**

21 Número de solicitud: 201730787

51 Int. Cl.:

**C07C 311/09** (2006.01) **H01M 6/18** (2006.01)  
**C07C 311/48** (2006.01)  
**H01M 10/0525** (2010.01)  
**H01M 10/0564** (2010.01)  
**H01M 10/0565** (2010.01)  
**H01M 10/0568** (2010.01)  
**H01M 10/0569** (2010.01)  
**H01M 6/16** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**09.06.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**12.12.2018**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID (100.0%)**  
**Av. Gregorio Peces Barba, 1**  
**28919 Leganés (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**SANCHEZ, Jean-yves;**  
**IOJOIU, Cristina;**  
**LEPRÉTRE, Jean-claude y**  
**THIAM, Amadou**

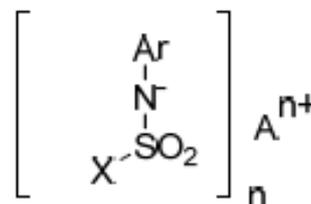
74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Sales a base de aniones orgánicos de sulfonamidas y sus usos**

57 Resumen:

Sales a base de aniones orgánicos de sulfonamidas y sus usos. La presente invención se refiere a compuestos de fórmula (I) en la que Ar es un grupo arilo o heteroarilo, A<sup>n+</sup> es un catión metálico o un catión orgánico, n se selecciona de 1 a 4, X es F o CF<sub>3</sub>, A se selecciona de H y un elemento metal y n se selecciona de 1 a 3. Estos compuestos presentan buenos rendimientos, estabilidad térmica e implican seguridad, de modo que son útiles para la fabricación de células de combustible o baterías. La presente invención también se refiere a dispositivos, tales como células de combustible o baterías que comprenden dichos compuestos de fórmula (I).



Fórmula (I)

**DESCRIPCIÓN****SALES A BASE DE ANIONES ORGÁNICOS DE SULFONAMIDAS Y SUS USOS**

- 5 La invención se refiere a sales a base de aniones orgánicos de sulfonamidas y sus usos para la fabricación de células de combustible y baterías, tales como baterías de litio.

**Estado de la técnica**

- 10 Aunque el mercado sigue dominado por las baterías de plomo-ácido (> 80 %), las cuotas de mercado de las baterías de litio (LiB) representan, en 2015, 50 GWh y las previsiones destacan un mayor crecimiento. Los crecientes mercados de las LiB, en particular los de la movilidad eléctrica, podrían verse sin embargo obstaculizados por problemas de seguridad, por ejemplo, los problemas más recientes a los que se
- 15 han enfrentado las baterías del teléfono Samsung Galaxy S7. Además, la reducción de costes sigue siendo un objetivo recurrente en los usuarios finales. En cuanto a cuestiones de coste/seguridad, los electrolitos - sólidos frente a líquidos, disolventes orgánicos frente a líquidos iónicos - así como el rendimiento del separador (P. Arora, Z. Zhang, Chem. Rev. 104 (2004) 4419; C. Arbizzani et al. J. Power Sources,
- 20 246 (2014) 299) y la estabilidad térmica (C. Martinez-Cisneros et al., Electrochimica Acta 216 (2016) 68) están siendo examinadas minuciosamente. En este contexto, se debe prestar especial atención a las sales de litio por razones de seguridad y/o de reducción de costes. Los haluros de litio LiX (donde X = F, Cl, Br, I) son intrínsecamente estables frente a al metal Li, pero están asociados a problemas de
- 25 solubilidad (LiF), bajas conductividades (LiCl, LiBr) o estabilidad limitada en la oxidación (LiI).

- Aunque es menos estable en la reducción que el LiX, el perclorato de litio tiene buenas prestaciones electroquímicas pero, debido a problemas de seguridad, su
- 30 uso a gran escala sigue siendo cuestionable. El hexafluorofosfato de litio, LiPF<sub>6</sub>, se utiliza actualmente en las baterías de iones de litio. A pesar de sus buenas prestaciones electroquímicas en las baterías de iones de litio, por ejemplo, conductividad, estabilidad anódica, formación de la interfase sólido-electrolito (SEI), el LiPF<sub>6</sub> sigue siendo cuestionado, debido a la mala estabilidad térmica (C.Xu,
- 35 Chem. Rev.104 (2004) 4303). Entre las sales de litio basadas en aniones orgánicos, el triflato de litio seguro, conduce a conductividades bastante bajas. La

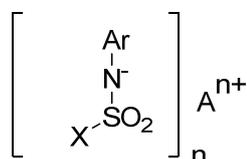
(trifluorometanosulfonil)imida de litio,  $(CF_3SO_2)_2NLi$ , (LiTFSI), tiene estabilidad térmica, química y electroquímica. Se ha venido utilizando desde hace tiempo tanto en electrolitos líquidos (J.T. Dudley et al., Journal of Power Sources 35, (1) (1991) 59, L. Dominey et al. Proc. Symp. on rechargeable Lithium Batteries, FI, USA, Vol. 5 90-5, The Electrochemical Society, 1990, p. 56 y A. Webber, J. Electrochem. Soc., 138, 9 (1991) 2586) como en electrolitos poliméricos a base de poli(óxido de etileno) (PEO) de alto peso molecular y reticulado (S. Sylla et al. Electrochimica Acta 1992, 37, (9), 1699) o en oligómeros (A. Vallée et al. Electrochimica Acta, 37, (9) (1992) 1579). Esta sal es mucho más segura que el  $LiPF_6$  (térmicamente inestable) y sobre todo que el  $LiClO_4$  (potencialmente explosivo). Sus 10 inconvenientes radican en su coste, su contenido bastante alto en flúor (6 F por molécula).

Con el fin de resolver los problemas y desventajas de las sales utilizadas 15 actualmente en las baterías, principalmente en las baterías de litio (baterías de iones de Li y de polímero de Li), la presente invención se refiere a sales nuevas que presentan buenas prestaciones, estabilidad térmica y son seguras. Además, sus síntesis parecen menos costosas que las de otras sales del estado de la técnica de la invención y sus masas molares son generalmente más bajas, lo cual no es 20 perjudicial para el rendimiento y el coste de los electrolitos de la batería de iones de litio. Además, las nuevas sales podrían unirse a polímeros y/u oligómeros, mejorando el transporte catiónico.

### Descripción de la invención

25 La presente invención divulga sales nuevas con deslocalización óptima de la carga negativa del anión. Como resultado, la basicidad del anión disminuye, lo que favorece la disociación del par de iones y, por lo tanto, la conductividad del electrolito. Además, una selección precisa del anillo arilo que incluye las sales permite modular la estabilidad oxidativa de dichas sales y, por lo tanto, adaptarlas al 30 electrodo positivo seleccionado.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (I)



## Fórmula (I)

en la que

Ar es un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,

$A^{n+}$  es un catión metálico o un catión orgánico, n se selecciona de 1 a 4,

5 X es F o  $CF_3$ ,

En una realización preferida de la invención X es  $CF_3$ .

En una realización preferida de la invención,  $A^{n+}$  se selecciona de: un catión  
 10 monovalente ( $n=1$ ) de un metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio, rubidio  
 y cesio, un catión divalente ( $n=2$ ) de un metal alcalinotérreo seleccionado de  
 magnesio, calcio, estroncio, bario, un metal mono, di o trivalente de un metal de  
 transición seleccionado de hierro ( $n= 2, 3$ ), níquel ( $n= 2, 3$ ), cobre ( $n= 2, 1$ ), plata  
 ( $n= 1$ ), vanadio ( $n= 3, 5$ ) y zinc ( $n= 2$ ), un catión trivalente ( $n= 3$ ) de aluminio y un  
 15 catión divalente o tetravalente de plomo ( $n= 2, 4$ ).

En una realización preferida de la invención,  $A^{n+}$  es un catión monovalente ( $n$  es 1).

En una realización más preferida de la invención,  $A^{n+}$  es un catión monovalente de  
 litio, sodio y potasio. En una realización aún más preferida de la invención,  $A^{n+}$  es  
 20 un catión monovalente de litio ( $Li^+$ ).

En otra realización preferida de la invención,  $A^{n+}$  es un catión divalente ( $n$  es 2). En  
 una realización más preferida de la invención,  $A^{n+}$  es un catión divalente de  
 magnesio y calcio ( $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ).

25

En otra realización preferida de la invención,  $A^{n+}$  es un catión orgánico seleccionado  
 de la lista que comprende catión orgánico amonio, sulfonio, fosfonio e imidazolio.  
 Más preferiblemente  $A^{n+}$  es un catión metilimidazolio, catión etilamonio, un catión  
 etil-metil-amonio, catión etil-butil-metil-amonio, N-propil-N-metilpiperidinio, 1-butil-1-  
 30 metilpirrolidinio, 1-3-dimetilimidazolio, con los que se obtienen líquidos iónicos.

En una realización preferida de la invención, Ar es un grupo arilo o heteroarilo  
 opcionalmente sustituido con uno o más grupos aceptores de electrones.

35 Los grupos aceptores de electrones son, por ejemplo (pero no se limitan a):  
 halógeno seleccionado de F, Cl, Br y I,  $-C(\text{halógeno})_3$  en el que el halógeno se

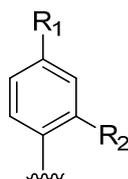
selecciona de F, Cl, Br y I, -CN, -NO<sub>2</sub>, -NO, CHO, -COCH<sub>3</sub>, -CO-CH=CH<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>R, -CONH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>X,' en la que

- R se selecciona de la lista que comprende: un alquilo C<sub>1-5</sub> lineal, preferiblemente CH<sub>3</sub>, un grupo alquilo fluorado lineal -CH<sub>2</sub>-C<sub>u</sub>F<sub>2u+1</sub>, en el cual  $1 \leq u \leq 5$ ,  
 5 preferiblemente u = 1 o 2, más preferiblemente el grupo alquilo fluorado lineal es -CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, un grupo alquilo C<sub>1-5</sub> sustituido con al menos un grupo aceptor de electrones seleccionado de CN y NO<sub>2</sub>, preferiblemente -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN, -CH(CN)<sub>2</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CN)<sub>2</sub> o -C(CN)<sub>3</sub>, un grupo alquenilo como -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub> con  $0 \leq n' \leq 5$ , preferiblemente n' es 0 o 1 y un grupo estirilo. (Estos restos insaturados, es decir  
 10 alquenilo y estirilo permiten la polimerización de la sal); y  
 X' se selecciona de la lista que comprende; -F, -Cl, -SCN, -CN, -R, -CF<sub>3</sub>, -OR, -R; R como se ha definido anteriormente.

- En una realización preferida de la presente invención, Ar es un grupo arilo o  
 15 heteroarilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos aceptores de electrones seleccionados de: halógeno seleccionado de F, Cl, Br y I, -C(halógeno)<sub>3</sub> en el que el halógeno se selecciona de F, Cl, Br y I, -CN y -NO<sub>2</sub>.

- En otra realización preferida de la presente invención, Ar es un grupo fenilo  
 20 opcionalmente sustituido; más preferiblemente el grupo fenilo está sustituido con uno o más grupos aceptores de electrones. Por ejemplo, los grupos aceptores de electrones pueden ser: F, Cl, Br y I, -C(halógeno)<sub>3</sub> en el que el halógeno se selecciona de F, Cl, Br y I, -CN, -NO<sub>2</sub>, -NO, -SCN, -CHO (aldehído), -COCH<sub>3</sub> (acetil), -CO-CH=CH<sub>2</sub> (vinil-cetona), -CO<sub>2</sub>R, -CONH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NHR,  
 25 -NR<sub>2</sub> y -SO<sub>2</sub>X', R y X' son como se ha definido anteriormente; más preferiblemente los grupos aceptores de electrones se seleccionan de F, Cl, Br y I, -C(halógeno)<sub>3</sub>, en el que el halógeno se selecciona de F, Cl, Br y I, -CN y -NO<sub>2</sub>; aún más preferiblemente, el grupo fenilo está sustituido con uno de dichos grupos aceptores de electrones en posición *para* o por dos grupos aceptores de electrones, uno en  
 30 posición *para* y uno en posición *orto*.

En una realización preferida de la presente invención, el grupo arilo es un fenilo de fórmula (II)



en la que  $R_1$  se selecciona de  $CF_3$ ,  $CN$ ,  $NO_2$  y un halógeno seleccionado de  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  y  $I$ .

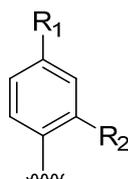
5  $R_2$  se selecciona de  $H$  y  $NO_2$ .

Más preferiblemente  $R_1$  se selecciona de  $CF_3$ ,  $CN$ ,  $NO_2$  y  $F$  y  $R_2$  es  $H$ .

En otra realización preferida de la invención,  $R_1$  es  $NO_2$  y  $R_2$  es  $NO_2$ .

En otra realización preferida de la presente invención el grupo arilo es un fenilo de

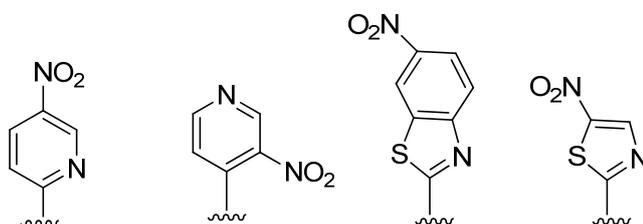
10 fórmula (II)



en la que  $R_1$  es  $NO_2$  y  $R_2$  es  $COOH$  o en la que  $R_1$  es  $COOH$  y  $R_2$  es  $NO_2$  o en la que

15  $R_1$  y  $R_2$  son ambos  $COOH$ .

En otra realización preferida de la presente invención, el grupo Ar es un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado de:



20

El término “arilo” significa un resto carbocíclico aromático de hasta 20 átomos de carbono, que puede ser un anillo único (monocíclico) o anillos múltiples (bicíclicos, hasta tres anillos) condensados entre sí o unidos covalentemente. Ejemplos de restos arilo incluyen, pero no se limitan a, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, bifenilo, antrilo, fenantrilo, fluorenilo, indanilo, bifenilenilo, acenaftenilo, acenaftenilenilo y similares. En

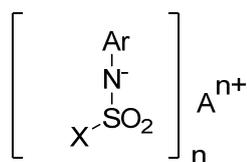
25 algunas realizaciones, los grupos arilo tienen de 6 a 20 átomos de carbono.

El término "heteroarilo" como se usa en la presente memoria, se refiere a un anillo aromático que contiene carbono monocíclico o bicíclico de 5 a 10 miembros que tiene de 1 a 3 de sus miembros de anillo seleccionados independientemente de nitrógeno, azufre u oxígeno. En algunas realizaciones, los anillos monocíclicos tienen de 5 a 6 miembros. En ciertas realizaciones, los anillos bicíclicos tienen estructuras de 8 a 10 miembros. El grupo heteroarilo puede estar no sustituido o sustituido. Ejemplos de heteroarilos incluyen, pero no se limitan a, pirimidilo, triazinilo, tienilo, furilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, indolilo, indazolilo, benzofuranilo y similares.

El término alquilo C<sub>1-5</sub> se refiere a radicales de cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, con entre 1 y 5 átomos de carbono, que se unen al resto de la molécula por medio de un enlace sencillo, por ejemplo, propilo, etilo, metilo, isopropilo, etc.

La expresión "grupo aceptor de electrones" se refiere en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas a cualquier átomo o grupo que atrae la densidad electrónica de átomos vecinos hacia sí mismo, habitualmente por efectos de resonancia o inductivos o por ambos.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I')



Fórmula (I')

en la que  
 Ar es un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,  
 A<sup>n+</sup> es H<sup>+</sup> o un catión metálico u orgánico en el que n se selecciona de 1 a 4,  
 X es F o CF<sub>3</sub>,  
 para la fabricación de un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica. Preferiblemente, el dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica se selecciona de células de combustible, baterías, supercondensadores y ventanas

electrocromicas, aún más preferiblemente el dispositivo de almacenamiento de energía es una batería.

En una realización preferida de la invención X es  $CF_3$ .

5

En una realización preferida de la invención,  $A^{n+}$  se selecciona de: un catión monovalente ( $n=1$ ) de un metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, un catión divalente ( $n=2$ ) de un metal alcalinotérreo seleccionado de magnesio, calcio, estroncio, bario, un metal mono, di o trivalente de un metal de transición seleccionado de hierro ( $n= 2, 3$ ), níquel ( $n= 2, 3$ ), cobre ( $n= 2, 1$ ), plata ( $n= 1$ ), vanadio ( $n= 3, 5$ ) y zinc ( $n= 2$ ), un catión trivalente ( $n= 3$ ) de aluminio y un catión divalente o tetravalente de plomo ( $n= 2, 4$ ).

En una realización preferida de la invención,  $A^{n+}$  es un catión monovalente ( $n$  es 1).  
 15 En una realización más preferida de la invención,  $A^{n+}$  es un catión monovalente de litio, sodio y potasio. En una realización aún más preferida de la invención,  $A^{n+}$  es un catión monovalente de litio ( $Li^+$ ).

En otra realización preferida de la invención,  $A^{n+}$  es un catión divalente ( $n$  es 2). En  
 20 una realización más preferida de la invención  $A^{n+}$  es un catión divalente de magnesio y calcio ( $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ).

En otra realización preferida de la invención,  $A^{n+}$  es un catión orgánico seleccionado de la lista que comprende catión orgánico amonio, sulfonio, fosfonio e imidazolio.  
 25 Más preferiblemente  $A^{n+}$  es un catión metilimidazolio, cation etilamonio, un catión etil-metil-amonio, catión etil-butil-metil-amonio, N-propil-N-metilpiperidinio, 1-butil-1-metilpirrolidinio, 1-3-dimetilimidazolio, con los que se obtienen líquidos iónicos.

En una realización preferida de la invención, Ar es un grupo arilo o heteroarilo  
 30 opcionalmente sustituido con uno o más grupos aceptores de electrones.

Los grupos aceptores de electrones son, por ejemplo (pero sin limitarse a): halógeno seleccionado de F, Cl, Br y I,  $-C(\text{halógeno})_3$  en el que el halógeno se selecciona de F, Cl, Br y I,  $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-NO$ ,  $-CHO$ ,  $-COCH_3$ ,  $-CO-CH=CH_2$ ,  $-CO_2R$ ,  
 35  $-CONH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$ ,  $-OR$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$ ,  $-SO_2X$ , en la que R se selecciona de la lista que comprende: un alquilo  $C_{1-5}$  lineal, preferiblemente

CH<sub>3</sub>, un grupo alquilo fluorado lineal -CH<sub>2</sub>-C<sub>u</sub>F<sub>2u+1</sub>, en el cual  $1 \leq u \leq 5$ , preferiblemente  $u = 1$  o  $2$ , más preferiblemente el grupo alquilo fluorado lineal es -CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, un grupo alquilo C<sub>1-5</sub> sustituido con al menos un grupo aceptor de electrones seleccionado de CN y NO<sub>2</sub>, preferiblemente -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN, -CH(CN)<sub>2</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CN)<sub>2</sub> o -C(CN)<sub>3</sub>, un grupo alquenilo como -(CH<sub>2</sub>)<sub>n'</sub>-CH=CH<sub>2</sub> donde  $0 \leq n' \leq 5$ , preferiblemente  $n'$  es  $0$  o  $1$  y un grupo estirilo. (Estos restos insaturados, es decir alquenilo y estirilo permiten la polimerización de la sal); y X' se selecciona de la lista que comprende; -F, -Cl, -SCN, -CN, -R, -CF<sub>3</sub>, -OR, -R; R como se ha definido anteriormente.

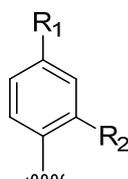
10

En una realización preferida de la presente invención, Ar es un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos aceptores de electrones seleccionados de: halógeno seleccionado de F, Cl, Br y I, -C(halógeno)<sub>3</sub> en el que el halógeno se selecciona de F, Cl, Br y I, -CN y -NO<sub>2</sub>.

15

En otra realización preferida de la presente invención, Ar es un grupo fenilo opcionalmente sustituido; más preferiblemente el grupo fenilo está sustituido con uno o más grupos aceptores de electrones. Por ejemplo, los grupos aceptores de electrones pueden ser: F, Cl, Br y I, -C(halógeno)<sub>3</sub> en el que el halógeno se selecciona de F, Cl, Br y I, -CN, -NO<sub>2</sub>, -NO, -SCN, -CHO (aldehído), -COCH<sub>3</sub> (acetil), -CO-CH=CH<sub>2</sub> (vinil-cetona)), -CO<sub>2</sub>R, -CONH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub> y -SO<sub>2</sub>X', R y X' son como se ha definido anteriormente; más preferiblemente los grupos aceptores de electrones se seleccionan de F, Cl, Br y I, -C(halógeno)<sub>3</sub>, en el que el halógeno se selecciona de F, Cl, Br y I, -CN y -NO<sub>2</sub>; aún más preferiblemente, el grupo fenilo está sustituido con uno de dichos grupos aceptores de electrones en posición *para* o por dos grupos aceptores de electrones, uno en posición *para* y uno en posición *orto*.

En una realización preferida de la presente invención, el grupo arilo es un fenilo de fórmula (II)



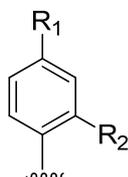
en la que  $R_1$  se selecciona de  $CF_3$ ,  $CN$ ,  $NO_2$  y un halógeno seleccionado de F, Cl, Br y I.

$R_2$  se selecciona de H y  $NO_2$ .

5 Más preferiblemente  $R_1$  se selecciona de  $CF_3$ ,  $CN$ ,  $NO_2$  y F y  $R_2$  es H.

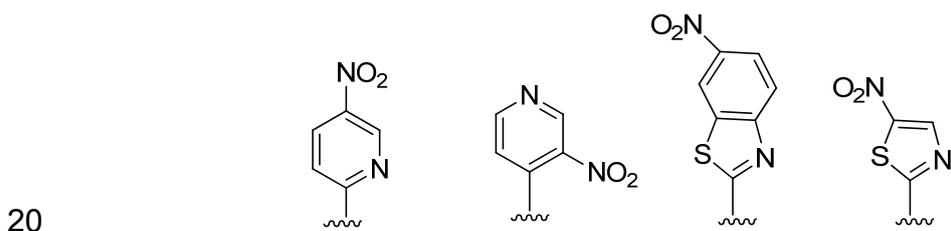
En otra realización preferida de la invención,  $R_1$  es  $NO_2$  y  $R_2$  es  $NO_2$ .

En otra realización preferida de la presente invención el grupo arilo es un fenilo de  
10 fórmula (II)



en la que  $R_1$  es  $NO_2$  y  $R_2$  es  $COOH$  o en la que  $R_1$  es  $COOH$  y  $R_2$  es  $NO_2$  o en la que  
15  $R_1$  y  $R_2$  son ambos  $COOH$ .

En otra realización preferida de la presente invención, el grupo Ar es un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido seleccionado de:



En una realización preferida, la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) donde  $A^{n+}$  es  $Li^+$  para la fabricación de baterías de litio seleccionadas de baterías de polímero de litio (LPB), tales como baterías de litio-  
25 POE y baterías de iones de litio.

En otra realización preferida, la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) donde  $A^{n+}$  es  $Na^+$  o  $K^+$  para la fabricación de baterías de sodio o potasio.

En otra realización preferida, la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) donde  $A^{n+}$  es  $Ca^{2+}$  o  $Mg^{2+}$  para la fabricación de baterías de magnesio o calcio.

5

En otra realización preferida, la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) donde  $A^{n+}$  es  $Al^{3+}$  para la fabricación de una batería de aluminio.

- 10 Un tercer aspecto de la invención se refiere a un dispositivo o parte de un dispositivo que comprende el compuesto de fórmula (I'). En una realización preferida de la invención, el dispositivo es un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica, preferiblemente seleccionado de células de combustible, supercondensadores, ventanas electrocrómicas o baterías, preferiblemente, el
- 15 dispositivo es una batería de litio seleccionada de batería de polímero de litio (LPB), tal como una batería de POE de litio y una batería de iones de litio.

Un cuarto aspecto de la invención se refiere a una composición electrolítica que comprende un compuesto de fórmula (I') como se ha definido anteriormente.

20

La composición electrolítica se selecciona de composición electrolítica polimérica sin disolvente y una composición electrolítica líquida.

- Los compuestos de la composición electrolítica polimérica sin disolvente de fórmula
- 25 (I') se disuelven en polímero aprótico solvatante como un poli(oxialquileno) o una polietilenimina. Se prefiere el poli(oxialquileno) que tiene la fórmula general  $[(CH_2)_n-O]_x$  y puede ser poli(óxido de etileno),  $n=2$ , poli(oxitrimetileno),  $n=3$  y poli(oxitetrametileno),  $n=4$  y X es el número de monómeros en el polímero, preferiblemente entre 10 y 10.000. Por poli(óxido de etileno) se entiende
- 30 homopolímero lineal, POE o sus copolímeros o redes.

- La concentración del compuesto de fórmula (I'), que generalmente se expresa como O/A (por ejemplo, O/Li), es la relación entre el número de moles de unidad repetitiva de óxido de alquileno (por ejemplo, unidad de óxido de etileno  $(CH_2)_2-O$ ) y el
- 35 número de moles del compuesto de fórmula (I'). La concentración de los compuestos de fórmula (I') varía entre  $8 \leq O/A \leq 40$ , pero preferiblemente  $16 \leq O/A \leq$

30 y en una realización preferida, O/A=25. Los separadores no tienen utilidad en los electrolitos poliméricos sin disolvente.

5 La composición electrolítica líquida, los compuestos de fórmula (I') se disuelven en un único disolvente como carbonato de propileno, PC y más generalmente en una mezcla de disolventes como dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), metilacetamida, acetonitrilo, carbonato de dimetilo, DMC, carbonato de dietilo, DEC, carbonato de etilmetilo, EMC, carbonato de etileno, EC, carbonato de 1-fluoroetileno, 1FEC. Las mezclas de disolventes preferidas son mezclas de  
10 carbonatos y en una realización preferida, EC/DMC/DEC. Las composiciones preferidas en volumen son 50/30/10 y 40/40/20. Las concentraciones de sal oscilan entre 0,5 y 1,2 moles/litro y preferiblemente entre 0,7 y 1 mol/litro y en una realización preferida 1 mol/litro.

15 El electrolito líquido se usa ventajosamente en combinación con un separador macroporoso como Celgard® 2400, hecho de propileno. La porosidad de dicho separador se llena con el electrolito líquido.

20 El separador puede ser una película delgada de un polímero denso hinchado por el electrolito líquido definido anteriormente entre 20 y 80 % (en peso) y preferiblemente entre 40 y 70 % y en una realización preferida 55 %. El polímero puede seleccionarse de la lista no exhaustiva entre un poli(oxietileno) lineal o reticulado o un poliacrilonitrilo o un polimetacrilonitrilo, lineal o reticulado, un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropeno.

25 Los compuestos o sales de fórmula (I) o (I') descritos en la presente invención tienen el resto  $[-N-SO_2-CF_3]$ ; siendo el otro un arilo. Como el nitrógeno está directamente unido al grupo arilo, la carga negativa sobre el nitrógeno se deslocaliza no solo en el arilo sino también hasta el grupo aceptor de electrones.  
30 Esto disminuye la basicidad del anión y favorece la disociación del par iónico y la conductividad iónica. Esta deslocalización es también un activo para la disolución de la sal en disolventes apróticos como los de las baterías de Li.

35 Los compuestos de fórmula (I) o (I') se han preparado aproximándose, en POE, a las conductividades de LiTFSI. En las redes de POE amorfas sus conductividades son iguales o ligeramente superiores a las de LiTFSI.

A diferencia de las sales de la técnica anterior,  $\text{LiPF}_6$  y  $\text{LiClO}_4$ , los compuestos de fórmula (I) o (I') presentan una estabilidad térmica muy alta, son mucho más seguros. En cuanto a la LiTFSI, su síntesis es más fácil y se inicia a partir de  
5 productos comerciales que permiten el escalamiento industrial. Además, la mayoría de los compuestos contienen menos flúor frente a LiTFSI o  $\text{LiPF}_6$  (3 frente a 6 átomos de flúor). Adicionalmente, la familia de la nueva sal (compuesto de fórmula (I)) puede dar lugar a diversos ionómeros, debido a la gran reactividad de su resto arilo.

10

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que comúnmente entiende el experto en la materia a la que pertenece esta invención. Pueden usarse métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la  
15 práctica de la presente invención. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra "comprender" y sus variaciones no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Objetos, ventajas y características adicionales de la invención resultarán evidentes para los expertos en la materia tras el examen de la descripción o pueden aprenderse mediante la práctica de la  
20 invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### Breve descripción de los dibujos

FIG. 1: Voltametría cíclica de las sales 1a, 2a, 3a, 4a, 5a, 6a, realizada en  $\text{CH}_3\text{CN}$  +  
25 TBAP ( $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) usando soluciones 5 milimolar de las sales, a temperatura ambiente sobre platino (diám. 2 mm). La velocidad de exploración fue  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ .

FIG. 2: en la figura 2 se representan gráficamente las conductividades de las nuevas sales (1a a 6a) en dos concentraciones salinas: A) O/Li 20, B) O/Li 30 y se  
30 comparan con el electrolito de referencia POE/LiTFSI de las mismas concentraciones salinas.

FIG. 3: muestra el módulo de almacenamiento,  $E'$ , frente a temperatura para las sales 1a-6a incluidas en el POE, en comparación con POE/LiTFSI.

35

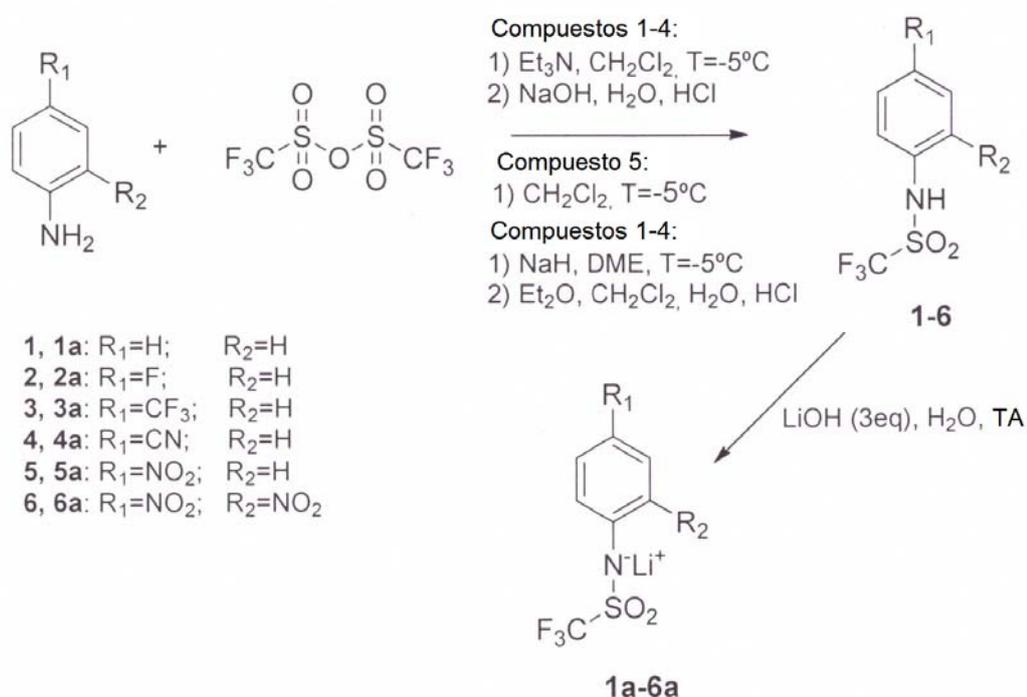
FIG. 4: muestra las conductividades que se han medido desde 20 hasta 90 °C para

los electrolitos poliméricos 1a a 5a /NPC1000 a la concentración de sal O/Li = 20.

### Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante los ensayos llevados a cabo por los inventores, los cuales divulgan la efectividad del método de la invención.

El esquema de la síntesis general de los compuestos 1-6 y 1a-6-a se proporciona en el siguiente Esquema 1:



10

Esquema 1: resumen de la síntesis de las formas ácidas (1-6) y sales de Li correspondientes (1a-6a).

### Ejemplo 1: Protocolo de síntesis de las formas ácidas 1 a 4.

15 En un matraz, mantenido en atmósfera de argón, a -5 °C, se disolvió anilina (para obtener 1) o anilina sustituida (para obtener 2, 3, 4), en 50 ml de diclorometano CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> recién destilado a una concentración de 1 mmol/ ml. Se añadió 1,5 equivalentes molares de trietilamina Et<sub>3</sub>N y a continuación 1,3 equiv. molares de anhídrido triflico (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O. Después de agitar durante 1,5 horas a temperatura ambiente, la capa orgánica se extrajo tres veces con una solución acuosa 1M de NaOH. Las fracciones acuosas extraídas se acidificaron con una solución acuosa

20

1M de NaOH. Las fracciones acuosas extraídas se acidificaron con una solución acuosa 1M de HCl hasta alcanzar un pH=1-2. Los productos precipitados se filtraron, se lavaron con agua y se secaron a presión reducida obteniendo los compuestos **1-4** como sólidos blancos.

5

**Compuesto 1:** N-(fenil)-trifluorometanosulfonamida.

Utilizando el protocolo de síntesis descrito para 1-4, se disolvieron 4,65 g de anilina en 50 ml de diclorometano y se obtuvo un sólido. El producto se purificó por cromatografía sobre columna de gel de sílice usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como eluyente. Se obtuvieron 7,88 g de **1** (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S: 225,19 g.mol<sup>-1</sup>), esto es, con un rendimiento del 70 %.

10

Se realizaron espectroscopías de flúor, protón, RMN de <sup>13</sup>C y de infrarrojos.

Datos de RMN.

RMN de <sup>1</sup>H (400,15 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 7,37-7,19 (m, 5H, aromático); 6,92 (s; 1H, NH), RMN de <sup>13</sup>C (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 133,65 (s, C<sub>1</sub>); 126,7 (s, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>); 127,6 (s, C<sub>4</sub>); 123,6 (s, C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>), 119,6 (c, CF<sub>3</sub>, J=322,7 Hz), RMN de <sup>19</sup>F (376,52 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: -75,29 (s, 3F, CF<sub>3</sub>).

15

Datos de infrarrojos.

IR u (cm<sup>-1</sup>): 3400; 3050; 1538; 1491.

20

**Compuesto 2:** N-(4-fluorofenil)-trifluorometanosulfonamida.

Utilizando el protocolo de síntesis descrito para 1-4, se disolvieron 8,32 g de 4-fluoro-anilina en 75 ml de diclorometano y se obtuvo un sólido. Después de purificación por sublimación a 40 °C a presión reducida (10<sup>-2</sup> bar), se obtuvieron 11,9 g de **2** (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>S: 243,12 g.mol<sup>-1</sup>) es decir, con un rendimiento del 65 %.

25

Se realizaron espectroscopías de flúor, protón, RMN de <sup>13</sup>C y de infrarrojos.

Datos de RMN.

RMN de <sup>1</sup>H (400,15 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 7,28 (t, 2H, H<sub>3,5</sub>, J=8,32 Hz); 7,16 (s, 1H, NH); 7,08 (t, 2H, H<sub>2,6</sub>, J = 8,32 Hz), RMN de <sup>13</sup>C (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 161,9 (d, C<sub>4</sub>, J = 249,42 Hz); 129,2 (s, C<sub>1</sub>); 126,6 (d, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, J=8,8 Hz); 119,5 (c, CF<sub>3</sub>, J=322,8 Hz); 116,4 (d, 2C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub> J=23,5 Hz) RMN de <sup>19</sup>F (376,52 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 75,24 (s, 3F, CF<sub>3</sub>); -112,98 (s, 1F, R<sub>2</sub>).

30

Datos de infrarrojos.

IR u (cm<sup>-1</sup>): 3400; 3050; 1538; 1491.

35

**Compuesto 3:** N-(4-trifluorometanofenil)-trifluorometanosulfonamida. **3**

Utilizando el protocolo de síntesis descrito para 1-4, se disolvieron 8,05 g de 4-trifluorometil-anilina en 50 ml de diclorometano y se obtuvo un sólido. El sólido se purificó por sublimación at 40 °C a presión reducida ( $10^{-2}$  bar) dando 12,3 g de **3** ( $C_7H_5F_6NO_2S$ : 293,19 g), es decir, un rendimiento del 84 %.

5 Se realizaron espectroscopías de flúor, protón, RMN de  $^{13}C$  y de infrarrojos.

Datos de RMN.

RMN de  $^1H$  (400,15 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 7,68 (d, 2H,  $H_{3,5}$ ,  $J_{3-2} = 8,3$  Hz); 7,41 (d, 2H,  $H_{2,6}$ ,  $J_{2-3} = 8,3$  Hz); 7,26 (s, 1H, NH), RMN de  $^{13}C$  (100,62 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 137,0 ( $C_1$ ); 129,3 (c,  $CF_3$ ,  $J=33,7$  Hz); 127,0 (s,  $C_3$ ,  $C_5$ ); 123,5 (c,  $C_4$ ,  $J=271,4$  Hz); 122,2 (s,  $C_2$ ,  $C_6$ ); 119,6 (c,  $CF_3$ ,  $J=322,7$  Hz), RMN de  $^{19}F$  (376,52 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: -62,72 (s, 3F;  $CF_3$ ); -75,52 (s, 3F,  $R_2$ ).

Datos de infrarrojos.

IR u ( $cm^{-1}$ ): 3400; 3050; 1538; 1491.

15 **Compuesto 4:** N-(4-cianofenil)-trifluorometanosulfonamida. ( $C_8H_5F_3N_2O_2S$ : 250,2  $g \cdot mol^{-1}$ ).

Utilizando el protocolo de síntesis descrito para 1-4, se disolvieron 5,9 g de 4-ciano-anilina en 50 ml de diclorometano y se obtuvo un sólido. Después de la síntesis, se obtuvieron 10,63 g de un sólido de alta pureza, **4**, que no requirió posterior purificación, es decir, con un rendimiento del 85 %. Se realizaron espectroscopías de flúor, protón, RMN de  $^{13}C$  y de infrarrojos.

20 RMN de  $^1H$  (400,15 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 7,77 (s, 1H, NH); 7,70 (d, 2H,  $H_{3,5}$ ,  $J_{3-2} = 8,7$  Hz); 7,40 (d, 2H,  $H_{2,6}$ ,  $J_{2-3} = 8,7$  Hz), RMN de  $^{13}C$  (100,62 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 143,6 (s,  $C_1$ ); 131,7 (s,  $C_3, C_5$ ); 122,9 (s,  $C_2, C_6$ ); 121,9 (c,  $CF_3$ ,  $J=321,5$  Hz); 119,6 (s,  $C_4$ ); 101,5 (s, CN), RMN de  $^{19}F$  (376,52 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: -75,67 (s, 3F,  $CF_3$ ).

Datos de infrarrojos.

IR u ( $cm^{-1}$ ): 3400; 3050; 2238; 1491.

30 **Síntesis de la forma ácida 5:** N-(4-nitrofenil)-trifluorometanosulfonamida. ( $C_7H_5F_3N_2O_4S$ : 270,19  $g \cdot mol^{-1}$ ).

Se disolvió 4-nitroanilina (2 g, 14,5 mmol) en 20 ml de  $CH_2Cl_2$  recién destilado. La temperatura de reacción se mantuvo entre -5 y 0 °C durante la adición de 1,8 equiv. 35 molar de anhídrido trifílico (4,38 ml; 26,1 mmol), a continuación la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1,5 horas. Durante la reacción se

formó un precipitado y el producto deseado fue soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solución se filtró y el precipitado se lavó 3 veces con 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Las fracciones de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se recogieron y se evaporaron a presión reducida. Cuando el producto obtenido era oleoso, este contenía un cierto porcentaje de ácido tríflico. Este se eliminó por adición de  $\text{NEt}_3$  (1,2 equiv. molar con respecto a la cantidad de ácido restante) seguido por filtración; el disolvente y el exceso de  $\text{NEt}_3$  se evaporan a presión reducida. El producto resultante, un sólido amarillo, se obtuvo con un rendimiento del 60 %.

Se realizaron espectroscopías de flúor, protón, RMN de  $^{13}\text{C}$  y de infrarrojos.

10 Datos de RMN.

RMN de  $^1\text{H}$  (400,15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 8,27 (d, 2H,  $\text{H}_{3,5}$ ,  $J_{2-3} = 8,8$  Hz); 7,8 (s, 1H,  $\text{NH}$ ); 7,44 (d, 2H,  $\text{H}_{2,6}$ ,  $J_{3-2} = 8,8$  Hz), RMN de  $^{13}\text{C}$  (100,62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 145,5 (s,  $\text{C}_1$ ); 140,2 (s,  $\text{C}_4$ ); 125,5 (s,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_5$ ); 121,2 (s,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_6$ ); 119,5 (c,  $\text{CF}_3$ ,  $J = 322,8$  Hz), RMN de  $^{19}\text{F}$  (376,52 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: -75,62 (s, 3F,  $\text{CF}_3$ ).

15 Datos de infrarrojos.

IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400; 3050; 1538; 1491; 1355.

**Síntesis de la forma ácida 6:** N-(2,4-dinitrofenil)-trifluorometanosulfonamida. ( $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ : 315,18  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

20

Se añadieron 2 equiv. molares de NaH (1,1 g; 45,84 mmol) en 15 ml de dimetoxietano (DME). A continuación se añadió 1 equiv. molar de 2,4-dinitroanilina (4 g, 21,84 mmol) previamente disuelto en DME. Después de agitar durante 2 horas, se añadió lentamente 1,3 equiv. molar de anhídrido tríflico (4,7 ml, 27,94 mmoles) al medio de reacción. Después de 2 horas, la solución se filtró para eliminar el exceso de NaH y el filtrado se evaporó a presión reducida. Se añadió  $\text{Et}_2\text{O}$  a la vez que se eliminaba el triflato sódico insoluble. Después de la filtración, el producto precipitó por adición de un exceso de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Después de la filtración, el producto se disolvió en agua y se añadió HCl hasta obtener un pH 2-3, a continuación el producto se extrajo dos veces con  $\text{CHCl}_3$ . Las capas orgánicas se combinaron, se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a continuación se filtraron y se recuperó **6** como un sólido amarillo con un rendimiento del 50-55 %.

30

Se realizaron espectroscopías de flúor, protón, RMN de  $^{13}\text{C}$  y de infrarrojos.

35

Datos de RMN.

RMN de  $^1\text{H}$  (400,15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 10,5 (s, 1H,  $\text{NH}$ ); 9,18 (s, 1H,  $\text{H}_3$ );

8,56 (d, 1H, H<sub>5</sub>, J<sub>5-6</sub> = 9,3 Hz); 8,13 (d, 1H, H<sub>6</sub>, J<sub>6-5</sub> = 9,3 Hz), RMN de <sup>13</sup>C (100,62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 143,7 (s, C<sub>1</sub>); 136,5 (s, C<sub>4</sub>; C<sub>2</sub>); 130,2 (s, C<sub>5</sub>); 122,2 (s, C<sub>3</sub>); 121,3 (s, C<sub>6</sub>); 119,3 (c, CF<sub>3</sub>, J=322,8 Hz), RMN de <sup>19</sup>F (376,52 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: -75,74 (s, 3F, CF<sub>3</sub>).

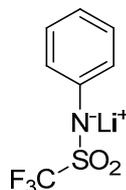
5 Datos de infrarrojos.

IR u (cm<sup>-1</sup>): 3400; 3050; 1538; 1491; 1355.

### Ejemplo 2: Protocolo de síntesis de las formas de sal 1a-6a.

Se usó el mismo procedimiento para todas las sales. Se disolvió 1 equiv. molar de sulfonamida en THF (5 ml/g de sulfonamida) y se añadieron 3 equiv. molares de LiOH. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La solución se filtró para eliminar el exceso de LiOH y el THF se evaporó a presión reducida. El sólido se lavó adicionalmente con CHCl<sub>3</sub> y se filtró. Las sales obtenidas se secaron y se almacenaron a vacío a 100 °C durante 24h.

15 **Fenil((trifluorometil)sulfonyl)amida de litio (1a)**



N-(fenil)-trifluorometanosulfonamida de litio. C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>LiNO<sub>2</sub>S: 231,1 g.mol<sup>-1</sup>.

20 Se obtuvo con un rendimiento del 99 %.

Se realizaron espectroscopías de flúor, protón, RMN de <sup>13</sup>C y de infrarrojos.

RMN de <sup>1</sup>H (400,15 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ/ppm: 7,07-7,0 (m, 4H, H<sub>2,6</sub>, H<sub>3,5</sub>); 6,78-6,72 (m, 1H, H<sub>4</sub>), RMN de <sup>13</sup>C (100,62 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ/ppm: 149,1 (1C, C<sub>1</sub>); 129,6 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>); 125,6 (C<sub>4</sub>); 124,3 (C<sub>5</sub>); 112,9 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>), 123,9 (c, 1C, CF<sub>3</sub>, J = 326,6 Hz), RMN de <sup>19</sup>F (376,52 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ/ppm: -76,76 (s, 3F, CF<sub>3</sub>).

25

Datos de infrarrojos.

IR u (cm<sup>-1</sup>): 3050; 1538; 1491.

### (4-Fluorofenil)((trifluorometil)sulfonyl)amida de litio (2a)

30 N-(4-fluorofenil)-trifluorometanosulfonamida. C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>F<sub>4</sub>LiNO<sub>2</sub>S: 249,11 g.mol<sup>-1</sup>.

Se obtuvo con un rendimiento del 98 %.

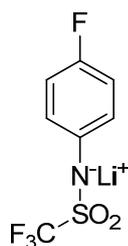
Se realizaron espectroscopías de flúor, protón, RMN de <sup>13</sup>C y de infrarrojos.

Datos de RMN.

- RMN de  $^1\text{H}$  (400,15 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ /ppm: 7,0 (t, 2H,  $\text{H}_{3,5}$ ;  $J = 8,5$  Hz); 6,83 (t, 2H,  $\text{H}_{2,6}$ ,  $J = 8,5$  Hz), RMN de  $^{13}\text{C}$  (100,62 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ /ppm: 159,5 (d,  $\text{C}_4$ ,  $J = 236,2$  Hz); 145,2 (s,  $\text{C}_1$ ); 126,7 (d,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_5$ ,  $J = 7,3$  Hz); 124,2 (c,  $\text{CF}_3$ ,  $J = 328,6$  Hz.); 115,8 (d,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_6$ ,  $J = 22,0$  Hz), RMN de  $^{19}\text{F}$  (376,52 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ /ppm: -76,67 (s, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -125,9 (s, 1F,  $\text{R}_2$ ).

Datos de infrarrojos.

IR u ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3050; 1538; 1491.



10 **(4-(Trifluorometil)fenil)((trifluorometil)sulfonil)amida de litio (3a)**

N-(4-trifluorometanofenil)-trifluorometanosulfonamida.  $\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_6\text{LiNO}_2\text{S}$ : 299,12  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

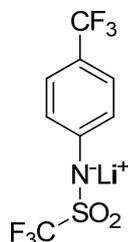
Se obtuvo con un rendimiento del 98 %.

Se realizaron espectroscopías de flúor, protón, RMN de  $^{13}\text{C}$  y de infrarrojos.

- 15 RMN de  $^1\text{H}$  (400,15 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ /ppm: 7,36 (d, 2H,  $\text{H}_{3,5}$ ,  $J_{3-2} = 8,3\text{Hz}$ ); 7,21 (d, 2H,  $\text{H}_{2,6}$ ,  $J_{2-3} = 8,3\text{Hz}$ ), RMN de  $^{13}\text{C}$  (100,62 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ /ppm: 153,0 ( $\text{C}_1$ ); 127,2 (c,  $\text{R}_2$ ,  $J=269,9$  Hz), 126,8 (s,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_5$ ); 124,7 (s,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_6$ ); 124,0 (c,  $\text{CF}_3$ ,  $J=328,6$  Hz), 122,3 (c,  $\text{C}_4$ ,  $J=32$  Hz), RMN de  $^{19}\text{F}$  (376,52 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ /ppm: -61,6 (s, 3F;  $\text{R}_2$ ); -77,36 (s, 3F,  $\text{CF}_3$ ).

20 Datos de infrarrojos.

IR u ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3050; 1538; 1491.



**(4-Cianofenil)((trifluorometil)sulfonil)amida de litio (4a)**

N-(4-cianofenil)-trifluorosulfonamida de litio.  $\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{LiN}_2\text{O}_2\text{S}$ : 256,13  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

25 Se obtuvo con un rendimiento del 97 %.

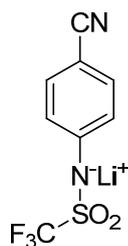
Se realizaron espectroscopías de flúor, protón, RMN de  $^{13}\text{C}$  y de infrarrojos.

Datos de RMN.

RMN de  $^1\text{H}$  (400,15 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ /ppm: 7,39 (d, 2H,  $\text{H}_{3,5}$ ,  $J_{3-2} = 8,8$

Hz); 7,18 (d, 2H,  $H_{2,6}$ ,  $J_{2-3} = 8,3$  Hz), RMN de  $^{13}\text{C}$  (100,62 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 155,4 (s,  $C_1$ ); 133,9 (s,  $C_3$ ,  $C_5$ ); 124,9 (s,  $C_2$ ,  $C_6$ ); 123,9 (c, 1C,  $\text{CE}_3$ ,  $J = 328,5$  Hz); 121,6 (s,  $C_4$ ); 103 (s, CN), RMN de  $^{19}\text{F}$  (376,52 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -77,79 (s, 3F,  $\text{CE}_3$ ).

- 5 Datos de infrarrojos.  
IR u ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3050; 2238; 1491.



10 **(4-Nitrofenil)((trifluorometil)sulfonyl)amida de litio (5a)**

N-(4-nitrofenil)-trifluorometanosulfonamida de litio.  $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3\text{LiN}_2\text{O}_4\text{S}$ : 276,12  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Se obtuvo con un rendimiento del 95 %.

Se realizaron espectroscopías de flúor, protón, RMN de  $^{13}\text{C}$  y de infrarrojos.

- 15 RMN de  $^1\text{H}$  (400,15 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 7,95 (d, 2H,  $H_{3,5}$ ,  $J_{3-2}=9,3$  Hz); 7,20 (d, 2H,  $H_{2,6}$ ,  $J_{3-2}=9,3$  Hz), RMN de  $^{13}\text{C}$  (100,62 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 158,5 ( $C_1$ ); 141,5 ( $C_4$ ); 126,0 (s,  $C_3$ ,  $C_5$ ); 123,6 (s, 2C:  $C_2$ ,  $C_6$ ); 123,8 (c, 1C,  $\text{CE}_3$ ,  $J=328,6$  Hz), RMN de  $^{19}\text{F}$  (376,52 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -77,76 (s, 3F,  $\text{CE}_3$ ).

Datos de infrarrojos.

- 20 IR u ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3050; 1538; 1491; 1355.



**(2,4-Dinitrofenil)((trifluorometil)sulfonyl)amida de litio (6a)**

- 25 N-(2,4-dinitrofenil)-trifluorometanosulfonamida de litio:  $\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_3\text{LiN}_3\text{O}_6\text{S}$ : 321,12  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

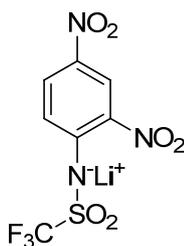
Se obtuvo con un rendimiento del 90 %.

Se realizaron espectroscopías de flúor, protón, RMN de  $^{13}\text{C}$  y de infrarrojos.

RMN de  $^1\text{H}$  (400,15 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 8,31 (s, 1H,  $H_3$ ); 8,12 (d, 1H,

H<sub>5</sub>, J<sub>5-6</sub> = 9,3 Hz); 7,82 (d, 1H, H<sub>6</sub> J<sub>6-5</sub> = 9,3 Hz), RMN de <sup>13</sup>C (100,62 MHz CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ/ppm: 151,0 (s; 1C; C<sub>1</sub>); 145,5 (s, 1C, C<sub>4</sub>); 139,2 (s, C<sub>2</sub>); 127,6 (s, C<sub>5</sub>); 124,1 (s, C<sub>3</sub>); 120,9 (s, C<sub>6</sub>) 123,3 (t, C<sub>E3</sub>, J=325,7 Hz), RMN de <sup>19</sup>F (376,52 MHz CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ/ppm: -78,54 (s, 3F, C<sub>E3</sub>).

- 5 Datos de infrarrojos.  
IR u (cm<sup>-1</sup>): 3050; 1538; 1491; 1355.



10

### Ejemplo 3: Estudio de la estabilidad oxidativa de los compuestos 1a a 6a

- Los estudios del comportamiento electroquímico de las sales se llevaron a cabo en una caja seca, en argón, disolviendo las sales en CH<sub>3</sub>CN + perclorato de tetrabutilamonio 0,1 M usando una celda de 3 electrodos convencional. Se utilizó un alambre de Pt como contra-electrodo; el electrodo de trabajo era un disco de Pt de 2 mm de diámetro. Al igual que para el electrodo de referencia, este era un alambre de Ag en CH<sub>3</sub>CN + TBAP (perclorato de tetrabutilamonio) y AgNO<sub>3</sub> 0,01 M cuyo potencial se puede referir como Li<sup>+</sup>/Li por adición de 3,588V. Los análisis se llevaron a cabo con la concentración de sal de litio 5 milimolar. Epa corresponde a los potenciales de pico anódico (véase la Figura 1 y la Tabla 1). Epa permite establecer la estabilidad electroquímica en la oxidación. Cuanto mayor sea EPA, más alta es la estabilidad en la oxidación.

- 25 **Tabla 1:** Potenciales de pico anódicos (Epa) obtenidos por voltametría cíclica en acetonitrilo.

Sal	1a	2a	3a	4a	5a	6a
Epa (V) frente a Li/ILi <sup>+</sup>	4,2	4,25	4,47	4,52	4,63	4,88

En las curvas de voltametría cíclicas (véase Figura 1) se puede observar que la estabilidad en la oxidación aumenta de acuerdo con  $1a < 2a < 3a < 4a < 5a < 6a$ . De estos Epa, se puede inferir la idoneidad de las sales frente a los cátodos comerciales (electrodos positivos).

5

Frente a cátodo de LFP (litio-ferro fosfato,  $\text{LiFePO}_4$ ), ( $E_0 \sim 3,5$  V frente a  $\text{Li/Li}^+$ ), todas las sales son estables.

10 Frente a  $\text{LiCoO}_2$  (cátodo de litio-óxido de cobalto) ( $E_0 \sim 4,15$  V frente a  $\text{Li/Li}^+$ ), las sales 3a, 4a y 6a son estables.

Frente al cátodo de LiNMC (litio-níquel-cobalto-óxido de manganeso) ( $E_0 \sim 4,5$  V frente a  $\text{Li/Li}^+$ ), las sales 5a y 6a son estables.

15 Frente al cátodo LiNMO (litio-níquel-óxido de manganeso:  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ) ( $E_0 \sim 4,85$  a  $4,9$  V frente a  $\text{Li/Li}^+$ ), la sal 6a parece estar en el límite anódico.

20 Todas las sales 1a a 6a se pueden usar con LFP positivo. Por lo tanto, de acuerdo con el cátodo seleccionado, se puede seleccionar la sal apropiada, siendo la sal más estable hasta  $4,9$  V frente a  $\text{Li/Li}^+$ .

**Ejemplo 4: Electrolitos poliméricos a base de soluciones de sales en POE poli(óxido de etileno): fabricación de películas a partir de POE comercial**

25 El POE  $300.000$  g/mol de Aldrich fue seleccionado como polímero anfitrión, debido a que pesos moleculares más altos son propensos a degradarse incluso con una agitación muy suave. Las películas a base de POE se prepararon disolviendo el POE y la sal en acetonitrilo  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $0,5$  g/10 ml). La concentración de sal se expresa en  $\text{O/Li} = X$ , en la cual O es el número de unidad de repetición de oxietileno ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ ) de un POE, independientemente de cuál sea la masa molar del POE utilizado. Li es el número de moles de sal de litio. Por lo tanto,  $\text{O/Li} = 20$  significa 1 mol de sal disuelta en 20 moles de oxietileno, es decir, 1 mol de sal en  $880$  g de POE ( $20 \times 44$  g =  $880$  g). En un procedimiento típico, para una película con  $\text{O/Li} = 20$ , se disolvieron  $0,5$  g de POE y  $0,16$  g de 5a en  $10$  ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . A  
30  
35 continuación, la solución resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente y posteriormente se coló sobre una placa de teflón. El proceso de

evaporación del disolvente se llevó a cabo en el horno durante 18 horas a 30 °C. La membrana se secó entonces a vacío a 70 °C durante 48 h y se almacenó adicionalmente en la caja de guantes con atmósfera de argón.

Las películas obtenidas son fáciles de manejar

5

### **Ejemplo 5: Estudio de la conductividad de los compuestos 1a a 6a disueltos en un polímero PEO comercial**

Las sales de litio se pueden usar tanto en baterías de polímero de litio, LPB, como en baterías de iones de litio. En las LPB, no hay disolventes líquidos inflamables; el polímero tiene una doble función de disolvente y de separador para evitar cortocircuitos por contacto directo entre los electrodos. De este modo el electrolito de polímero (sal disuelta en un polímero) debe proporcionar suficientes conductividades iónicas y no debe descender a la temperatura de funcionamiento de la batería. Otra condición es conseguir un elevado transporte de Li<sup>+</sup>: suficiente conductividad catiónica. Además, la estabilidad oxidativa de la sal debe estar de acuerdo con el cátodo seleccionado (electrodo positivo).

Las conductividades se midieron por espectroscopia de impedancia electroquímica usando un analizador de la impedancia HP 4192A en el rango de frecuencia de 5 Hz-13 MHz. La película se colocó entre dos electrodos de acero inoxidable en un aparato Swagelok. Las mediciones se realizaron con aumento y disminución sucesivos de la temperatura en el intervalo de 20-80 °C por cada 10 °C. La temperatura se equilibró durante 1 hora antes de cada medición. Los valores de conductividad se tomaron en la disminución.

En la figura 2 se representan las conductividades de las nuevas sales (1a a 6a), a dos concentraciones de sal: A) O/Li 20, B) O/Li 30 y se compararon con el electrolito de referencia POE/LiTFSI. La figura A) corresponde a la concentración de O/Li = 20, la figura B) corresponde a la concentración de O/Li = 30. El inserto en la esquina izquierda es el aumento de  $1000/T = 3$ . El logaritmo de conductividades, expresado en Siemens/cm, es decir,  $S \cdot cm^{-1}$ , se representa gráficamente frente a  $1000/T$ , T se expresa en grados Kelvin, K.

Como es habitual en el POE, las conductividades inferiores a 50 °C (3,1 en el eje de abscisas) son bajas. Se puede observar que los máximos de conductividad están muy cercanos a los de POE/LiTFSI.

Estudio del transporte iónico: determinación de los coeficientes de difusión, de los números de transferencia catiónica  $T^+$  y de las conductividades catiónicas.

- 5 El número de transferencia es la fracción de la corriente iónica total en un electrolito transportada por un ion. En el caso de un catión, como  $\text{Li}^+$ , este será el número de transferencia catiónica,  $T^+$ . La suma de los números de transferencia aniónica y catiónica,  $T^+$  y  $T^-$  respectivamente es igual a 1.
- 10 En las baterías de litio, ambos aniones (conductividad aniónica) y cationes (conductividad catiónica) contribuyen a las conductividades iónicas. La conductividad catiónica  $\sigma^+ = \sigma \cdot T^+$  es el producto de la conductividad medida,  $\sigma$ , por el número de transferencia catiónica,  $T^+$ . Es esencial tener la conductividad catiónica más alta posible, manteniendo una alta conductividad global. El número
- 15 de transferencia catiónica,  $T^+$ , se ha determinado tanto por un método electroquímico como por los coeficientes de difusión obtenidos por PFGNMR (RMN con gradiente de campo pulsado).

Método electroquímico:

- 20 Las medidas electroquímicas se basaron en el método desarrollado por Sorensen y Jacobsen [PR Sorensen, T. Jacobsen, *Electrochimica Acta*, 27, 12 (1982), 1671], obteniéndose el número de transferencia catiónica del litio a partir de un solo experimento de impedancia. De acuerdo con este método se usaron células de ensayo de litio simétricas: litio/electrolito de polímero sólido/litio para los
- 25 experimentos electroquímicos. Las células se prepararon en una caja seca en atmósfera de argón a fin de evitar degradaciones de lámina de metal litio y la presencia de humedad en el electrolito. Ambos electrodos (ánodo y cátodo) estaban hechos de láminas de litio delgadas que tienen un espesor de aproximadamente 65  $\mu\text{m}$ , mientras que como aislante se utilizó una capa de polipropileno.

30

Coefficientes de difusión por PFGNMR:

- También se utilizó la RMN por gradiente de campo pulsado para obtener los coeficientes de difusión. La magnitud varió entre 0 y 55  $\text{g cm}^{-1}$ ; el tiempo de difusión  $\Delta$  entre dos impulsos se fijó en 500 ms y la duración del gradiente pulsado  $\delta$  se
- 35 ajustó entre 3 y 22 ms, dependiendo de los coeficientes de difusión iónica. Esto permitió la observación de la atenuación de la amplitud de eco de espín en un

intervalo de al menos 2 decimales, lo que representa un buena precisión ( $\leq 5\%$ ) de los coeficientes de auto-difusión. Estos se determinaron a partir de la relación  $\ln(I/I_0) = \gamma^2 D g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$  donde  $g$  es la magnitud de ambos pulsos de gradiente,  $\gamma$  es la relación giromagnética del núcleo bajo estudio e  $I$  e  $I_0$  son el área de la señal obtenida con o sin pulsos de gradiente, respectivamente. Las mediciones se llevaron a cabo a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Los números de transferencia catiónica,  $T^+$ , se obtuvieron a partir de la ecuación

$$T^+ = \frac{D^+}{D^+ + D^-}$$

siendo  $D^+$  y  $D^-$  los coeficientes de auto-difusión del catión y el anión, respectivamente. De hecho,  $D^-$  se obtiene por RMN de  $^{19}\text{F}$ , ya que el anión contiene átomos de flúor y  $D^+$  se obtiene por RMN de  $^7\text{Li}$ .

**Ejemplo 6: Coeficiente de difusión de los aniones y  $\text{Li}^+$  y  $T^+$  por RMN con gradiente de campo pulsado (PFGNMR)**

Los coeficientes de auto-difusión del anión fluorado ( $D^-$ ) y del  $\text{Li}^+$  ( $D^+$ ) de las sales nuevas, medido a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  mediante RMN multinuclear con gradiente de campo pulsado se recogen en la Tabla 2. En la Tabla 2 se puede observar que cualesquiera que sean los aniones, sus coeficientes de difusión son significativamente más bajos que los de los iones TFSI. Con respecto al  $\text{Li}^+$ , los coeficientes de difusión aproximadamente varían entre 2 y 3,4.  $10^{-12}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  dependiendo tanto de la naturaleza como de la sal como de la concentración de electrolito. La movilidad de los aniones y los cationes aumentan con la dilución de la sal. Esto es atribuible al movimiento segmental de la cadena del polímero que disminuye con la concentración de sal.

**Tabla 2:** Coeficientes de difusión ( $10^{12}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) determinados por RMN-GCP a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  para los electrolitos de POE, a concentraciones de sal: O/Li = 20 y O/Li=30.

	LiTF SI	1a		2a		3a		4a		5a		6a	
O/ Li	30	20	30	20	30	20	30	20	30	20	30	20	30

D <sup>-</sup>	17,6	7,9	10, 2	7,3 2	9,9	7,0 5	10, 5	6,6 3	10, 5	7,9	11, 6	7	11
D <sup>+</sup>	3,24	3,2 4	3,3 3	2,9	3,9	2,5 2	3,4 3	2,0 5	3,2 5	2,0 4	2,9	3,1 8	3,2
T <sup>+</sup>	0,15 5	0,2 9	0,2 5	0,2 8	0,2 8	0,2 6	0,2 5	0,2 4	0,2 4	0,2 1	0,2	0,3 1	0,2 3

En esta tabla, se puede observar a partir del T<sup>+</sup> obtenido por PFGNMR, que la totalidad de los T<sup>+</sup> son significativamente más altas para los electrolitos de POE a base de las nuevas sales, que la obtenida para el electrolito de POE de referencia es decir, POE/LiTFSI. Por lo tanto, las concentraciones de gradiente de sal, que son perjudiciales para el rendimiento de batería, deben disminuirse con las nuevas sales en comparación con LiTFSI. A excepción de 6a, T<sup>+</sup> apenas depende de la concentración de sal. El mayor valor de T<sup>+</sup> de las nuevas sales, en comparación con LiTFSI, es un activo indiscutible con respecto a la formación de concentraciones de gradiente de sal durante el funcionamiento de la batería.

#### Ejemplo 7: Determinación de T<sup>+</sup> por Sorensen y Jacobsen.

En la tabla 3 se recogen los números de transferencia catiónica medidos por el método de Sorensen y las conductividades catiónicas medidas por PFGNMR. El método Sorensen y Jacobsen utiliza un único experimento de impedancia realizado en una celda electroquímica simétrica y puede ser descrito como sigue:

La célula simétrica es Li/electrolito/Li donde Li representa un electrodo de metal de litio. El electrolito es una solución de sal de litio en un polímero es decir, POE. Los electrodos de metal de litio actúan como electrodos de bloqueo frente a los aniones (sin reacción electroquímica) y como electrodos no bloqueantes contra el catión de litio, Li<sup>+</sup>. A partir de los espectros de impedancia a baja frecuencia, se determina una impedancia de difusión, W<sub>d</sub>. A partir de la siguiente ecuación el número de transferencia catiónica, T<sup>+</sup>. Es igual a:

$$T^+ = \frac{1}{\left(\frac{W_d}{R_b}\right) + 1}$$

donde W<sub>d</sub> es la impedancia medida de la difusión y R<sub>b</sub> es la resistencia del electrolito.

Ambos conductividades y conductividades catiónicas se expresan en miliSiemens/cm, es decir, mS/cm. El método electroquímico confirma los datos de PFGNMR: el  $T^+$  de las sales 1a a 6a es mayor que la  $T^+$  de LiTFSI. El mayor beneficio de  $T^+$  no conduce a conductividades catiónicas inferiores, ya que estas  
5 están muy cercanas a las de LiTFSI. Ç

**Tabla 3:** Reúne los números de transferencia catiónica  $T^+$  medidos, a 70 °C, tanto por un método electroquímico (Sorensen) como por el método PFGNMR. A partir de estos valores  $T^+$  se han calculado las conductividades catiónicas  $\sigma^+ = \sigma \cdot T^+$ , a 70 °C,  
10 a partir de la conductividad medida  $\sigma$  a la misma temperatura.

		LiTFSI	1a	2a	3a	4a	5a	6a
$\sigma$ a 70°C		0,63	0,27	0,31	0,31	0,38	0,48	0,42
<b>Método de Sorensen</b>	$T^+$	0,17	0,4	0,35	0,27	0,23	0,20	0,18
	$\sigma \cdot T^+$	0,107	0,108	0,108	0,084	0,087	0,096	0,076
<b>Método de PFGNMR</b>	$T^+$	0,155	0,25	0,28	0,25	0,24	0,20	0,23
	$\sigma \cdot T^+$	0,098	0,068	0,087	0,078	0,091	0,096	0,097

El método electroquímico y los datos de PFGNMR concuerdan, es decir, el  $T^+$  de  
15 las sales 1a a 6a son más altos que el  $T^+$  de LiTFSI. Las conductividades catiónicas de 4a, 5a, 6a disueltas en POE son, a 70 °C, cercanas a las de POE/LiTFSI y son superiores a 90 °C.

**Ejemplo 8: Estudio de la resistencia mecánica de los compuestos 1a a 6a  
20 disueltos en un polímero de POE comercial: Comparación con POE / LiTFSI**

El análisis mecánico dinámico (DMA) está bien adaptado a los materiales viscoelásticos como electrolitos de polímero. El alargamiento y la torsión son dos modos de deformación. En este caso hemos probado los materiales en tensión. Las  
25 propiedades termo-mecánicas de las diferentes membranas se determinaron usando un TA Instruments DMA2980. La configuración mide el módulo de elasticidad a la tracción complejo  $E^*$ , es decir, el componente del módulo de almacenamiento  $E'$ . El módulo de almacenamiento es la medida de la respuesta elástica de un material pero difiere de módulo de Young. Cuanto mayor sea  $E'$ ,  
30 mayor será la resistencia mecánica del material. Las mediciones se realizaron en

- condiciones isócronas a la frecuencia de 1 Hz. La magnitud de la tensión se fija en 0,05 % de la longitud de la muestra y 150 % del recorrido de la fuerza. La temperatura se varió en el intervalo de temperatura de -100 °C a + 100° C a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min (ver figura 3). El ensayo de DMA permite,
- 5 de manera indirecta, evaluar las interacciones entre la sal y el polímero anfitrión. La Figura 3 muestra la dependencia de los módulos de almacenamiento de la temperatura de los electrolitos POE/Li sulfonamida y POE/LiTFSI en O/Li = 30. Los módulos de almacenamiento,  $E'$ , se normalizaron a 3,8 GPa para todas las muestras (a -100 °C). Todos los gráficos presentan dos disminuciones de  $E'$ . La
- 10 primera de ellas, de 3,8 GPa a 200 - 300 MPa, se produce entre -28 °C y -3,5 °C de acuerdo con la sal de litio, corresponde a la temperatura de relajación  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ), asociada a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de las muestras. La segunda disminución de  $E'$ , asociada con la fusión de las fases cristalinas se produce más allá de 40 °C. Como se muestra en la figura 3, PEO/LiTFSI desciende lentamente
- 15 desde aproximadamente 65 °C, mientras que los compuestos 1a a 6a (en PEO) no descienden hasta al menos, 100 °C. Esto apoya la suposición de la existencia de puentes físicos intercatenarios procedentes de la sal, es decir, entrecruzamientos transitorios.
- 20 Los electrolitos POE/2a y POE/3a proporcionaban el valor de módulo de almacenamiento más alto en la meseta gomosa.  $E'$  osciló entre 1 y 0,5 MPa cuando la temperatura aumentaba de 55 °C a 100 °C. Debido al mayor  $E'$  de los electrolitos de POE/1a a 6a en comparación con POE/LiTFSI (que desciende lentamente), se pueden preparar películas más delgadas a partir de las nuevas sales, aumentando
- 25 la conductancia iónica y disminuyendo la caída óhmica en el electrolito. Además, el adelgazamiento de las películas de electrolito disminuye el coste.

A partir de las caracterizaciones de DMA, parece que el conjunto de POE basado en las nuevas sales presenta un  $E'$  mucho mayor que el de POE-LiTFSI, el cual

30 comienza a disminuir lentamente desde aproximadamente 50 °C. Por lo tanto los nuevos electrolitos de POE pueden conformarse en películas más delgadas que en el caso de POE/LiTFSI, disminuyendo tanto el costo como la resistencia interna de la batería.

### 35 **Ejemplo 9: Estudio de la estabilidad térmica de los compuestos 1a a 6<sup>a</sup>**

La estabilidad térmica de las sales 1a a 6a se determinó por TGA (en N<sub>2</sub>).

El análisis termogravimétrico (TGA) permite, a través de las pérdidas de peso, la caracterización de la inestabilidad térmica. El TGA se realiza en un modo de escaneo desde la temperatura ambiente. En el caso de los polímeros, el tiempo  
 5 entre el inicio de la degradación y la caracterización de la pérdida de peso puede exceder varias decenas de grados, ya que los fragmentos de cadena formados durante la degradación son primero no volátiles. Este no es el caso de las moléculas pequeñas como las nuevas sales. Las mediciones termogravimétricas se llevaron a cabo con un analizador térmico TGA/SDTA Mettler-Toledo STARe,  
 10 versión de software 12.10. Para este fin, se colocaron aproximadamente 10 mg de muestra en un crisol de aluminio de DSC en una caja de guantes, bajo atmósfera de argón. A continuación, las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 500 °C a 10 °C/min bajo un flujo de nitrógeno. La Tabla 4 recoge las temperaturas de degradación tomadas en el inicio de la pérdida de peso.

15

El TGA, realizado en atmósfera de nitrógeno, demostró que la totalidad de las nuevas sales de litio tienen una alta estabilidad térmica, comenzando la aparición de la pérdida de peso a partir de 300 ± 20 °C. A pesar de que la degradación debería ocurrir a una temperatura inferior en el aire, esta estabilidad térmica es más  
 20 que suficiente para su aplicación en baterías de litio. Por otra parte, el contenido de oxígeno en las baterías es significativamente menor que en el aire, por lo que las estabilidades térmicas medidas son representativas de la estabilidad de las sales en el entorno de la batería.

25 **Tabla 4:** Determinación de la aparición de la degradación térmica, T<sub>d</sub>, por análisis termogravimétrico (TGA).

	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>6a</b>
T <sub>d</sub> (°C)	287	284	332	291	305	291

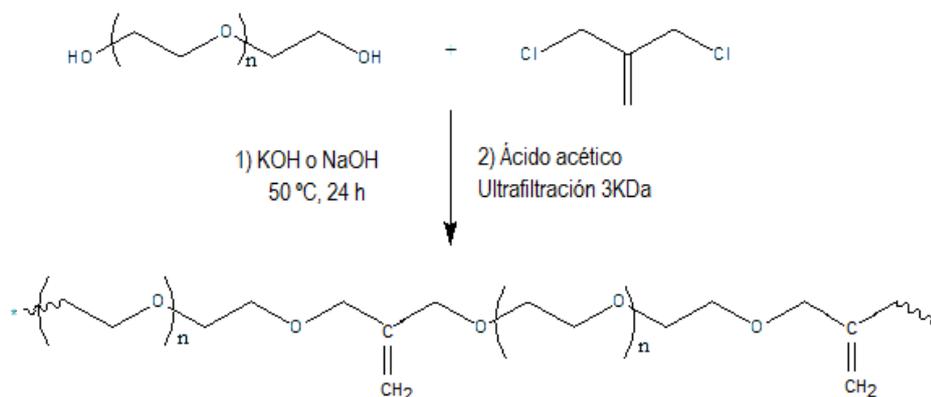
30 En comparación con el LiPF<sub>6</sub> habitual utilizado en las baterías de iones de litio, que se degrada desde 55 °C hasta 60 °C dando lugar a subproductos peligrosos, las nuevas sales 1a a 6a son mucho más estables. También tienen, excepto 3a, menos flúor que LiTFSI y LiPF<sub>6</sub> (3 átomos de F frente a 6 átomos de F).

#### **Ejemplo 10: Electrolitos de polímeros basados en redes de polímero amorfo**

## 10.1. Síntesis del pre-polímero PC1000

## Esquema 2: Síntesis del pre-polímero PC1000

5



El prepolímero PC1000 se prepara por policondensación de acuerdo con un trabajo previo (F, Alloin, J.Y. Sanchez, M. Armand, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1915) pero con diferente protocolo de purificación. La policondensación se llevó a cabo haciendo reaccionar, en condiciones estequiométricas, un producto insaturado dihaluro 3-cloro-2-clorometil-1-propeno (CCMP) y un polietilenglicol de peso molecular medio 1000 g/mol (PEG-1000) en presencia de un exceso de KOH o NaOH. La reacción se lleva a cabo a granel (sin disolventes añadidos) a temperaturas cercanas a 50 °C. Después de 2 días, se añadió una solución acuosa de ácido acético para alcanzar un pH entre 6 y 7,5 y la solución neutralizada se purifica por ultrafiltración (umbral: 3000 g/mol) para eliminar los subproductos: CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>K y KCl (uso de KOH) o CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na y NaCl (uso de NaOH). En un procedimiento típico, se introducen 30 g de PEG-1000 (0,03 moles) y 7,2 g (0,18 moles) de NaOH en polvo en un matraz equipado con un agitador mecánico. La mezcla se calienta a 65 °C durante 3 horas. La temperatura se reduce a continuación hasta 50 °C y se añaden 0,03 moles de CCMP, es decir, 3,47 ml usando una jeringa. Después de 2 días, se añaden ~ 200 ml de solución acuosa de ácido acético (0,6 mol/l). Se midió un pH de 6,8. La ultrafiltración es seguida por conductimetría hasta llegar a la conductividad del agua desionizada, es decir, 10 μS/cm. La solución purificada se liofiliza a continuación hasta obtener un polvo blanco. (En otra alternativa, la solución acuosa del polímero se puede utilizar para

*llevar a cabo la fundición de la película de electrolito polimérico*). Se recuperan 25 g de policondensado, lo que representa un rendimiento global cerca del 80 %. La RMN de  $^1\text{H}$  muestra 3 tipos de protones: en 5,4 ppm para  $\text{CH}_2=\text{C}-$ , en 4,23 ppm para  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$  y en 3,84 ppm para la repetición de monómero  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})-$ .

5

El siguiente gráfico representa los cromatogramas de SEC (cromatografía de exclusión por tamaño), realizados con 1 detector del IR (índice de refracción) y 2 detectores del IR y MALLS (dispersión de luz láser de múltiple ángulo): para calcular la distribución de peso molecular (MWD) con un solo detector, RI, es indispensable una calibración con patrones de poliestireno (PS): en ese caso MWD se expresa en equivalentes de PS. Con SEC-MALLS no es necesario realizar ninguna cualquier calibración y proporciona la verdadera MWD.

10

MWD se calcula a partir de SEC y SEC-MALLS. La siguiente tabla 5 recoge los datos calculados por ambas técnicas.

15

**Tabla 5:** Distribución del peso molecular (MWD) determinada por SEC calibrado por patrones de poliestireno y por SEC-MALLS (sin calibración).  $M_w$  y  $M_n$  son los pesos moleculares promedio en peso y en número, respectivamente.  $I = M_w/M_n$  es el índice de polidispersidad.

20

	MWD por SEC-MALLS (g/mol)			MWD en equivalentes de PS (g/mol)		
	$M_n$	$M_w$	$I_p$	$M_n$	$M_w$	$I_p$
PC1000	56.750	116.400	2	82.370	187.600	2.2

La policondensación introduce un defecto, es decir, el resto isobutenilo que interrumpe la regularidad en comparación con el POE lineal. Por lo tanto, el POE tiene un punto de fusión  $T_m$  (fusión de la fase cristalina) de  $65\text{ }^\circ\text{C}$  y un contenido de cristalinidad (% de la fase cristalina)  $\chi$ , próxima al 70 % cuando PC1000 tiene  $T_m$  y  $\chi$  de  $34\text{ }^\circ\text{C}$  y 33 %, respectivamente. La  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) del PC1000 fue de  $-56\text{ }^\circ\text{C}$ . La reticulación por radicales libres de PC1000 conduce a NPC1000, lo que todavía aumenta más la irregularidad que conduce a  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $\chi$  de  $-52\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $27\text{ }^\circ\text{C}$  y 27 %, respectivamente: hay que recalcar que la reticulación es muy eficiente y conduce a 97,5 % de material insoluble.

25

30

Los pesos moleculares de PC1000 son suficientemente altos para permitir una buena formación de película antes de la reticulación UV.

### 10.2 Electrolitos de NPC1000: fabricación de la película

- 5 Las nuevas sales se han caracterizado en los electrolitos de polímero fabricados con NPC1000. El procesamiento de la película se ha llevado a cabo de acuerdo el siguiente esquema general. Las sales y PC1000 se disolvieron en un disolvente común, acetonitrilo y se añadió el fotoiniciador IRGACURE® 2959 de CIBA. La sal y el prepolímero PC1000 fueron pesados hasta alcanzar las concentraciones de las
- 10 sales objetivo. Después de la colada de las soluciones de acetonitrilo, el disolvente se evaporó y la película se reticuló.

### 10.3 Caracterización por DSC de electrolitos de polímero fabricados con NPC1000 y sales de litio (1a a 5a).

15

**Tabla 6:** T<sub>g</sub> y T<sub>m</sub> son la temperatura de transición vítrea de la fase amorfa y la temperatura de fusión de la fase cristalina, respectivamente. ΔH es la entalpía de fusión de la fase cristalina. X, el contenido de cristalinidad, se obtiene por la relación entre la entalpía medida y la entalpía de fusión de un polímero cristalino 100 %. Se

20 obtuvieron todos los datos de DSC para las sales (1a-5a) disueltas en NPC1000 s la concentración de O/Li = 20

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH(J.g <sup>-1</sup> )	χ(%)
<b>NPC1000/LiTFSI</b>	-43	12	35	19
<b>NPC1000/1a</b>	-39	24	49	25
<b>NPC1000/2a</b>	-38	26	54	28
<b>NPC1000/3a</b>	-38	22	46	24
<b>NPC1000/4a</b>	-34	24	50	26
<b>NPC1000/5a</b>	-38	24	50	26
<b>NPC1000 sin sal</b>	-52	27	54	28

- Como se puede ver en la tabla 6, todos los electrolitos de polímero se vuelven
- 25 amorfos a partir de T ≥ 26 °C. La cristalinidad ligeramente más alta de los electrolitos 1a a 5a/NPC1000 en comparación con LiTFSI impide obtener la T<sub>g</sub> de los electrolitos de polímero completamente amorfos (temple ineficiente) que representa por sí solo la movilidad segmental en T > T<sub>m</sub>.

Las conductividades se han medido desde 20 hasta 90 °C para los electrolitos de polímero 1a a 5a/NPC1000 en la concentración de O/Li = 20 (véase la figura 4).

- 5 Contrariamente a los electrolitos a base de POE, pueden obtenerse buenas conductividades desde la temperatura ambiente (~ 25 °C) para el conjunto de los electrolitos de polímero NPC1000. Hay que destacar también que, contrariamente a los electrolitos de POE, 5a, 4a y 3a dieron conductividades más altas en NPC1000 que LiTFSI.
- 10

**Ejemplo 11: Determinación de  $T^+$  a partir de los coeficientes de difusión de los aniones,  $D^-$ , y catión,  $D^+$ , medido por PFGNMR a 90 °C**

- Tabla 7:** Coeficientes de difusión ( $10^{12} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) determinados por PFG-NMR a 90 °C para los electrolitos NPC1000, a concentraciones de sal (1a-5a): O/Li = 20 y O/Li=30.
- 15

<b>Electrolitos de polímero NPC1000</b>	O/Li	$D^-(\text{m}^2/\text{s}) \cdot 10^{-12}$	$D^+(\text{cm}^2/\text{s}) \cdot 10^{-12}$	$T^+ = D^+ / (D^+ + D^-)$
<b>NPC1000/1a</b>	20	7	3,1	0,307
	30	8,7	3,72	0,3
<b>NPC1000/2a</b>	20	10,9	4,8	0,306
	30	7,5	3,58	0,32
<b>NPC1000/3a</b>	20	7,1	3,2	0,31
	30	9,06	3,4	0,27
<b>NPC1000/4a</b>	20	7,2	2,6	0,265
	30	10,7	3,67	0,255
<b>NPC1000/5a</b>	20	--	--	
	30	12	3,25	0,213

- Con respecto a la Tabla 2, que refleja el análisis de PFGNMR de los electrolitos POE, la Tabla 7 muestra que se obtienen  $T^+$  más altos disolviendo las sales en NPC1000 (electrolitos de polímero NPC1000) que en el POE comercial (electrolitos de polímero de POE).
- 20

Por lo tanto, cuando se disuelve en una red de NPC1000 todas las sales conducen a un  $T^+$  mayor que en el POE.

**Ejemplo 12: Comparación de conductividades catiónicas a 70 °C en NPC1000.**

5

A partir del  $T^+$  (Tabla 7) y los datos de conductividad (a 90 °C) representados anteriormente, se determinó a la concentración de sal  $O/Li = 20$  que las conductividades catiónicas disminuyen de acuerdo con:  $5a > 4a > 3a > 2a \sim LiTFSI > 1a$ .

10

Las altas conductividades obtenidas en POE y NPC1000 significan una buena afinidad entre las nuevas sales y disolventes apróticos (macromoleculares) como los líquidos de las baterías de iones de litio.

**15 Ejemplo 13: Medición de las masas molares de sales 1a a 6a y comparación con sales conocidas**

Un parámetro que no afecta a las baterías de polímero de litio (LPB), pero sí a las baterías de iones de litio, es la masa molar de las sales. Las sales tienen que estar disueltas a concentraciones que oscilan entre 0,5 y 1,2 moles/litro y, en general cerca de 1 mol/litro. Por lo tanto, la disolución de sal es más fácil cuando la masa molar de la sal no es demasiado alta. Entonces, para una concentración dada, el contenido de disolvente del electrolito disminuye cuando aumenta la masa molar de la sal y aumenta la viscosidad de los electrolitos. La conductividad de un electrolito líquido es proporcional a la movilidad de los aniones y cationes. Cuanto mayor sea la viscosidad, menor es la movilidad de los iones y, por lo tanto, menor será la conductividad.

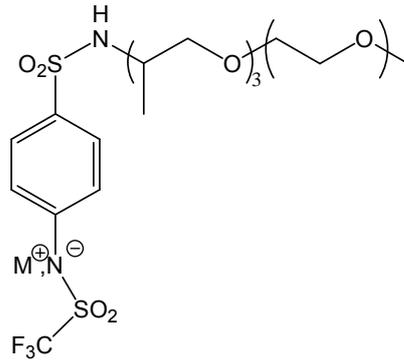
La masa molar de las sales (1a a 6a), determinada a partir de las caracterizaciones de RMN y de infrarrojos, se comparó con las de LiTFSI y de alternativas.

**Tabla 9:** Comparación entre la masa molar de las sales 1a-6a y las de LiTFSI y sus alternativas.

Nombre de la sal	Fórmula	Acrónimo conocido	Masa molar g/mol
Bis(trifluorometanosulfonil) imida de litio	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$	LiTFSI	287
Bis(perfluoroetanosulfonil) imida de litio	$(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$	LiBETI	387
Tris(trifluorometanosulfonil) meturo de litio	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$	Li.methide	418
Fenil((trifluorometil)sulfonil) amida de litio (1a)	$\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_3\text{LiNO}_2\text{S}$		231
N-(4-fluorofenil)-trifluorometano sulfonamida de litio (2a)	$\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_4\text{LiNO}_2\text{S}$		249
N-(4-trifluorometanofenil)-trifluorometanosulfonamida de litio (3a)	$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_6\text{LiNO}_2\text{S}$		299
N-(4-cianofenil)- trifluorosulfonamida de litio (4a)	$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{LiN}_2\text{O}_2\text{S}$		256
N-(4-nitrofenil)- trifluorometanosulfonamida de litio (5a)	$\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3\text{LiN}_2\text{O}_4\text{S}$		276
N-(2,4-dinitrofenil)- trifluorometanosulfonamida de litio (6a)	$\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_3\text{LiN}_3\text{O}_6\text{S}$		321

Excepto la sal 6a sal y 3a, todas las nuevas sales tienen una masa molar menor que la de LiTFSI y mucho menor que las alternativas existentes a LiTFSI.

- Además, aunque LiTFSI no puede ser modificado, las sales de la presente
- 5 invención se pueden unir fácilmente a un polímero o un oligómero que conduce a un conductor de un solo catión, uno de los objetivos de las comunidades científicas e industriales. Así, cuando el grupo aceptor de electrones es  $\text{SO}_2\text{Cl}$ , puede reaccionar fácilmente con un oligoéter coronado por un grupo amino  $\text{NH}_2$  como el Jeffamine® comercial de la empresa Huntsman para dar un líquido iónico como:



Aunque los líquidos iónicos comerciales están basados en amonio o sulfonio y requieren la adición de una sal de M<sup>+</sup>, estas sales oligoméricas son intrínsecamente  
5 conductoras por el catión M<sup>+</sup> y no requieren la adición de cualquier otra sal M<sup>+</sup>.

**REIVINDICACIONES**

1. Compuesto de formula (I)



Fórmula (I)

en la que

Ar es un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,

- 10  $\text{A}^{n+}$  es un catión metálico o un catión orgánico, n se selecciona de 1 a 4, y X es F o  $\text{CF}_3$ .

2. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que X es  $\text{CF}_3$ .

- 15 3. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $\text{A}^{n+}$  se selecciona de: un catión monovalente de un metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, un catión divalente de un metal alcalinotérreo seleccionado de magnesio, calcio, estroncio, bario, un metal mono, di o trivalente de un metal de transición seleccionado de hierro, níquel, cobre, plata, vanadio y zinc, un catión trivalente de aluminio y un catión divalente o tetravalente de plomo.
- 20

4. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $\text{A}^{n+}$  es un catión monovalente de litio, sodio o potasio.

25

5. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $\text{A}^{n+}$  es  $\text{Li}^+$ .

6. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que

- 30  $\text{A}^{n+}$  es un catión divalente de magnesio o calcio.

7. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Ar es un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido con uno o más

grupos aceptores de electrones.

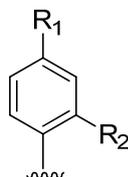
8. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Ar es un grupo fenilo.

5

9. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Ar es un grupo fenilo sustituido con uno o más grupos aceptores de electrones seleccionados de F, Cl, Br y I, -C(halógeno)<sub>3</sub>, en el que el halógeno se selecciona de F, Cl, Br y I, -CN y -NO<sub>2</sub>.

10

10. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Ar es:



15 en la que R<sub>1</sub> se selecciona de CF<sub>3</sub>, CN, NO<sub>2</sub> y un halógeno seleccionado de F, Cl, Br y I; y R<sub>2</sub> se selecciona de H y NO<sub>2</sub>.

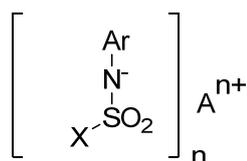
11. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 10, en el que R<sub>1</sub> se selecciona de CF<sub>3</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, F y R<sub>2</sub> es H.

20

12. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 10, en el que R<sub>1</sub> es NO<sub>2</sub> y R<sub>2</sub> es NO<sub>2</sub>.

13. Uso de un compuesto de fórmula (I')

25



Formula (I')

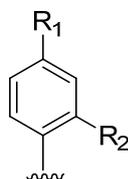
en la que

30 Ar es un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,

$A^{n+}$  es  $H^+$  o un catión metálico u orgánico en el que n se selecciona de 1 a 4,  
X es F o  $CF_3$ ,  
para la fabricación de un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica.

- 5 14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que X es  $CF_3$ .
15. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 13-14, en el que  $A^{n+}$  se selecciona de: un catión monovalente de un metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, un catión divalente de un metal  
10 alcalinotérreo seleccionado de magnesio, calcio, estroncio, bario, un metal mono, di o trivalente de un metal de transición seleccionado de hierro, níquel, cobre, plata, vanadio y zinc, un catión trivalente de aluminio y un catión divalente o tetravalente de plomo.
- 15 16. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 13-15, en el que  $A^{n+}$  es un catión monovalente de litio, sodio o potasio.
17. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 13-16, en el que  $A^{n+}$  es  $Li^+$ .
- 20 18. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13-15, en el que  $A^{n+}$  es un catión divalente de magnesio o calcio.
19. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 13-18, en  
25 el que Ar es un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos aceptores de electrones.
20. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 13-19, en el que Ar es un grupo fenilo.
- 30 21. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 13-20, en el que Ar es un grupo fenilo sustituido con uno o más grupos aceptores de electrones seleccionados de F, Cl, Br y I,  $-C(\text{halógeno})_3$ , en el que el halógeno se selecciona de F, Cl, Br y I,  $-CN$  y  $-NO_2$ .
- 35 22. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 13-21, en

el que Ar es:



- 5 en el que  $R_1$  se selecciona de  $CF_3$ ,  $CN$ ,  $NO_2$  y un halógeno seleccionado de  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  y  $I$ ;  
 $R_2$  se selecciona de  $H$  y  $NO_2$ .
23. Uso de acuerdo con la reivindicación 22, en el que  $R_1$  se selecciona de  $CF_3$ ,  
 10  $CN$ ,  $NO_2$ ,  $F$  y  $R_2$  es  $H$ .
24. Uso de acuerdo con la reivindicación 22, en el que  $R_1$  es  $NO_2$  y  $R_2$  es  $NO_2$ .
25. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 13-24, en  
 15 el que el dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica se selecciona de células de combustible, baterías, supercondensadores y ventanas electrocrómicas, incluso más preferiblemente el dispositivo de almacenamiento de energía es una batería.
- 20 26. Uso de acuerdo con la reivindicación 25, en el que el dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica es una batería.
27. Dispositivo o parte de un dispositivo que comprende el compuesto de  
 fórmula (I') definido en una cualquiera de las reivindicaciones 13-24.  
 25
28. Dispositivo o parte de un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 27, en el que el dispositivo es un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica.
- 30 29. Dispositivo o parte de un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 28, en el que el dispositivo o parte de un dispositivo se selecciona de una célula de combustible, una batería, un supercondensador y una ventana electrocrómica.

30. Dispositivo o parte de un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 29, en el que el dispositivo o parte de un dispositivo es una batería.

5 31. Dispositivo o parte de un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 30, en el que la batería se selecciona de una batería de polímero de litio y batería de iones de litio.

32. Composición electrolítica que comprende un compuesto de fórmula (I') como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 13-24.

10

33. Composición electrolítica de acuerdo con la reivindicación 32, en la que la composición electrolítica se selecciona de una composición electrolítica polimérica sin disolvente y una composición electrolítica líquida.

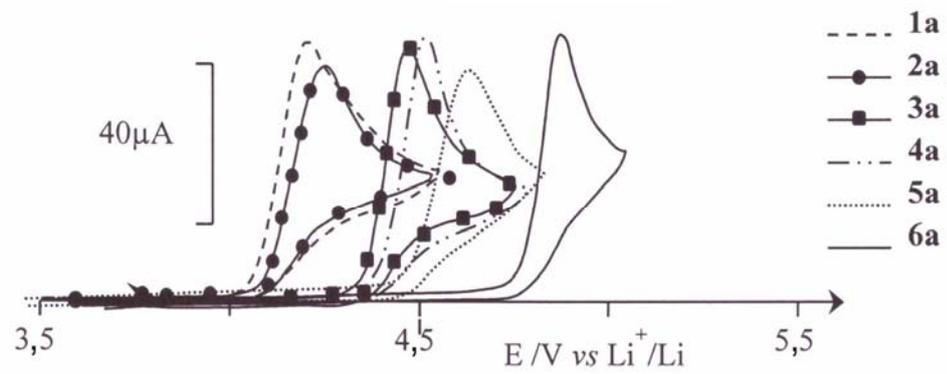
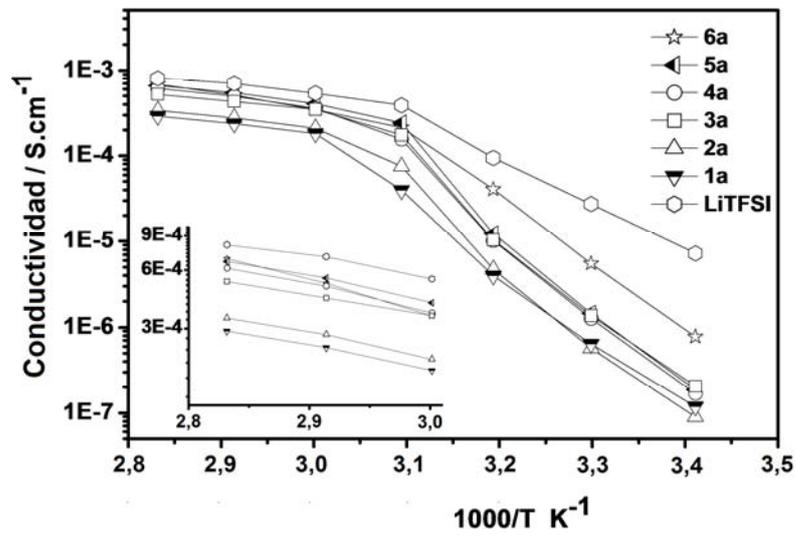


FIG. 1

A)



B)

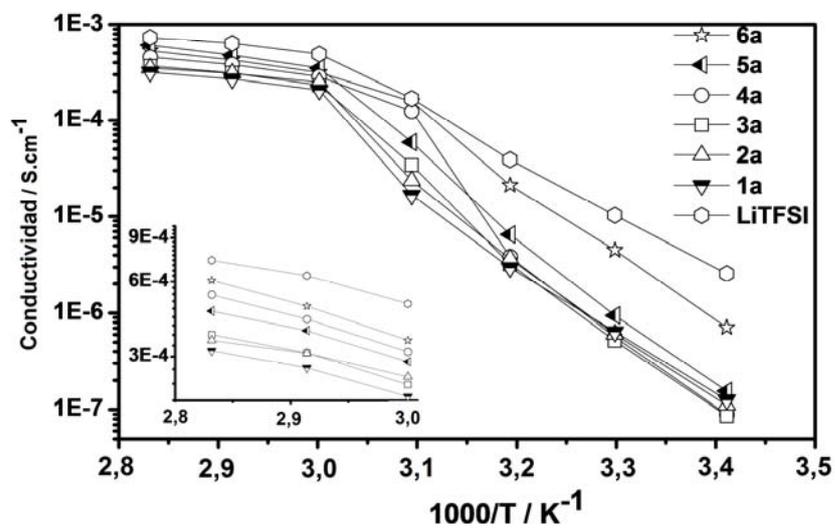


FIG. 2

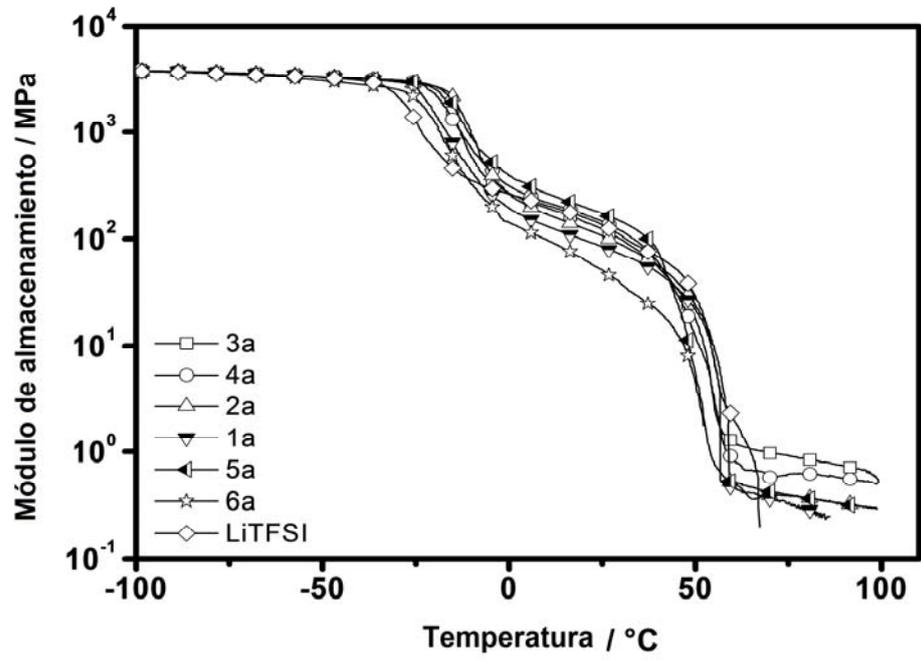


FIG.3

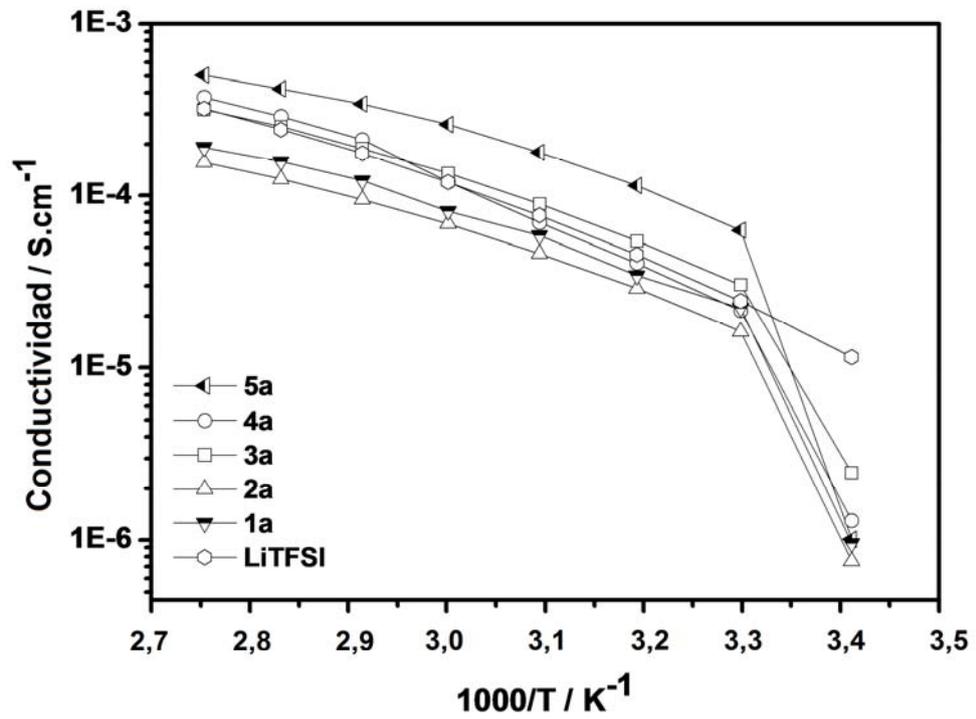


FIG 4.



②① N.º solicitud: 201730787

②② Fecha de presentación de la solicitud: 09.06.2017

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 6319428 B1 (MICHOT, C. et al.) 20.11.2001, columna 1, líneas 8-9; columna 2, línea 8-46; columna 3, líneas 34-60; columna 8, líneas 26-29; columna 11, líneas 3-39; ejemplos 33, 34, 54, 58.	1-33
X	BARIL, D. et al. "A new family of salts for lithium secondary batteries". Materials Research Society, Symposium Proceedings 1999, Volumen 575, páginas 123-130. ISSN: 0272-9172. DOI: 10.1557/PROC-575-123. Ver página 123 resumen y fórmula 1; página 124, tabla 1; página 130, conclusiones.	1-5,7-17,19-33
X	HUBER, B. et al. "Synthesis of Novel Lithium Salts Containing Pentafluorophenylamido-based Anions and Investigation of their Thermal and Electrochemical Properties". Zeitschrift für Physikalische Chemie 2012, Volumen 226, Números 5-6, páginas 377-390. [Disponible en línea el 18.06.2012]. ISSN en línea: 2196-7156. DOI: 10.1524/zpch.2012.0220. Ver página 377, resumen; página 380, esquema 2.	1-5,7-17,19-33
X	US 2012/0245387 A1 (SUNDERMEYER, J. et al.) 27.09.2012, párrafos [0021]-[0026], [0071].	1-5,7-17,19-33
X	US 4163659 A1 (HARRINGTON, J.K. et al.) 07.08.1979, Columna 1, línea 53-columna 2, línea 36; ejemplo 2; tabla 1.	1-12
X	LINDER, T. & SUNDERMEYER, J. "Three novel anions based on pentafluorophenyl amine combined with two new synthetic strategies for the synthesis of highly lipophilic ionic liquids". Chemical Communications 2009, páginas 2914-2916. [Disponible en línea el 01.04.2009]. ISSN en línea: 2196-7156. DOI: 10.1039/b823153b. Ver página 2915, esquema 2.	1,2,7-9

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
05.03.2018

Examinador  
G. Esteban García

Página  
1/2

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07C311/09** (2006.01)

**C07C311/48** (2006.01)

**H01M10/0525** (2010.01)

**H01M10/0564** (2010.01)

**H01M10/0565** (2010.01)

**H01M10/0568** (2010.01)

**H01M10/0569** (2010.01)

**H01M6/16** (2006.01)

**H01M6/18** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE, XPESP, EMBASE, NCBI, GOOGLE SCHOLAR