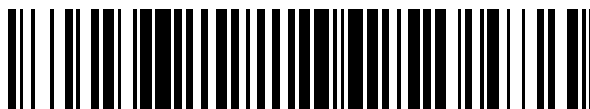


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 604**

51 Int. Cl.:

H01M 4/587 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2015** **E 15164835 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018** **EP 2937918**

54 Título: **Glimas impedidas para composiciones de electrolito**

30 Prioridad:

24.04.2014 EP 14382149

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
04.03.2019

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN CENTRO DE INVESTIGACIÓN
COOPERATIVA DE ENERGÍAS ALTERNATIVAS,
CIC ENERGIGUNE FUNDAZIOA (100.0%)
Parque Tecnológico de Álava, Albert Einstein 48,
Edificio CIC
01510 Miñano, Álava, ES**

72 Inventor/es:

**GRUGEON, SYLVIE;
LARUELLE, STÉPHANE;
SHANMUKARAJ, DEVARAJ y
ARMAND, MICHEL**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 702 604 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

Glimas impedidas para composiciones de electrolito

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere en general al campo de las baterías y celdas electroquímicas, y más particularmente a un electrolito para su uso en una celda electroquímica, tal como baterías secundarias de litio y sodio.

10 Antecedentes

La seguridad de las baterías de litio es una de los principales obstáculos para su desarrollo adicional en todos los campos de almacenamiento de energía eléctrica, especialmente el transporte eléctrico. El principal culpable es el electrolito. Las baterías de litio comerciales usan como electrolitos mezclas de al menos un carbonato cíclico, el más común de los cuales es el carbonato de etileno (EC) al que se le puede añadir opcionalmente diversas proporciones de carbonato de propileno (PC). Son necesarios para disociar la sal de litio usada como soluto, ya que son altamente polares ($\epsilon > 60$).

Debido a que tales carbonatos cíclicos son o bien sólidos (EC) a temperatura ambiente, o bien altamente viscosos (PC), se añaden habitualmente codisolventes o diluyentes, los más comunes de los cuales son carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC) y metil etil carbonato (EMC). Los solutos que están contenidos en las composiciones de electrolito se seleccionan habitualmente de sales de litio con baja energía reticular como LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}$, LiPF_6 . En la práctica, se usa casi exclusivamente el LiPF_6 debido a su alta conductividad y además no corroe el aluminio, el colector de corriente, a potenciales de hasta 4,5 V frente a $\text{Li}^+:\text{Li}^\circ$.

Sin embargo, las desventajas de tales electrolitos de la técnica anterior son numerosas. Los codisolventes o diluyentes tienen bajos puntos de ebullición y puntos de inflamación asociados (DMC p.e. = 90°C, p.i. = 17°C; DEC, p.e. = 127°C, p.i. = 33°C; EMC, p.e. = 107°C, p.i. = 26,7°C), que implican problemas de seguridad debido a su alta presión de vapor, alta inflamabilidad y escasa estabilidad térmica que conducen a descomposición, vaporización y reacción de estos disolventes orgánicos a temperaturas bastante bajas (por debajo de 100°C). De hecho, se reducen fácilmente al potencial del electrodo negativo para dar las especies altamente activas RO^- o $\text{R}^\cdot$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ o C_2H_5) que pueden reaccionar cuantitativamente o incluso como catalizador para provocar la ruptura del anión PF_6^- o de los carbonatos cíclicos. Los resultados son tanto que el electrolito se seca, pero, de manera más preocupante, el aumento en la resistencia de la capa de pasivación. Tal aumento en la impedancia da lugar a puntos calientes, el punto de partida de reacciones descontroladas. En este caso, con la liberación repentina de especies inflamables en el entorno, el PF_6^- se hidroliza prácticamente en su totalidad para dar HF altamente tóxico.

A lo largo de las décadas pasadas, se han investigado los líquidos iónicos (IL), más específicamente IL a temperatura ambiente, que consisten en un catión orgánico y un anión inorgánico u orgánico, para su posible aplicación como componente de electrolito en baterías, supercondensadores, debido a sus ventajas bien conocidas de alta conductividad iónica, ininflamabilidad, baja presión de vapor, amplia ventana de estabilidad electroquímica y su naturaleza benigna desde el punto de vista medioambiental. Sin embargo, un problema derivado del uso de estos líquidos iónicos es que, aunque son térmicamente estables, tienen escasas capacidades humectantes, de modo que cuando se usan con electrodos de ánodo convencionales tales como carbono, estaño, silicio, aluminio, tienden a formar películas sobre los electrodos, lo que también da como resultado una alta impedancia interfacial.

También se han investigado formulaciones binarias de líquidos iónicos y sales de litio como electrolitos, así como mezclas ternarias que consisten en líquidos iónicos, sal de litio y geles de polímero basados en poli(óxido de etileno) (PEO). Sin embargo, un inconveniente de estos electrolitos basados en PEO es su baja conductividad, lo que hace sean inutilizables a temperaturas ambiente.

Además de eso, se han buscado alternativas a los carbonatos lineales usados como codisolventes de carbonatos cíclicos. Se conoce bien que la adición a carbonatos cíclicos de las denominadas "glimas", $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, siendo $n = 1, 2$ y 3 , forma disoluciones altamente conductoras, siendo el motivo invocado el alto poder de solvatación de las glimas para el Li^+ , lo que da como resultado una alta disociación de pares iónicos. Aunque las glimas se usan comúnmente en baterías primarias en presencia de metal de litio, no pueden usarse en baterías recargables de iones de litio, en las que el electrodo negativo consiste en grafito, debido a que el solvato de litio exfolia los planos de grafito, lo que da como resultado una baja capacidad y una corta vida útil.

Este es el caso, por ejemplo, del documento EP2270917 que describe el uso de glimas, más particularmente dialquiléteres de dietilenglicol con la misma cadena alquílica, como electrolitos para baterías secundarias de litio. Aunque este documento menciona el posible uso de grafito como componente del electrodo negativo de la batería, los datos proporcionados en la parte experimental del presente documento señalan que glimas basadas en dichos compuestos no son aplicables a celdas que tienen grafito como electrodo negativo, al observarse intercalación conjunta de disolvente seguido de reducción del componente orgánico del electrolito.

US 4.753.859 también describe el uso de dialquil éteres de dietilenglicol como componentes o disolventes de electrolitos en donde no se usa grafito como electrodo negativo de las celdas.

En vista de eso, todavía existe la necesidad de desarrollar composiciones de electrolito para baterías secundarias de litio que tienen grafito como electrodo negativo y otros dispositivos de almacenamiento de energía con propiedades de seguridad y conductividades iónicas mejoradas, que también evite su intercalación conjunta en grafito con litio y, por tanto, la formación de capas de pasivación y, como consecuencia de eso, la impedancia interfacial.

Sumario de la invención

Los autores de la presente invención han desarrollado una nueva composición de electrolito para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía, y más particularmente en baterías de litio así como en baterías recargables de litio que tienen grafito como material activo del electrodo negativo, en las que dicha composición de electrolito comprende glimas impedidas.

Estos compuestos, cuando se usan como disolvente puro del electrolito o en mezcla con otros disolventes de altos puntos de inflamación, proporcionan electrolitos con menor presión de vapor, y así menores puntos de inflamación que los de la técnica anterior, reduciendo por tanto significativamente el riesgo de inflamabilidad.

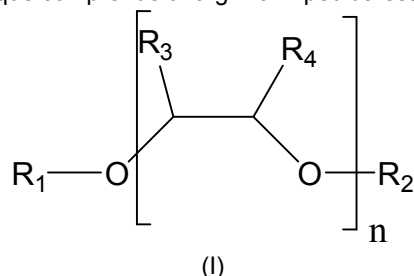
Además de eso, las glimas impedidas usadas en la presente invención no producen intercalación conjunta en grafito cuando, sino que el litio se desolvata y se forma en su lugar Li_xC_6 ($0 < x \leq 1,2$), evitando por tanto la impedancia interfacial y aumentando la capacidad y la vida útil de la batería.

Dicha composición de electrolito proporciona de manera global una conductividad iónica aumentada, una ciclabilidad de carga/descarga mejorada de baterías de iones de Li, una menor impedancia de celda debido a menores impedancias interfaciales, así como una seguridad mejorada con respecto a electrolitos orgánicos convencionales debido a una menor presión de vapor y una menor inflamabilidad.

Además, las ventajas mencionadas anteriormente también pueden extenderse a composiciones de electrolito usadas en baterías de sodio y baterías recargables de sodio.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una celda electroquímica que comprende:

a) una composición de electrolito que comprende una glima impedida estéricamente de fórmula (I):



o mezclas de la misma,

en la que:

n es 1 ó 2;

R₁ es un alquilo C₁-C₂ lineal;

R₂ es un alquilo C₃-C₆ lineal o ramificado;

R₃ se selecciona de H y metilo;

R₄ se selecciona de H y metilo;

con la condición de que R₃ y R₄ no pueden ser simultáneamente un grupo metilo; y

b) un electrodo negativo, en donde dicho electrodo negativo comprende un material de electrodo negativo que comprende grafito.

En una realización particular, la composición de electrolito comprendida en la celda electroquímica de la invención comprende además un codisolvente y una sal de litio o sodio.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende una al menos una celda electroquímica tal como se definió anteriormente.

En una realización particular, el dispositivo de almacenamiento de energía es una batería, un supercondensador o un batería-supercondensador asimétrico. Más particularmente, el dispositivo de almacenamiento de energía es una batería.

Por tanto, un tercer aspecto de la invención se refiere a una batería que comprende una celda electroquímica tal como se describió anteriormente.

En una realización particular, dicha batería comprende: a) al menos una composición de electrolito tal como se definió anteriormente y; b) al menos un electrodo negativo, comprendiendo dicho electrodo negativo un material de electrodo negativo que comprende grafito; y c) al menos un electrodo positivo.

Particularmente, la batería es una batería de litio o sodio, más preferiblemente es una batería secundaria de litio o sodio.

La invención también se refiere a un método de preparación de una batería que comprende: a) proporcionar al menos una composición de electrolito tal como se definió anteriormente; b) proporcionar al menos un electrodo negativo que comprende una material de electrodo negativo que comprende grafito; c) proporcionar al menos un electrodo positivo; d) proporcionar un alojamiento de celda; y e) ensamblar la al menos una composición de electrolito, el al menos un electrodo positivo y el al menos un electrodo negativo en el alojamiento de celda.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra la capacidad de ciclado galvanostático de electrodos de grafito SFG6 con las siguientes composiciones de electrolito: (a) EC/DMC/LiPF₆ (▼ carga; ▲ descarga) y b) EC/etil-*terc*-butil éter de dietilenglicol/LiFSI (♦ carga; ◇ descarga) a temperatura ambiente (25°C) junto con la eficiencia coulombiana.

La figura 2 muestra la capacidad de ciclado galvanostático de electrodos de grafito SFG6 con la composición de electrolito EC/etil-*terc*-butil éter de dietilenglicol/LiFSI a (a) 55°C y b) 70°C.

La figura 3 muestra micrografías de SEM y las primeras curvas de descarga galvanostática de grafito SFG6 con un aglutinante de PVDF y las siguientes composiciones de electrolito: (a) EC/DMC/LiPF₆, (b) EC/etil-*terc*-butil éter de dietilenglicol/LiFSI, (c) EC/DP/LiFSI y (d) PC/LiFSI.

La figura 4 muestra los ensayos de capacidad de descarga (*rate capability*) de los electrodos de grafito SFG6 con las siguientes composiciones de electrolito: a) EC/DMC/LiPF₆ (▲), (b) EC/etil-*terc*-butil éter de dietilenglicol/LiFSI (■).

La figura 5 muestra los ensayos de conductividad dependiente de la temperatura de electrolitos de EC/DMC/LiPF₆ (▲), EC/etil-*terc*-butil éter de dietilenglicol/LiFSI (●), EC/*terc*-butil éter de etilenglicol/LiFSI (□).

La figura 6 muestra la capacidad de ciclado galvanostático de electrodos de grafito SFG6 con la composición de electrolito EC/dibutil-diglima/LiFSI. (●) descarga; (○) carga.

La figura 7 muestra los ensayos de capacidad de descarga de electrodos de grafito SFG6 con la siguiente composición de electrolito: EC/DMC/LiPF₆ (▲), EC/metil-*terc*-butil éter de etilenglicol/LiFSI 1 M (□).

La figura 8 muestra el gráfico del perfil de voltaje de electrodos de grafito SFG6 ciclados a una tasa de C de C/20 con la siguiente composición de electrolito: (—) dimetil éter de dietilenglicol/fluoroéter/LiPF₆; (----) etil-*terc*-butil éter de dietilenglicol/EC/LiFSI.

La figura 9 muestra el gráfico del perfil de voltaje de electrodos de grafito SFG6 ciclados a una tasa-C de C/20: (—) dimetil éter de trietilenglicol/EC/LiPF₆; (----) etil-*terc*-butil éter de dietilenglicol/EC/LiFSI.

Descripción detallada de la invención

A menos que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta invención. A pesar de lo anterior, algunos términos particulares tienen el significado indicado a continuación:

El término “glima impedida” se refiere a un éter de glicol impedido estéricamente, tal como un mono y dietilenglicol, mono y dipropilenglicol, tal como se define en la fórmula (I) de la presente invención.

El término “alquilo C₁-C₂ lineal” se refiere a un radical de cadena hidrocarbonada lineal, consistiendo dicha cadena en de 1 a 2 átomos de carbono, que no contiene insaturación, y que se une al resto de la molécula mediante un enlace sencillo, por ejemplo, metilo o etilo.

El término “alquilo C₃-C₆ lineal o ramificado” se refiere a un radical de cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, consistiendo dicha cadena en de 3 a 6 átomos de carbono, preferiblemente, de 3 a 4 átomos de carbono, que no contiene insaturación, y que se une al resto de la molécula mediante un enlace sencillo, por ejemplo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, etc.

El término estructura de anillo de 5 a 7 miembros se refiere a un ciclo saturado formado por el enlace de R₁ y R₃, llevando a una estructura cíclica que tiene un átomo de oxígeno y de 4 a 6 átomos de carbono.

En una realización preferida, R₁ es metilo. En otra realización preferida, R₁ es etilo.

En otra realización divulgada, R₁ forma junto con R₃ una estructura de anillo de 5 a 7 miembros que desde 4 hasta 6 átomos de carbono respectivamente.

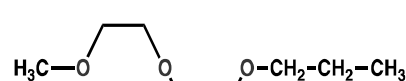
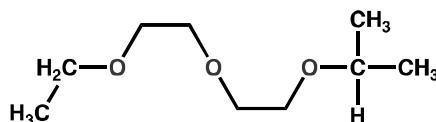
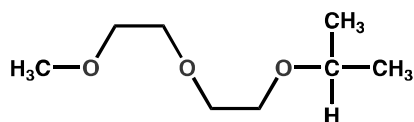
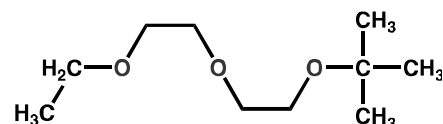
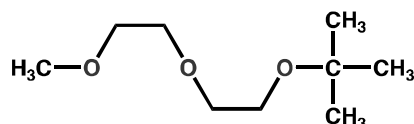
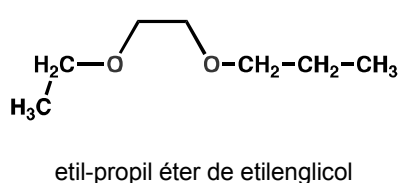
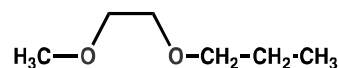
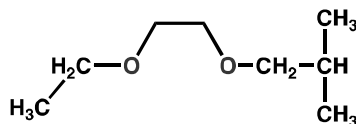
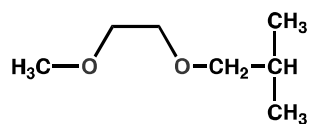
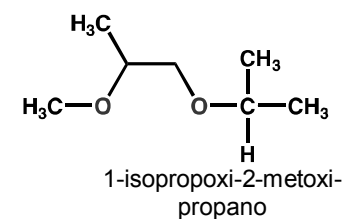
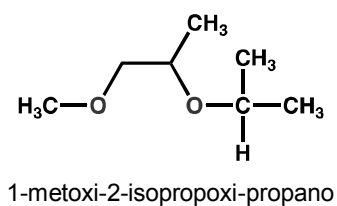
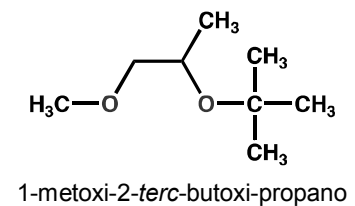
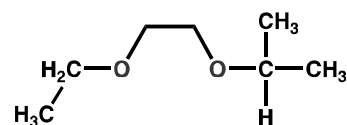
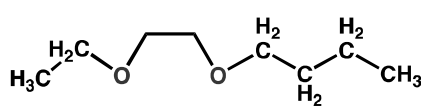
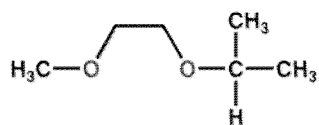
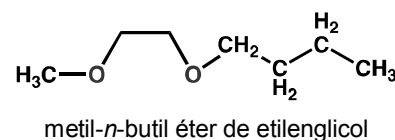
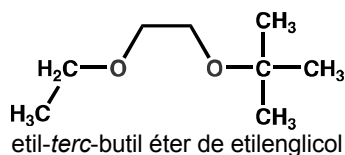
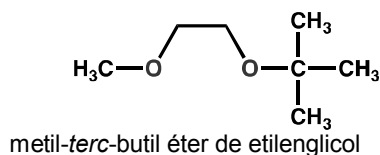
En otra realización preferida, R₂ se selecciona de n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

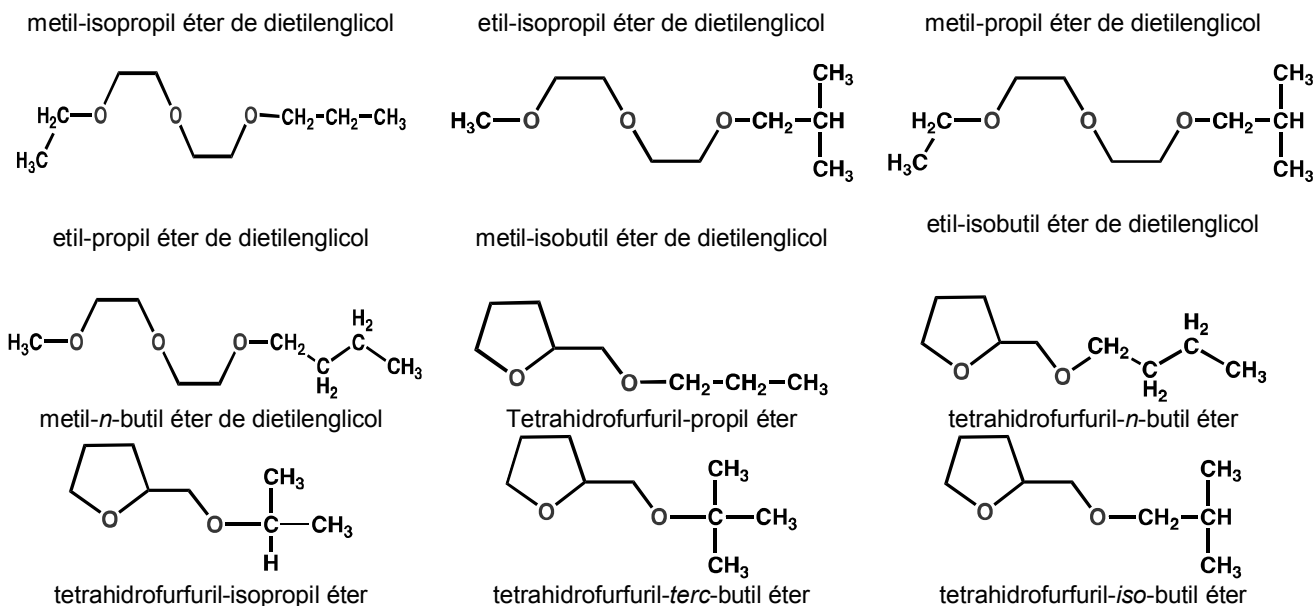
En otra realización preferida, R₃ es H. En otra realización preferida, R₃ es metilo. En otra realización divulgada, R₃ forma junto con R₁ una estructura de anillo que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono respectivamente.

En otra realización preferida, R₄ es H. En otra realización preferida, R₄ es metilo.

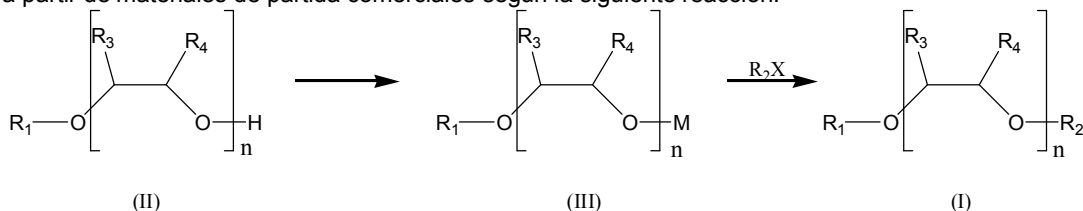
En otra realización preferida n es 1. En otra realización preferida n es 2.

Incluso más preferiblemente, la glima impedida estéricamente de fórmula (I) se selecciona de los siguientes compuestos (los éteres de tetrahidrofurfurilo están fuera del alcance de las reivindicaciones):





La síntesis de las glimas impedidas comprendidas en la invención puede realizarse en un número pequeño de etapas a partir de materiales de partida comerciales según la siguiente reacción:

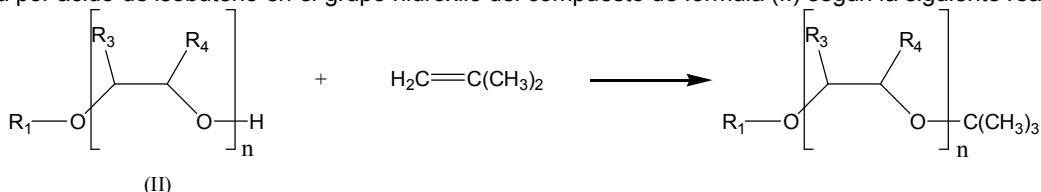


5 en la que
 n, R₁, R₂, R₃ y R₄ son tal como se definieron anteriormente,
 M es un metal alcalino seleccionado de Li, Na, K y ½Ca, y
 X es un grupo saliente seleccionado de Cl, Br, I, CH₃SO₃, C₆H₅SO₃, CH₃C₆H₄SO₃, CF₃SO₃, R'OSO₃, siendo R' un
 grupo alquilo o arilo.

10 Por tanto, la adición del radical R² en el grupo hidroxilo del compuesto de fórmula (II) se obtiene fácilmente mediante el método de Williamson, mediante reacción de un derivado de metal alcalino del alcohol de fórmula (II) en los electrófilos deseados R²X, en los que X es un grupo saliente.

15 Los compuestos de fórmula (II) corresponden a monoalquil éteres de mono o dietilenglicol, monoalquil éteres de mono o dipropilenglicol o alcohol tetrahidrofurfurílico, compuestos que están disponibles comercialmente.

En el caso particular cuando R² es *terc*-butilo, la glima impedida de fórmula (I) puede obtenerse mediante la adición catalizada por ácido de isobuteno en el grupo hidroxilo del compuesto de fórmula (II) según la siguiente reacción:



20 en la que n, R₁, R₃ y R₄ son tal como se definieron anteriormente.

Se describen estos tipos de reacciones en "The chemistry of the ether linkage" Saul Patai ed., Interscience Publisher (J. Wiley and son) Londres, 1967.

25 El compuesto de fórmula (I) puede actuar como disolvente en la composición de electrolito para solvatar las sales de litio o sodio, y tiene buena compatibilidad con el metal de litio y sodio.

30 Por tanto, en una realización preferida, la composición de electrolito comprende además una sal de litio o sodio. Cualquier sal de litio o sodio soluble puede usarse en la presente invención. Sin embargo, se prefieren las sales de

litio o sodio que tienen buena conductividad iónica debido a una baja energía reticular (es decir, un alto grado de disociación), y una alta estabilidad térmica y resistencia a la oxidación.

Los ejemplos de sales de litio que pueden usarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tetrafluoroborato de litio LiBF_4 , hexafluorofosfato de litio LiPF_6 , hexafluoroarseniato de litio LiAsF_6 , yoduro de litio LiI , trifluorometanosulfonato de litio LiCF_3SO_3 , bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, bis(perfluoroetilsulfonil)imida de litio $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]$, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}]$, bis(fluorosulfonil)imida de litio $\text{Li}[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]$, $\text{Li}[(\text{FSO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}]$, (perfluoroetilsulfonil)(fluorosulfonil)imida de litio $\text{Li}[(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)\text{N}]$, perclorato de litio LiClO_4 , bis(oxalato)borato de litio $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, oxalatodifluoroborato de litio $\text{Li}[\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4]$, la sal de litio de 4,5-diciano-1,2,3-triazol, la sal de litio de 4,5-diciano-2-trifluorometil-imidazol, la sal de litio de 4,5-diciano-2-pentafluoroetil-imidazol, o mezclas de los mismos.

Los ejemplos de sales de sodio que pueden usarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tetrafluoroborato de sodio NaBF_4 , hexafluorofosfato de sodio NaPF_6 , hexafluoroarseniato de sodio NaAsF_6 , yoduro de sodio NaI , trifluorometanosulfonato de sodio NaCF_3SO_3 , bis(trifluorometanosulfonil)imida de sodio $\text{Na}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, bis(perfluoroetilsulfonil)imida de sodio $\text{Na}[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]$, $\text{Na}[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}]$, bis(fluorosulfonil)imida de sodio $\text{Na}[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]$, $\text{Na}[(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)\text{N}]$, (perfluoroetilsulfonil)(fluorosulfonil)imida de sodio $\text{Na}[(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)\text{N}]$, perclorato de sodio NaClO_4 , bis(oxalato)borato de sodio $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, oxalatodifluoroborato de sodio $\text{Na}[\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4]$, la sal de sodio de 4,5-diciano-1,2,3-triazol, la sal de sodio de 4,5-diciano-2-trifluorometil-imidazol, la sal de sodio de 4,5-diciano-2-pentafluoroetil-imidazol, y mezclas de los mismos.

En otra realización preferida, la composición de electrolito comprendida en la celda electroquímica de la invención comprende además un codisolvente. En el contexto de la presente invención por "codisolvente" se entiende un compuesto que, en comparación con el disolvente individual, puede mejorar la constante dieléctrica, la conductividad, especialmente una menor temperatura, contribuye a la formación de una película protectora interfacial favorable en la interfase (conocida para el experto en la técnica como "SEI", *solid electrolyte interface*, interfase electrolito-sólido). La adición de polímeros da como resultado la formación de geles que tienen ventajas en cuanto al procesamiento para dar películas delgadas y al aumento de la seguridad global de la batería.

Los codisolventes adecuados que van a usarse en la presente invención pueden ser cualquier compuesto líquido, sólido o de tipo gel que pueda almacenar y transportar iones, siempre que el compuesto sea sustancialmente no reactivo electroquímica y químicamente con respecto al ánodo y al cátodo, y que el compuesto facilite el transporte de iones entre el ánodo y el cátodo. El codisolvente también debe ser electrónicamente no conductor para impedir un cortocircuito entre el ánodo y el cátodo.

Estos codisolventes incluyen, pero no se limitan a, disolventes orgánicos que comprenden un disolvente orgánico líquido, un disolvente orgánico de tipo gel y un disolvente orgánico sólido; o compuestos iónicos que tienen un catión orgánico y un anión inorgánico. Los ejemplos de estos codisolventes incluyen, pero no se limitan a, familias tales como acetales, cetales, sulfonas, sulfonamidas y carbonatos cíclicos.

En una realización preferida de la invención, el codisolvente se selecciona de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), dimetilsulfona (DMS), etil-metil-sulfona (EMS), tetrametilsulfona (TMS), succinonitrilo, adiponitrilo, glutaronitrilo, N-metiloxazolidinona, una tetraalquilsulfonamida de fórmula $\text{R}^5\text{R}^6\text{NSO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ en la que R^5 y R^6 son metilo o etilo, tetrametilurea, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMEU), 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU) y mezclas de los mismos.

En una realización más preferida de la presente invención, la composición de electrolito comprende una glima impedida de fórmula (I), una sal de litio o sodio y un codisolvente tal como los definidos anteriormente.

Dicha composición de electrolito tal como se definió anteriormente se puede preparar mediante un podrecimiento que comprende: a) proporcionar una glima impedida de fórmula (I), b) proporcionar una sal de litio o sodio; c) proporcionar un codisolvente y d) mezclar la glima impedida, la sal de litio o sodio y el codisolvente.

En una realización particular, la glima impedida de fórmula (I) está presente en una cantidad que oscila entre el 20 y el 95% en peso, incluso más preferiblemente entre el 40 y el 60% en peso, mientras que el codisolvente se proporciona en una cantidad que oscila entre el 5 y el 80% en peso, todos basados en el peso total de la mezcla de la glima impedida y el codisolvente.

En dicha mezcla, la sal de litio o sodio se disuelve hasta alcanzar una concentración de desde 0,1 hasta 4 M, más preferiblemente desde 0,7 hasta 1,8 M.

La composición de electrolito proporciona de manera global una conductividad iónica aumentada, una ciclabilidad de carga/descarga mejorada de baterías de iones, una menor impedancia de celda debido a menores impedancias interfaciales, así como una seguridad mejorada con respecto a electrolitos orgánicos convencionales debido a una menor presión de vapor y una menor inflamabilidad. Adicionalmente, dicha composición no se intercala conjuntamente con litio o sodio en el electrodo que contiene grafito.

La composición de electrolito comprendida en la celda electroquímica de la invención es líquida a su temperatura de uso pretendida, y tiene características, tales como las mencionadas anteriormente, que hacen que sea adecuada para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía.

La celda electroquímica de la presente invención comprende además un electrodo negativo, comprendiendo dicho electrodo negativo un material de electrodo negativo que comprende grafito.

En una realización particular, el material de electrodo negativo comprende grafito, natural o artificial, puro o mezclado con carbono no grafitico.

El material de electrodo negativo puede formarse o bien *in situ* o bien como película nativa. El término "película nativa" se entiende bien en la técnica, y se refiere a una película superficial que se forma sobre la superficie del electrodo tras la exposición a un entorno controlado antes de la puesta en contacto con el electrolito. La identidad exacta de la película dependerá de las condiciones en las que se forma, y el término abarca estas variaciones. En una realización preferida, se forma como película nativa.

El material de electrodo negativo puede formarse alternativamente *in situ*, por reacción de la superficie del electrodo negativo con el electrolito.

El electrodo negativo de la celda electroquímica de la invención puede comprender además un sustrato de metal. El sustrato de metal también puede tener el papel de colector de corriente en la celda electroquímica. El sustrato de metal puede ser cualquier metal o aleación adecuados, y puede formarse por ejemplo a partir de uno o más de los metales Ti, Al, W, Cu, Ni o acero inoxidable.

En una realización particular, la celda electroquímica de la presente invención comprende:

- a) una composición de electrolito que comprende una glima impedida estéricamente de fórmula (I) tal como se describió anteriormente,
- b) un electrodo negativo que comprende un material de electrodo negativo que comprende grafito tal como se describió anteriormente; y
- c) un electrodo positivo.

En una realización particular, la composición de electrolito puede incluir además una sal de litio o sodio tales como las que se mencionaron anteriormente. En otra realización particular, la composición de electrolito puede comprender además un codisolvente tales como los que se mencionaron anteriormente.

El electrodo positivo debe prepararse a partir de un material adecuado para proporcionar una alta densidad de energía a la vez que no comprometa la seguridad ahora aumentada por la composición de electrolito de la invención. El electrodo positivo puede formarse a partir de cualquier material de intercalación de litio típico, tal como óxidos de metal de transición y sus compuestos de litio.

En una realización particular, el material de electrodo positivo se selecciona de óxidos de litio estratificados $\text{Li}_x\text{M}'\text{O}_2$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$); espinelas Li_xMnO_4 , en los que en ambos casos una fracción de menos del 15% de los elementos de transición (M' , Mn) puede reemplazarse por Al, Mg o Li; fosfatos de litio $\text{Li}_x\text{M}''\text{PO}_4$ ($\text{M}'' = \text{Fe}, \text{Mn}$), en los que una fracción de menos del 10% del elemento de transición (M'') puede reemplazarse por Mg; fluorofosfatos de litio $\text{Li}_{1+x}\text{FePO}_4\text{F}$ o $\text{Li}_x\text{FePO}_3\text{F}_2$; fluorosulfato de litio $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$; en los que en todos los casos $0 \leq x \leq 1$, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el material de electrodo positivo se selecciona de $\text{Li}_x\text{M}'\text{PO}_4$ y $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$.

Tal como se conoce en la técnica, el material compuesto de óxido de metal de transición puede mezclarse con un aglutinante tal como un aglutinante polimérico, y cualquier aditivo conductor antes de aplicarse a o formarse en un colector de corriente de forma apropiada.

Otro aspecto de la invención se refiere a un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende al menos una celda electroquímica tal como se definió anteriormente.

El término "dispositivo de almacenamiento de energía" abarca cualquier dispositivo que almacena o retiene energía eléctrica, e incluye una batería, un supercondensador o un batería-supercondensador asimétrico (híbrido). Más particularmente, el dispositivo de almacenamiento de energía es una batería. El término batería también abarca celdas individuales tales como las mencionadas anteriormente.

Realmente, un aspecto adicional de la invención se refiere a una batería que comprende al menos una celda electroquímica tal como se describió anteriormente

En una realización particular, la batería comprende: a) al menos una composición de electrolito tal como se definió anteriormente y; b) al menos un electrodo negativo que comprende un material de electrodo negativo que comprende grafito; y c) al menos un electrodo positivo. Particularmente, la batería es una batería de litio o sodio.

Las baterías de litio abarcan tanto baterías de iones de litio como baterías de metal de litio, mientras que las baterías de sodio abarcan tanto baterías de iones de sodio como baterías de metal de sodio.

5 Más preferiblemente, la batería de litio es una batería secundaria de litio.

Más preferiblemente, la batería de sodio es una batería secundaria de sodio.

10 Las baterías secundarias de litio o sodio son baterías de litio o sodio que son recargables. La combinación del electrolito y el electrodo negativo de tales baterías debe ser tal de manera que permita tanto el chapado/la aleación (o intercalación) de litio o sodio sobre el electrodo (es decir, la carga) como la separación/desaleación (o desintercalación) de litio o sodio del electrodo (es decir, la descarga).

15 Más particularmente, la batería comprende: a) una composición de electrolito que comprende una glima impedida de fórmula (I) tal como se definió anteriormente, una sal de litio o sodio y un codisolvente; b) al menos un electrodo negativo que comprende un material de electrodo negativo que comprende grafito; y c) al menos un electrodo positivo.

20 Debe señalarse que los términos ánodo y cátodo tal como se usan comúnmente en la bibliografía de baterías pueden ser confusos y engañosos, particularmente en relación con baterías recargables/secundarias y éste es el motivo de incluir los términos electrodo negativo y electrodo positivo en la composición de la batería de la invención ya que confieren una designación más correcta.

25 El electrodo negativo corresponde a lo que se denomina habitualmente el ánodo, y el electrodo positivo corresponde a lo que se denomina habitualmente el cátodo. En términos más precisos, el electrodo negativo sólo es un ánodo (el electrodo en el que está teniendo lugar una reacción de oxidación) durante el procedimiento de descarga. Durante la recarga, el electrodo negativo funciona como un cátodo (el electrodo en el que está teniendo lugar una reacción de reducción). De manera correspondiente, el electrodo positivo funciona como un cátodo sólo durante la descarga. Durante la recarga, el electrodo positivo funciona como un ánodo. Por tanto, tal como se usan en toda esta solicitud, los términos electrodos negativo y positivo se emplean y han de leerse como que son compatibles con la terminología de este párrafo.

Además, la batería de la invención puede incluir un colector de corriente de lámina metálica para conducir la corriente hasta y desde los electrodos positivo y negativo.

35 En una realización particular, la invención se refiere a una batería de litio que comprende: a) una composición de electrolito tal como se definió anteriormente y; b) al menos un electrodo negativo que comprende un material de electrodo negativo que comprende grafito; y c) al menos un electrodo positivo. Más preferiblemente, la batería de litio es una batería secundaria/recargable de litio.

40 Más particularmente, la batería de litio comprende: a) una composición de electrolito que comprende una glima impedida de fórmula (I) tal como se definió anteriormente, una sal de litio y un codisolvente; b) al menos un electrodo negativo que comprende un material de electrodo negativo que comprende grafito; y c) al menos un electrodo positivo.

45 Puede usarse cualquier sal de litio soluble en la batería de litio de la presente invención. Sin embargo, se prefieren las sales de litio que tienen buena conductividad iónica, alta estabilidad térmica y resistencia a la oxidación.

50 Los ejemplos de sales de litio que pueden usarse en la batería de litio incluyen, pero no se limitan a, tetrafluoroborato de litio LiBF_4 , hexafluorofosfato de litio LiPF_6 , hexafluoroarseniato de litio LiAsF_6 , yoduro de litio LiI , trifluorometanosulfonato de litio LiCF_3SO_3 , bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, bis(perfluoroetilsulfonil)imida de litio $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]$, bis(fluorosulfonil)imida de litio $\text{Li}[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]$, (perfluoroetilsulfonil)(fluorosulfonil)imida de litio $\text{Li}[(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)\text{N}]$, perclorato de litio LiClO_4 , bis(oxalato)borato de litio $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, la sal de litio de 4,5-diciano-1,2,3-triazol, la sal de litio de 4,5-diciano-2-trifluorometil-imidazol, la sal de litio de 4,5-diciano-2-pentafluoroetil-imidazol, o mezclas de los mismos.

55 El codisolvente se selecciona preferiblemente de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), dimetilsulfona (DMS), etil-metil-sulfona (EMS), tetrametilsulfona (TMS), succinonitrilo, adiponitrilo, glutaronitrilo, N-metiloxazolidinona, una tetraalquilsulfonamida de fórmula $\text{R}^5\text{R}^6\text{NSO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ en la que R^5 y R^6 son metilo o etilo, y mezclas de los mismos.

60 El electrodo negativo de la batería de litio de la invención es el previamente descrito para la celda electroquímica de la invención

65 El electrodo positivo puede formarse a partir de cualquier material de intercalación de litio típico, tal como óxidos de metal de transición y sus compuestos de litio.

En una realización particular, el material de electrodo positivo se selecciona de óxidos de litio estratificados $\text{Li}_x\text{M}'\text{O}_2$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$); espinelas Li_xMnO_4 , en los que en ambos casos una fracción de menos del 15% de los elementos de transición (M', Mn) puede reemplazarse por Al, Mg o Li; fosfatos de litio $\text{Li}_x\text{M}''\text{PO}_4$ ($\text{M}'' = \text{Fe}, \text{Mn}$), en los que una fracción de menos del 10% del elemento de transición (M'') puede reemplazarse por Mg; fluorofosfatos de litio $\text{Li}_{1+x}\text{FePO}_4\text{F}$ o $\text{Li}_x\text{FePO}_3\text{F}_2$; fluorosulfato de litio $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$; en los que en todos los casos $0 \leq x \leq 1$, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el material de electrodo positivo se selecciona de $\text{Li}_x\text{M}''\text{PO}_4$ y $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$.

Tal como se conoce en la técnica, el material compuesto de óxido de metal de transición puede mezclarse con un aglutinante tal como un aglutinante polimérico, y cualquier aditivo conductor antes de aplicarse a o formarse en un colector de corriente de forma apropiada.

En otra realización particular, la invención se refiere a una batería de sodio que comprende: a) una composición de electrolito tal como se definió anteriormente; y b) al menos un electrodo negativo que comprende un material de electrodo negativo que comprende grafito; y c) al menos un electrodo positivo. Más preferiblemente, la batería de sodio es una batería secundaria/recargable de sodio.

Más particularmente, la batería de sodio comprende: a) una composición de electrolito que comprende una glicina impedida de fórmula (I) tal como se definió anteriormente, una sal de sodio y un codisolvente; b) al menos un electrodo negativo que comprende un material de electrodo negativo que comprende grafito; y c) al menos un electrodo positivo.

Puede usarse cualquier sal de sodio soluble en la batería de sodio de la presente invención. Sin embargo, se prefieren las sales de sodio que tienen buena conductividad iónica, alta estabilidad térmica y resistencia a la oxidación.

Los ejemplos de sales de sodio que pueden usarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tetrafluoroborato de sodio NaBF_4 , hexafluorofosfato de sodio NaPF_6 , hexafluoroarseniato de sodio NaAsF_6 , yoduro de sodio NaI, trifluorometanosulfonato de sodio NaCF_3SO_3 , bis(trifluorometanosulfonil)imida de sodio $\text{Na}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, bis(perfluoroetilsulfonil)imida de sodio $\text{Na}[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]$, bis(fluorosulfonil)imida de sodio $\text{Na}[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]$, (perfluoroetilsulfonil)(fluorosulfonil)imida de sodio $\text{Na}[(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]$, perclorato de sodio NaClO_4 , bis(oxalato)borato de sodio $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, oxalatodifluoroborato de sodio $\text{Na}[\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4]$, la sal de sodio de 4,5-diciano-1,2,3-triazol, la sal de sodio de 4,5-diciano-2-trifluorometil-imidazol, la sal de sodio de 4,5-diciano-2-pentafluoroetil-imidazol, y mezclas de los mismos.

El codisolvente se selecciona preferiblemente de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), dimetilsulfona (DMS), etil-metil-sulfona (EMS), tetrametilsulfona (TMS), succinonitrilo, adiponitrilo, glutaronitrilo, N-metiloxazolidinona, una tetraalquilsulfonamida de fórmula $\text{R}^5\text{R}^6\text{NSO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ en la que R^5 y R^6 son metilo o etilo, tetrametilurea, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMEU), 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU), y mezclas de los mismos.

El electrodo negativo de la batería de litio de la invención es el previamente descrito para la celda electroquímica de la invención.

El electrodo positivo puede formarse a partir de cualquier material de intercalación de sodio típico, tal como óxidos de metal de transición y sus compuestos de sodio.

En una realización particular, el material de electrodo positivo se selecciona de $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ de la estructura de tipo olivino ($0 \leq x, y \leq 1$), $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_2$, FePO_4F , $\text{Na}_x\text{FePO}_3\text{F}_2$, $\text{Na}_z\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($0 \leq x, y \leq 1$; $0,1 \leq z \leq 1$), y mezclas de los mismos.

Tal como se conoce en la técnica, el material compuesto de óxido de metal de transición puede mezclarse con un aglutinante tal como un aglutinante polimérico, y cualquier aditivo conductor antes de aplicarse a o formarse en un colector de corriente de forma apropiada.

La invención también se refiere a un método de preparación de una batería que comprende: a) proporcionar una composición de electrolito tal como se definió anteriormente; b) proporcionar un electrodo negativo que comprende un material de electrodo negativo que comprende grafito; c) proporcionar un electrodo positivo; d) proporcionar un alojamiento de celda; y e) ensamblar la composición de electrolito, el electrodo positivo y el electrodo negativo en el alojamiento de celda.

Las baterías de la presente invención pueden prepararse en una variedad de tamaños y configuraciones de cualquier modo adecuado que conozcan los expertos en la técnica. Estas configuraciones de diseño de batería incluyen, pero no se limitan a, planas, prismáticas, enrolladas, de pliegue en w, apiladas y similares. Las baterías pueden ser de cualquier tamaño o forma y pueden comprender una o más celdas según la invención que pueden insertarse en una carcasa rígida.

La presente invención se describirá a continuación en mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1. Ensayos de capacidad de ciclado galvanostático en celdas Swagelok que comprenden una composición de electrolito que tiene etil-terc-butil éter de dietilenglicol como electrolito de glima impedida.

Se ensamblaron las celdas Swagelok® en una cámara seca sellada con guantes rellena de argón. Se separaron las películas de grafito (SFG6) de un trozo de lámina metálica de litio y se usaron como el electrodo negativo, mediante una estera de fibra de vidrio de borosilicato Whatman® GF/D empapada con una disolución de electrolito de glima. Se preparó la disolución de electrolito de glima mezclando una disolución de $\text{Li}[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]$ (LiFSI) 1 M en una mezcla de carbonato de etileno/etil-terc-butil éter de dietilenglicol (más adelante en el presente documento terc-DG) (50/50 p/p).

Para fines comparativos, se formó otro conjunto de celdas Swagelok usando como electrolito una disolución que comprendía disolución de LiPF_6 1 M en carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC) (50/50 p/p).

Una vez que se ensamblaron, se ciclaron las celdas Swagelok entre 0,01 y 1,5 V en modo galvanostático ($0,15 \text{ mAcm}^2$) usando un sistema MacPile (Biologic®, Claix, Francia) a una velocidad de C de C/20. Con el fin de estudiar el comportamiento de exfoliación en electrodos de grafito, se cargaron los electrodos de grafito (litieron) a una velocidad de C de C/20 con electrolitos. La figura 1 muestra el comportamiento de ciclado de las celdas. Tal como se evidenció, el electrolito que contenía la glima impedida terc-DG mostró un rendimiento estable, mientras que el electrolito del estado de la técnica de comparación mostró una disminución apreciable después de 100 ciclos. Luego se desmontaron las celdas y se lavaron los electrodos de grafito con DMC seco, seguido por secado en atmósfera de argón.

Ejemplo 2. Ensayos de capacidad de ciclado galvanostático a diferentes temperaturas

Se ciclaron celdas Swagelok®, tal como las definidas en el ejemplo 1, con los electrolitos de EC/terc-DG a 55°C para una serie y a 70°C para otra serie. De manera similar al ejemplo 1, el ciclado fue estable. La figura 2 muestra los resultados para los 30 primeros ciclos. En tales condiciones, especialmente a 70°C, es imposible ciclar el electrolito de EC/DMC LiPF_6 del estado de la técnica.

Ejemplo 3. Ensayos de descarga galvanostática en celdas que tienen diferente composición de electrolito.

Además de las celdas preparadas con los electrolitos del ejemplo 1, se construyeron dos nuevas series de celdas: una con una glima no impedida, dimetil éter de dipropilenglicol (glima DP) en una proporción de EC/DG 50:50 p/p y soluto de LiFSI 1 M; una segunda con carbonato de propileno (PC). Se litieron los cuatro tipos de celdas con reducción de ciclo hasta 0,01 V, luego se desmontaron en la cámara seca y se lavaron los electrodos de grafito con DMC seco, seguido por secado en atmósfera de argón. Se examinaron los electrodos con un microscopio electrónico de barrido, SEM (Philips XL30) para buscar delaminación de los planos gráficos a 40000x aumentos. Las micrografías en la figura 3 (parte superior) muestran claramente la ausencia de exfoliación para las glimas impedidas y para el electrolito de EC/DMC con LiPF_6 1 M comercial. Los electrolitos de glima no impedida y PC muestran extensa exfoliación tal como se notificó para el último (AN Dey y BP Sullivan, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 222 (1970)). En los perfiles de descarga galvanostática, sin embargo, el comportamiento de la glima DP es diferente de la de PC, la primera muestra una capacidad reducida debido a la formación de una $\text{Li}_x(\text{DP})_y\text{C}_6$ ($x, y \ll 1$) ternaria mientras que la última revela una reducción continua de PC en propileno y Li_2CO_3 .

Ejemplo 4. Ensayos de capacidad de descarga en celdas que tienen etil-terc-butil éter de dietilenglicol como glima impedida.

Se sometieron a ensayo las celdas del ejemplo 1 para valorar su capacidad para suministrar potencia en función de la velocidad de descarga (velocidad de C/n). Se eligió la capacidad a C/20 (descarga en 20 horas) como la referencia para la capacidad del 100%. En la figura 4, la representación gráfica de la capacidad restante cuando se aumenta la velocidad desde C/20 hasta 5C muestra que la capacidad permanece constante con la EC/terc-DG/LiFSI 1 M hasta 2C, a pesar del hecho de que este electrolito es más viscoso que el electrolito comercial de referencia EC/DMC/ LiPF_6 . El punto de inflamación del electrolito de la invención es bastante más alto que el que contiene DMC volátil (16,7°C), es decir es demasiado cercano a temperatura ambiente.

Ejemplo 5. Ensayos de conductividad dependiente de la temperatura.

Además de los dos electrolitos del ejemplo 1, se preparó un tercer electrolito con EC y la glima impedida metil-terc-butil éter de etilenglicol (más adelante en el presente documento monoglima) en una proporción del 50 p/p con LiFSI 1 M como soluto. En la figura 5, se muestra la conductividad de los tres electrolitos, en función de la temperatura expresada como $1000/T$. Tal como puede observarse, ambos electrolitos con glimas impedidas tienen

conductividades ligeramente menores que la EC/DMC/LiPF₆ de referencia, pero comparables, sin reducción en cuanto a la potencia específica tal como se muestra en el ejemplo 4, y para ambas glimas, un punto de inflamación reducido en comparación con las muestras que contienen DMC.

- 5 Ejemplo 6. Ensayos de capacidad de ciclado galvanostático en celdas Swagelok que comprenden una composición de electrolito que tiene dibutil éter de dietilenglicol (fuera del ámbito de las reivindicaciones) como electrolito de glima impedida.

10 Se purificó dibutil éter de dietilenglicol comercial (Aldrich®) (más adelante en el presente documento dibutil-diglima) mediante mezclado con hidruro de sodio seguido por destilación. Se preparó un electrolito a partir de EC y dibutil-diglima (50:50 p/p) en la que se disolvió LiFSI 1 M. Se formaron celdas Swagelok tal como en el ejemplo 1 y se ciclaron entre 0,01 y 1,5 V en modo galvanostático a una velocidad de C/20. La figura 6 muestra los primeros 40 ciclos de una celda que muestra un rendimiento estable y una razón de carga/descarga del 100% más allá del 10° ciclo.

- 15 Ejemplo 7. Ensayos de capacidad de descarga en celdas que tienen metil-terc-butil éter de etilenglicol como glima impedida.

20 Se sometieron a ensayo celdas formadas tal como en el ejemplo 1 para determinar su capacidad para suministrar potencia en función de la velocidad de descarga (velocidad de C/n). El electrolito era en este caso una mezcla de EC y metil-terc-butil éter de etilenglicol (más adelante en el presente documento monoglima), 50:50 p/p con LiFSI 1 M como soluto. Se eligió la capacidad a C/20 (descarga en 20 horas) como la referencia para la capacidad del 100%. En la figura 7, la representación gráfica de la capacidad restante cuando se aumenta la velocidad desde C/20 hasta 5C muestra que la retención de capacidad con EC/monoglima/LiFSI 1 M es superior que la del electrolito de EC/DMC/LiPF₆ 1 M del estado de la técnica, especialmente a velocidades > 1C.

- 25 Ejemplo comparativo 1.

30 Se preparó un electrolito según el ejemplo 8 de EP 2 270 917 A1 mediante mezcla de 5,35 g de dimetil éter de dietilenglicol, 4,6 de LiPF₆ anhidro con 30 mL de 2,2,2-trifluoroetil-1',1',2',2'-tetrafluoroetiléter (referido en industria HFE347pcf). Este electrolito se utilizó en una celda electroquímica con litio metal/electrolito bajo configuración de ensayo/grafito. El electrodo de grafito se polarizó de forma negativa aplicando una corriente que correspondía a una velocidad de C/20 calculado sobre la capacidad teórica del grafito (385 mAh) suministrada en 20 horas. Tal como se puede ver en la figura 8, línea continua, se obtiene el voltaje final de 0,01 mV en 68 horas. Este exceso de capacidad, que no es reversible, es la firma del disolvente de intercalación conjunta seguido de reducción de los componentes orgánicos del electrolito empezando a 1,4 V. En contraste, también en la figura 8, línea discontinua, el trazado de un electrolito que comprende una glima impedida (etil-terc-butil éter de dietilenglicol) como la utilizada en la invención, muestra el perfil de voltaje de intercalación litio-solo grafito, que es perfectamente reversible. Tal como se puede ver de este ejemplo, la enseñanza de EP 2 270 917 A1 no se puede aplicar al electrodo negativo de grafito.

- 40 Ejemplo comparativo 2.

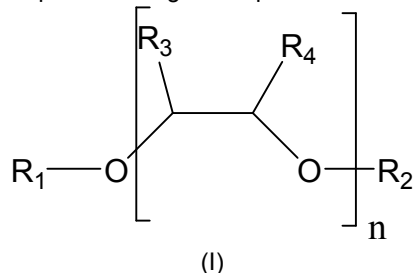
45 Se preparó un electrolito según el ejemplo 8 de EP 2 270 917 A1 mediante mezcla de 7,9 g de dimetil éter de trietilenglicol, 2,6 g de carbonato de propileno, 7,6 de LiPF₆ anhidro con 40 mL de 2,2,2-trifluoroetil-1',1',2',2'-tetrafluoroetiléter. Tal como en el ejemplo comparativo 1, este electrolito se sometió a ensayo en una celda electroquímica: litio metal/electrolito bajo ensayo/grafito. El electrodo de grafito se polarizó de forma negativa aplicando una corriente que correspondía a una velocidad de C/20 calculado sobre la capacidad teórica del grafito (385 mAh) suministrada en 20 horas. Tal como se puede ver en la figura 9, en similitud a la figura del ejemplo comparativo 1, es visible una reducción del electrolito que empieza a 1,6 V (línea continua). En contraste, también en la figura 9 (línea discontinua), el trazado para el electrolito que comprende la glima impedida (terc-DG) utilizada en la invención muestra el perfil de voltaje de intercalación litio-solo grafito. También merece la pena señalar que el electrolito del ejemplo comparativo 2 podría suministrar a una capacidad de descarga de solo 260 mAh/g (tendencia decreciente), mientras que las celdas cicladas con el electrolito de glima impedida suministran a una capacidad de descarga de 350 mAh/g con retención de capacidad estable. Tal como se observa otra vez en este ejemplo, la enseñanza de EP 2 270 917 A1 no se puede aplicar a electrodo de grafito.

55

REIVINDICACIONES

1. Celda electroquímica que comprende:

5 a) una composición de electrolito que comprende una glima impedida estéricamente de fórmula general (I):



o mezclas de la misma,

en la que:

n es 1 ó 2;

R₁ es un alquilo C₁-C₂ lineal;

R₂ es un alquilo C₃-C₆ lineal o ramificado;

R₃ se selecciona de H y metilo;

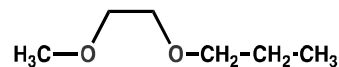
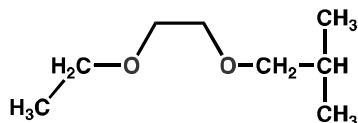
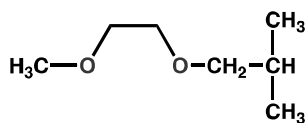
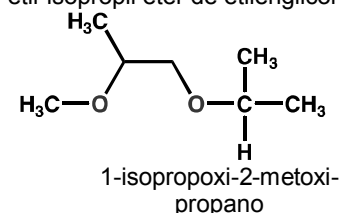
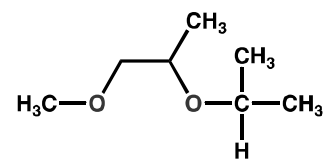
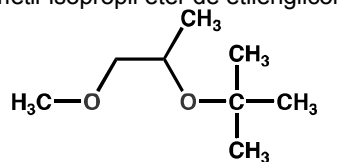
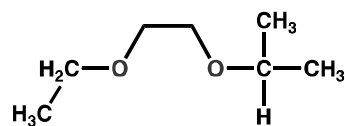
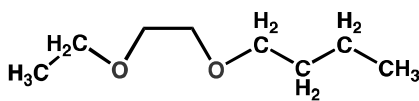
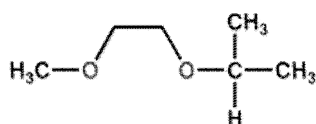
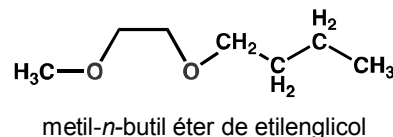
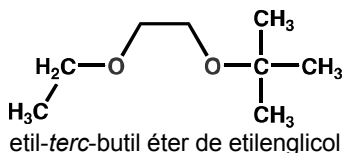
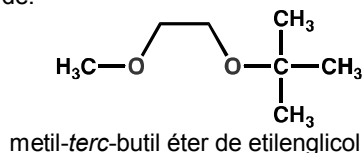
R₄ se selecciona de H y metilo;

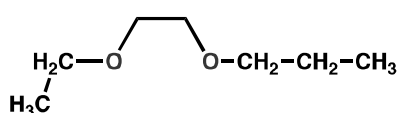
con la condición de que R₃ y R₄ no pueden ser simultáneamente un grupo metilo; y

b) un electrodo negativo, en donde dicho electrodo negativo comprende un material de electrodo negativo que comprende grafito.

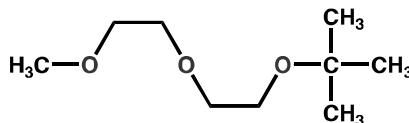
20 2. Celda electroquímica según la reivindicación 1, en la que R₂ se selecciona de n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

3. Celda electroquímica según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la glima impedida estéricamente se selecciona de:

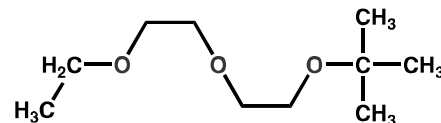




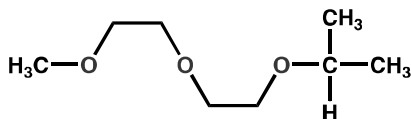
etil-propil éter de etilenglicol



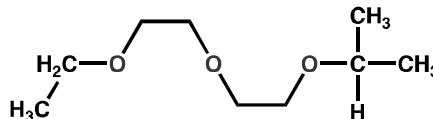
metil-*terc*-butil éter de dietilenglicol



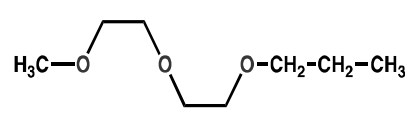
etil-*terc*-butil éter de dietilenglicol



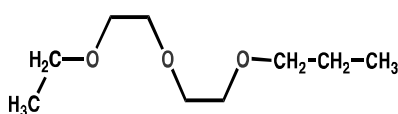
metil-isopropil éter de dietilenglicol



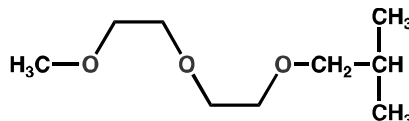
etil-isopropil éter de dietilenglicol



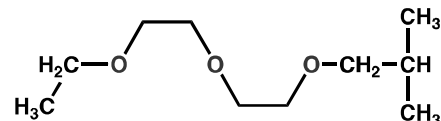
metil-propil éter de dietilenglicol



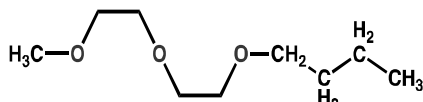
etil-propil éter de dietilenglicol



metil-isobutil éter de dietilenglicol



etil-isobutil éter de dietilenglicol



metil-*n*-butil éter de dietilenglicol

y mezclas de los mismos.

4. Celda electroquímica según la reivindicación 3, en la que la glima impedida estéricamente se selecciona de metil-*terc*-butil éter de etilenglicol, etil-*terc*-butil éter de etilenglicol, metil-isopropil éter de etilenglicol, etil-isopropil éter de etilenglicol, 1-metoxi-2-*terc*-butoxi-propano, 1-metoxi-2-isopropoxi-propano, 1-isopropoxi-2-metoxi-propano, metil-*terc*-butil éter de dietilenglicol, etil-*terc*-butil éter de dietilenglicol, metil-isopropil éter de dietilenglicol, etil-isopropil éter de dietilenglicol, y mezclas de los mismos.

5. Celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición de electrolito comprende además un codisolvente.

6. Celda electroquímica según la reivindicación 5, en la que el codisolvente se selecciona de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), dimetilsulfona (DMS), etil-metil-sulfona (EMS), tetrametilsulfona (TMS), succinonitrilo, adiponitrilo, glutaronitrilo, N-metiloxazolidinona, una tetraalquilsulfonamida de fórmula $R^5R^6NSO_2NR^5R^6$, en la que R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de metilo y etilo, y sus mezclas.

7. Celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la composición de electrolito comprende además una sal de litio o una sal de sodio.

8. Celda electroquímica según la reivindicación 7, en la que la sal de litio se selecciona de $LiBF_4$, $LiAsF_6$, LiI , $LiCF_3SO_3$, $Li[(CF_3SO_2)_2N]$, $LiPF_6$, $Li[(CF_3CF_2SO_2)_2N]$, $Li[(C_2F_5SO_2)_2N]$, $Li[(FSO_2)_2N]$, $Li[(FSO_2)(C_4F_9SO_2)N]$, $Li[(FSO_2)(CF_3CF_2SO_2)N]$, $LiClO_4$, $LiB(C_2O_4)_2$, $Li[BF_2C_2O_4]$, la sal de litio de 4,5-diciano-1,2,3-triazol, la sal de litio de 4,5-diciano-2-trifluorometil-imidazol, la sal de litio de 4,5-diciano-2-pentafluoroetil-imidazol, y mezclas de los mismos.

9. Celda electroquímica según la reivindicación 7, en la que la sal de sodio se selecciona de $NaBF_4$, $NaAsF_6$, NaI , $NaCF_3SO_3$, $Na[(CF_3SO_2)_2N]$, $NaPF_6$, $Na[(CF_3CF_2SO_2)_2N]$, $Na[(C_2F_5SO_2)_2N]$, $Na[(FSO_2)_2N]$, $Na[(FSO_2)(CF_3CF_2SO_2)N]$, $Na[(FSO_2)(C_4F_9SO_2)N]$, $NaClO_4$, $NaB(C_2O_4)_2$, $Na[BF_2C_2O_4]$, la sal de sodio de 4,5-diciano-1,2,3-triazol, la sal de sodio de 4,5-diciano-2-trifluorometil-imidazol, la sal de sodio de 4,5-diciano-2-pentafluoroetil-imidazol, y mezclas de los mismos.

10. Dispositivo de almacenamiento de energía, que comprende al menos una celda electroquímica según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 10, que es una batería de litio o una batería de sodio.

12. Batería de litio, que comprende:

- a) una composición de electrolito que comprende una glima impedida estéricamente de fórmula general (I) según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, un codisolvente y una sal de litio;
- b) un electrodo negativo que comprende un material de electrodo negativo que comprende grafito, natural o artificial, puro o mezclado con carbono no grafitico; y
- c) un electrodo positivo.

13. Batería de litio según la reivindicación 12, en la que el electrodo positivo comprende un material seleccionado de:

- óxidos de litio estratificados $\text{Li}_x\text{M}'\text{O}_2$, en la que M' es Co, Ni o Mn;
 - espinelas Li_xMnO_4 , en la que en ambos casos una fracción de menos del 15% de los elementos de transición M' y Mn puede reemplazarse por Al, Mg o Li;
 - fosfatos de litio $\text{Li}_x\text{M}''\text{PO}_4$, en la que M'' es Fe o Mn, en la que una fracción de menos del 10% del elemento de transición M'' puede reemplazarse por Mg;
 - fluorofosfatos de litio $\text{Li}_{1+x}\text{FePO}_4\text{F}$ o $\text{Li}_x\text{FePO}_3\text{F}_2$;
 - fluorosulfato de litio $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$;
- en la que en todos los casos $0 \leq x \leq 1$, y mezclas de los mismos.

14. Batería de sodio que comprende:

- a) una composición de electrolito que comprende una glima impedida estéricamente de fórmula general (I) según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, un codisolvente y una sal de sodio;
- b) un electrodo negativo que comprende un material de electrodo negativo que comprende grafito, natural o artificial, puro o mezclado con carbono no grafitico; y
- c) un electrodo positivo.

15. Batería de sodio según la reivindicación 14, en la que el electrodo positivo comprende un material seleccionado de:

- $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ de la estructura de tipo olivino;
- $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_2$;
- FePO_4F ;
- $\text{Na}_x\text{FePO}_3\text{F}_2$,
- $\text{Na}_z\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$,

y mezclas de los mismos,

en las que $0 \leq x, y \leq 1$; $0,1 \leq z \leq 1$.

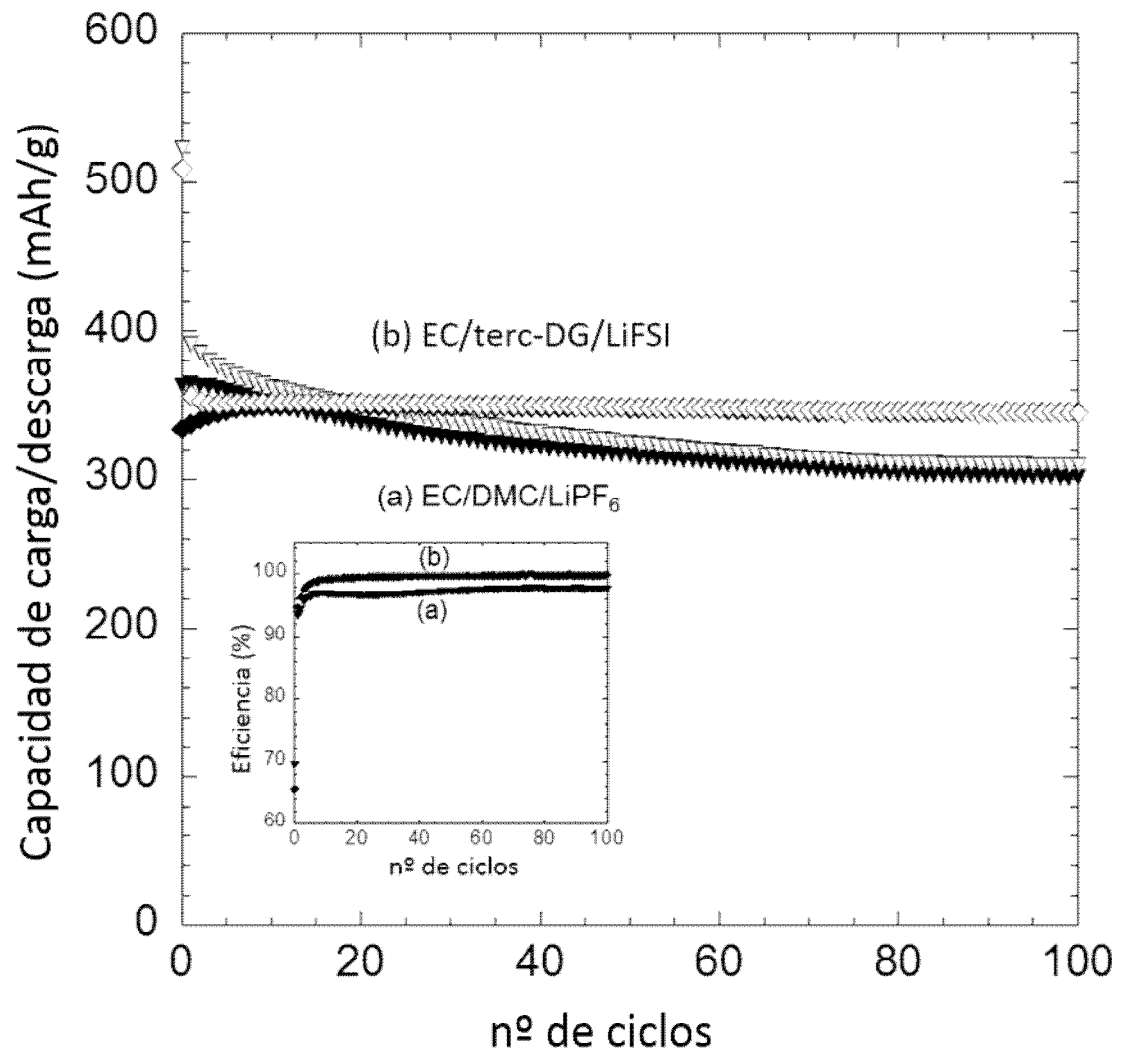


Figura 1

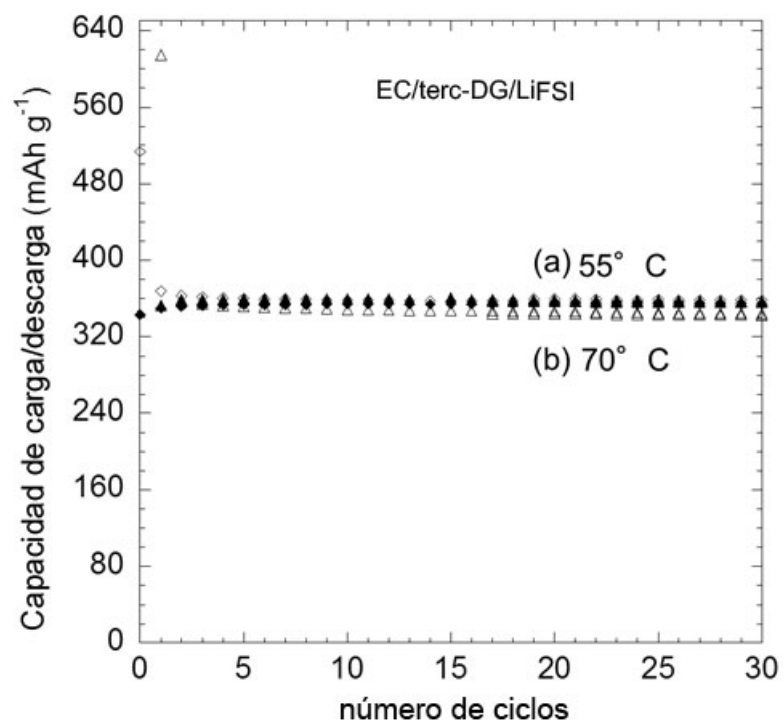


Figura 2

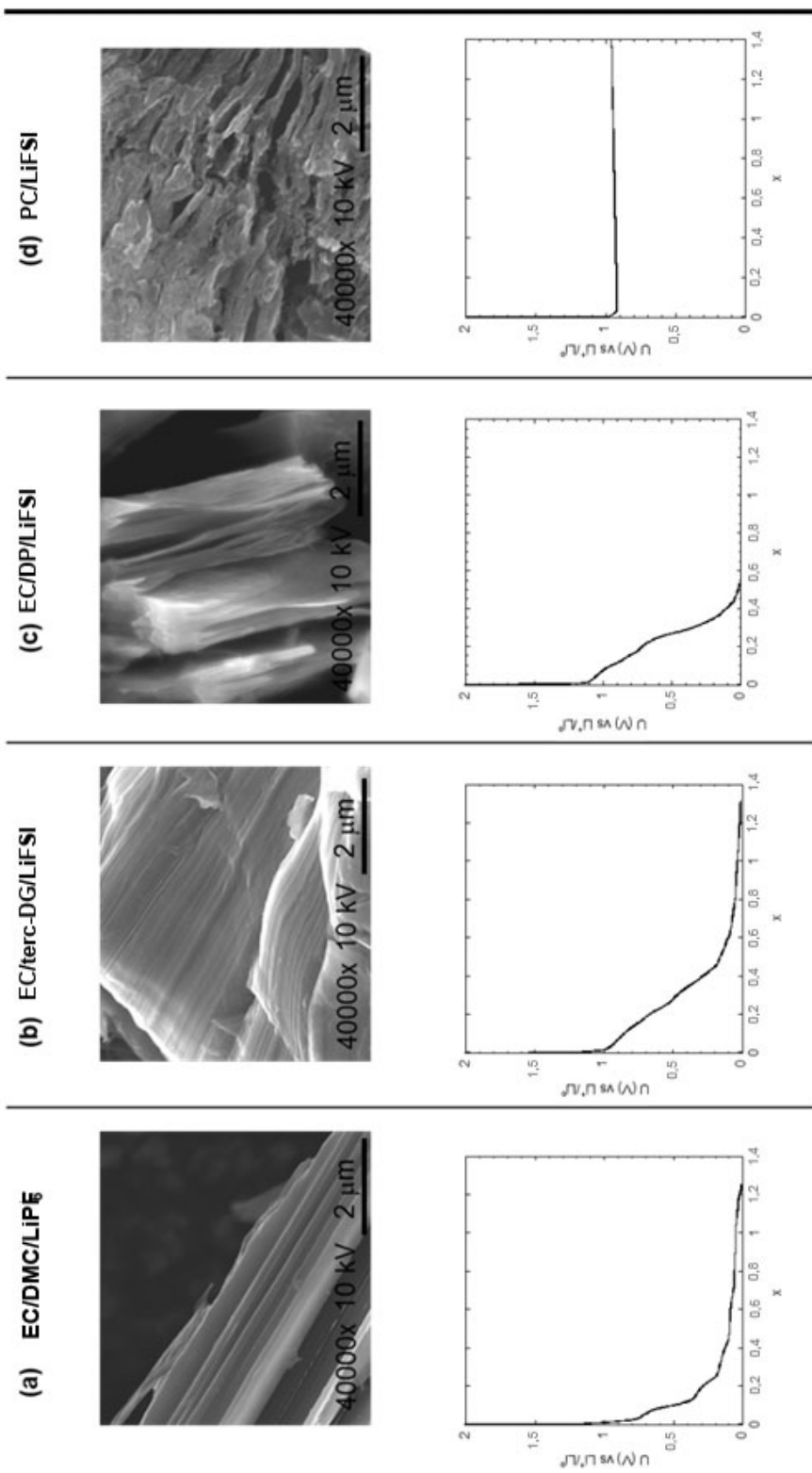


Figura 3

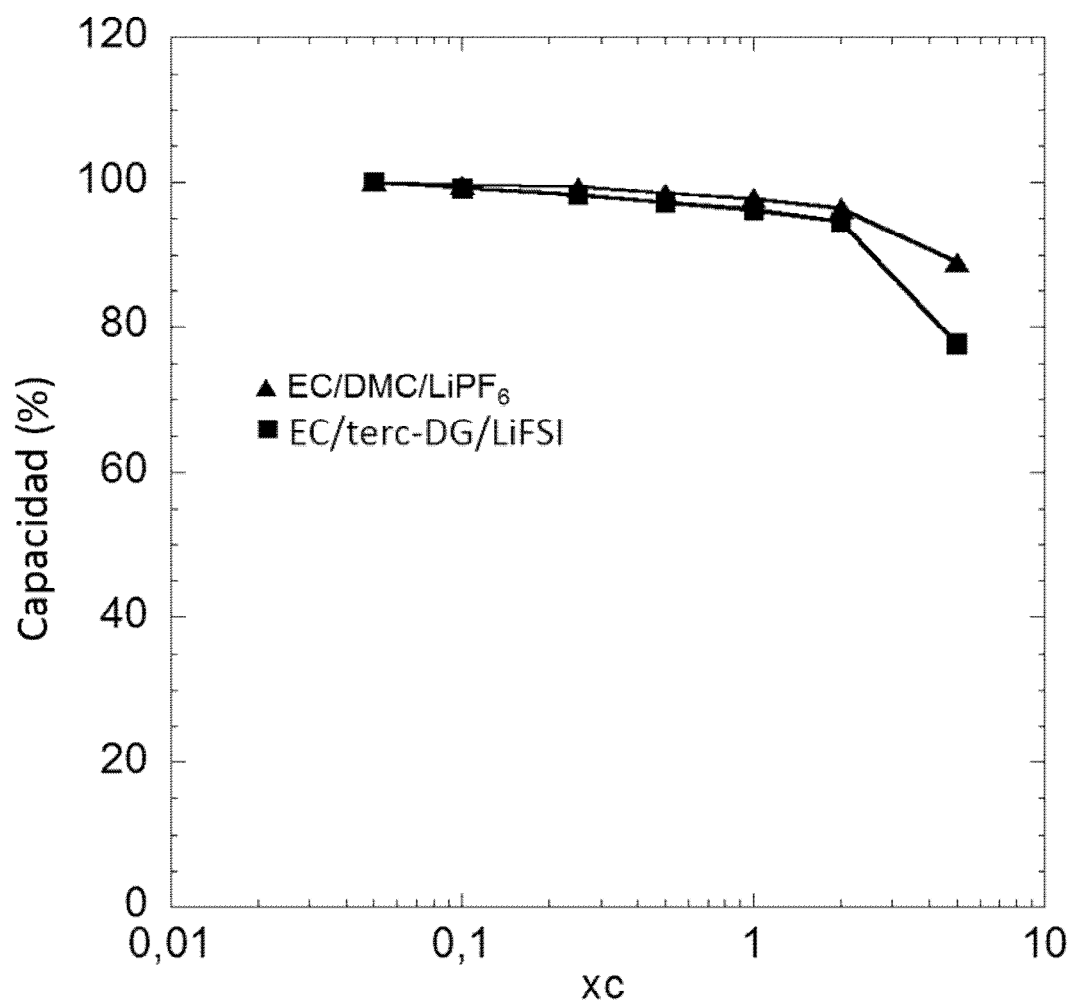


Figura 4

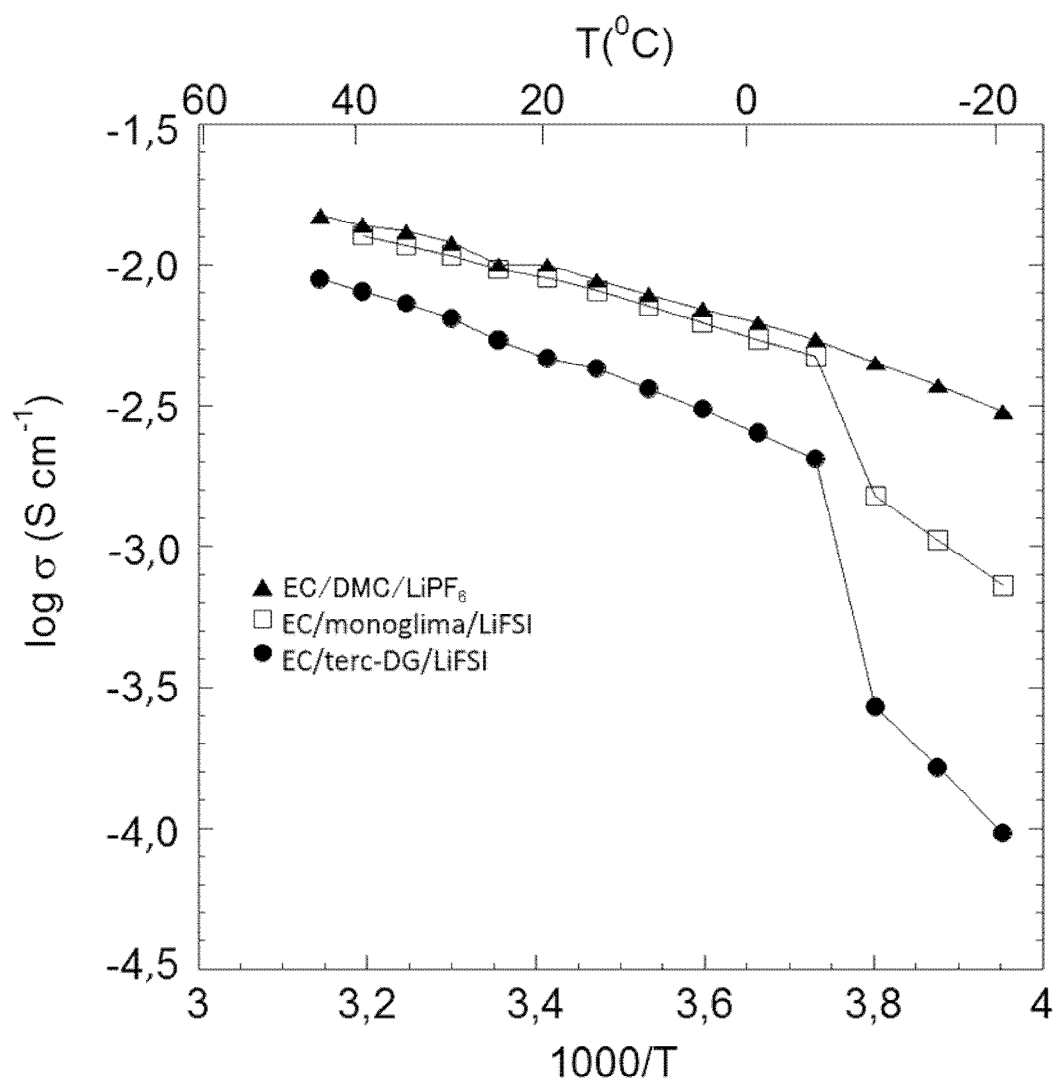


Figura 5

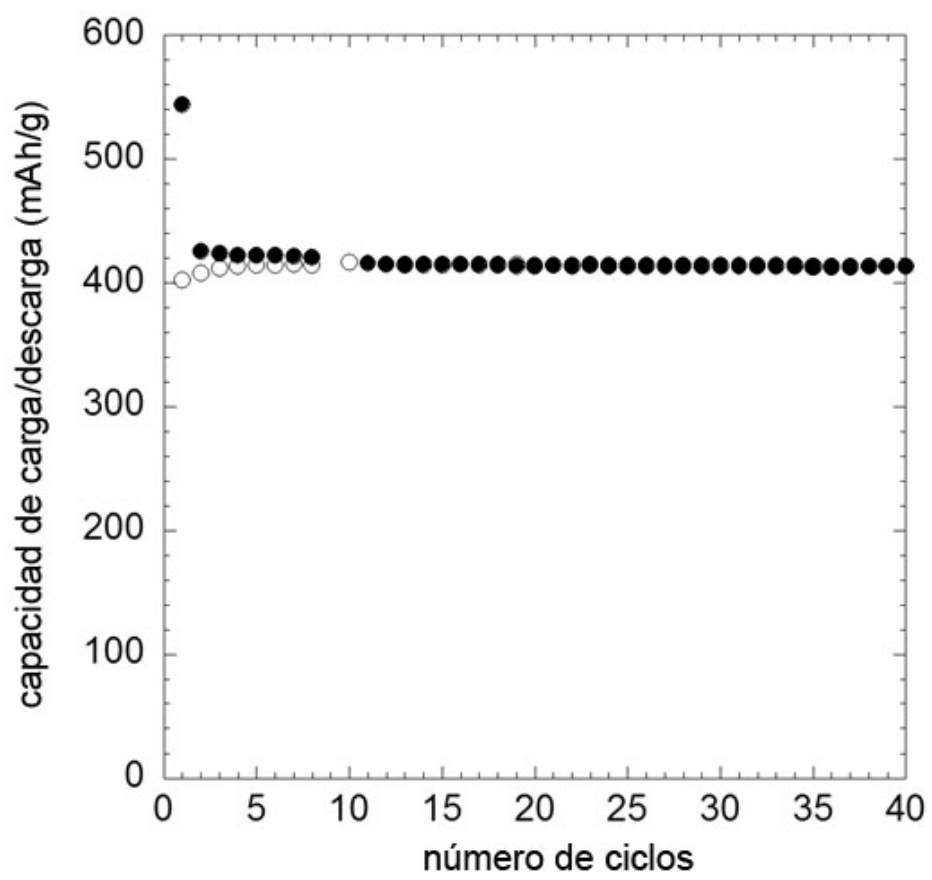


Figura 6

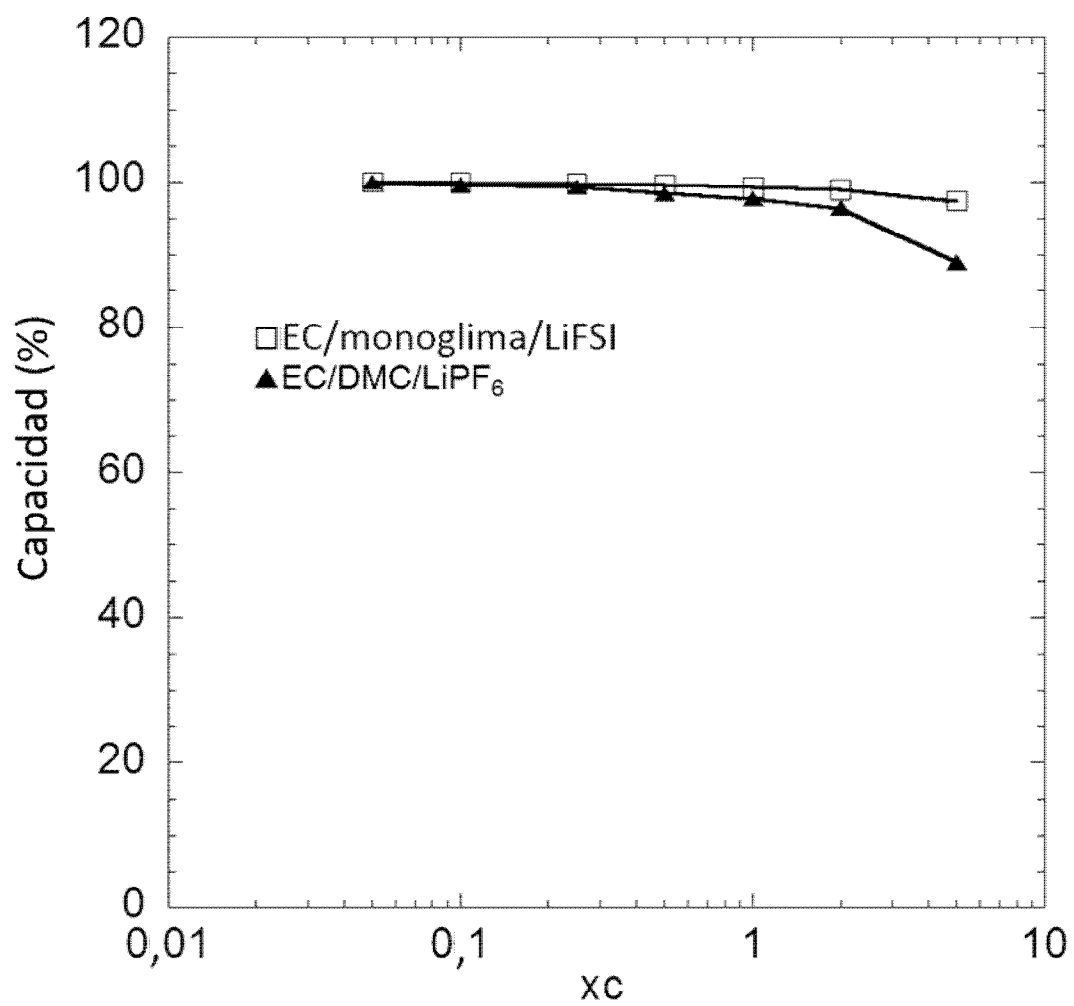


Figura 7

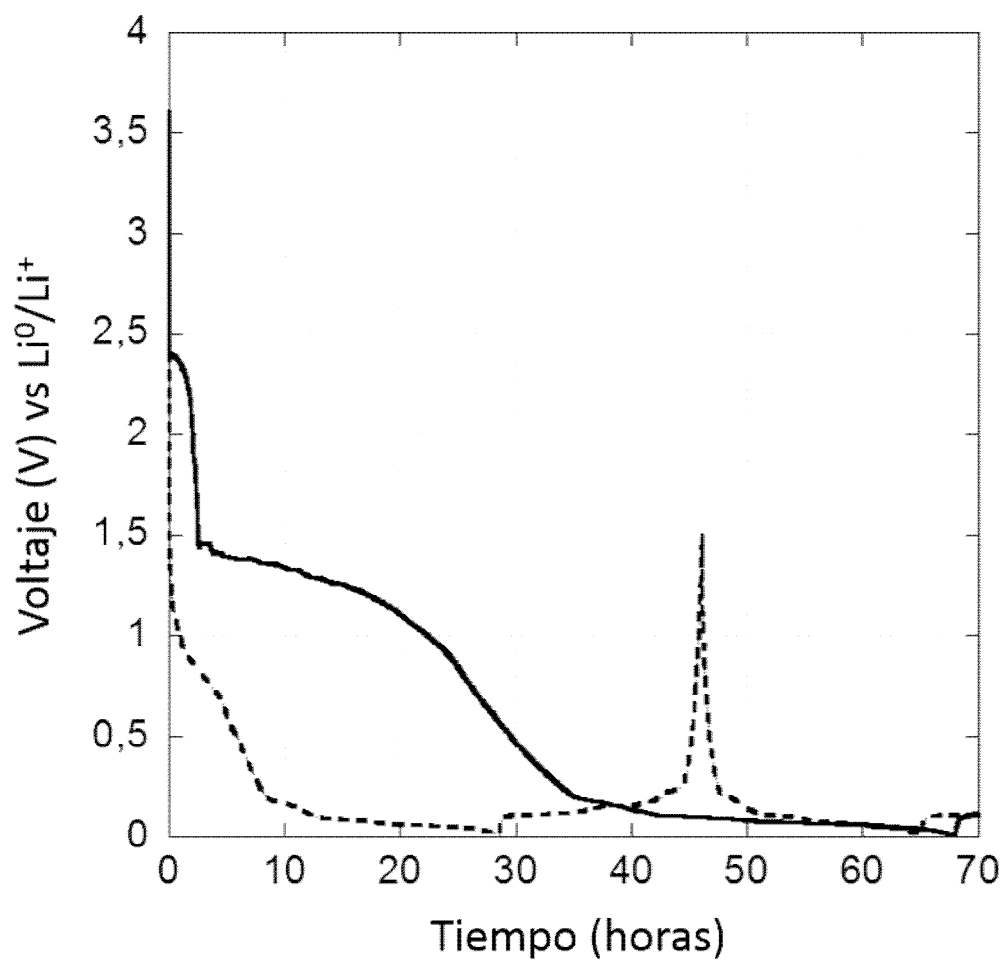


Figura 8

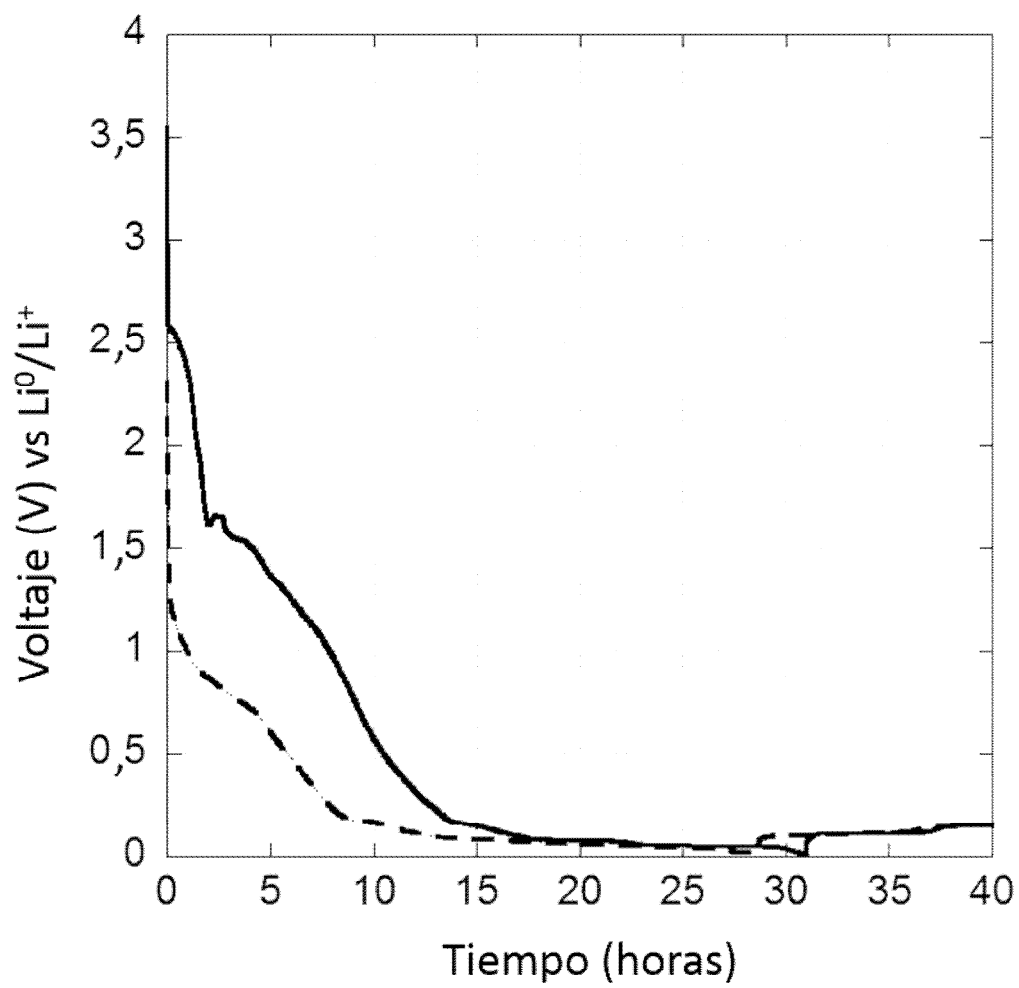


Figura 9