

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 850**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)
H01G 9/035 (2006.01)
H01G 11/58 (2013.01)
H01G 11/62 (2013.01)
H01B 1/12 (2006.01)
H01M 10/0568 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2015 PCT/EP2015/063449**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15193293**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2015 E 15747388 (5)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 3155684**

54 Título: **Líquido iónico específico y método de preparación del mismo**

30 Prioridad:

16.06.2014 FR 1455489

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GALIANO, HERVÉ y
 ANOUTI, MÉRIEM**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 711 850 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

Líquido iónico específico y método de preparación del mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a nuevos líquidos iónicos que resultan de la asociación entre un catión específico y un anión específico, estos líquidos iónicos presentando buenas propiedades de conductividad, una baja viscosidad así como un gran campo de electroactividad.

10 Por lo tanto es totalmente natural que estos líquidos iónicos puedan encontrar aplicación como electrolitos en dispositivos de almacenamiento de energía, tales como las baterías de litio-azufre o incluso en dispositivos solares, tales como las celdas solares de pigmento fotosensible.

15 Los líquidos iónicos son sales que se presentan en estado líquido a temperatura ambiente, estos líquidos iónicos pudiéndose representados con la siguiente fórmula general:



20 en la que:

*A⁺ representa un catión generalmente orgánico; y

*X⁻ representa un anión orgánico o mineral.

25 De forma ideal, no tienen tensión de vapor mensurable y presentan una gran estabilidad térmica, lo que hace que los problemas ambientales y de seguridad encontrados con los disolventes orgánicos (tanto si es en términos de volatilidad, evaporación y riesgos de inflamabilidad o de explosión) se eliminen con ellos. Por lo tanto se pueden calificar de disolventes ecológicos.

30 Sin embargo, los líquidos iónicos pueden presentar una viscosidad importante y por lo tanto conductividades iónicas bajas, lo que conlleva resistencias elevadas a temperatura ambiente.

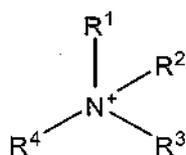
Estos inconvenientes se pueden superar, al menos en parte, usando líquidos iónicos prácticos, en particular los obtenidos a partir de una reacción de transferencia de protones entre un ácido y una base de Brønsted. Debido al hecho de la posibilidad de jugar sobre la naturaleza de los ácidos y las bases que se ponen en juego en la reacción de transferencia, estos líquidos iónicos pueden mostrar, en particular, propiedades modulables en términos de viscosidad y de conductividad, lo que les predispone para entrar en la constitución de electrolitos conductores de protones adecuados, en particular para su uso en un gran intervalo de temperaturas de uso.

40 El documento EP 2388853 se refiere a líquidos iónicos que consisten en un par que comprende un anión sulfuro/polisulfuro y un catión orgánico, líquidos iónicos que sirven como electrolitos redox en dispositivos electroquímicos y/u optoelectrónicos.

45 A la vista de lo que ya existe, los autores de la presente invención ha desarrollado una nueva clase de líquidos iónicos, que en particular responden también a las características que se han mencionado anteriormente y, lo que es más, permiten obtener densidades de potencia y densidades de energía importantes, cuando se usan como electrolitos en dispositivos de almacenamiento de energía.

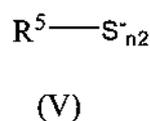
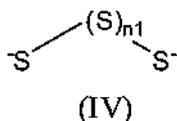
Exposición de la invención

50 Por lo tanto estos nuevos líquidos iónicos comprenden la asociación de un catión de la fórmula (I) que sigue a continuación:



(I)

55 y de un anión elegido entre los aniones de las fórmulas (IV) y (V) que siguen a continuación:



en las que:

- 5 - R¹ a R⁴ representan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, alifático o cíclico, con la condición de que al menos uno de los grupos R¹ a R⁴ represente un grupo hidrocarburo alifático que comprende al menos dos átomos de carbono y al menos uno de los grupos R¹ a R⁴ represente un átomo de hidrógeno;
- 10 - R⁵ es un grupo hidrocarburo cíclico;
- n₁ es un número entero igual a 1, 2, 3, 4, 5 o 6; y
- n₂ es un número entero igual a 1, 2, 3 o 4.

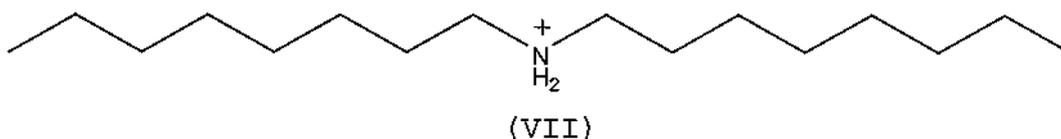
Por lo tanto, el líquido iónico de la invención es un líquido iónico, en el que el catión es un catión de la fórmula (I) y el anión es un anión de la fórmula (IV) o un anión de la fórmula (V) tal como se han definido anteriormente.

15 Siempre respetando las condiciones que se han mencionado anteriormente, cuando los grupos R¹ a R⁴ corresponden a un grupo hidrocarburo alifático, se puede tratar de un grupo alquilo.

20 De forma más específica, siempre respetando las condiciones que se han mencionado anteriormente, cuando los grupos R¹ a R⁴ corresponden a un grupo hidrocarburo alifático, se puede tratar de un grupo hidrocarburo alifático que comprende al menos dos átomos de carbono, tal como un grupo alquilo.

25 De forma incluso más específica, el grupo hidrocarburo alifático que comprende al menos dos átomos de carbono puede ser un grupo hidrocarburo, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 16 átomos de carbono, tal como un grupo alquilo, por ejemplo, un grupo alquilo de fórmula CH₃-(CH₂)_n- con n siendo un número entero que varía de 1 a 15 (por ejemplo, un grupo n-octilo).

30 De forma más particular, al menos dos de los grupos R¹ a R⁴ son grupos hidrocarburos alifáticos que comprenden al menos dos átomos de carbono tal como se han definido anteriormente y al menos uno de los grupos R¹ a R⁴ es un átomo de hidrógeno, un ejemplo específico que recae dentro del alcance de esta definición siendo el catión dioctilamonio de la fórmula (VII) que sigue a continuación:



35 Como se ha mencionado anteriormente, R¹ a R⁴ pueden representar un grupo hidrocarburo cíclico, del mismo modo que R⁵ representa un grupo hidrocarburo cíclico, con la condición de que, siempre y cuando que las condiciones que se han denunciado anteriormente con respecto a los grupos R¹ a R⁴ se respeten.

40 De forma clásica, por « grupo hidrocarburo cíclico », se hace referencia a todo grupo hidrocarburo, saturado o insaturado, que está formado por uno o varios ciclos de hidrocarburo, el o los ciclos comprendiendo al menos 3 átomos de carbono.

45 Cuando se trata de un grupo hidrocarburo cíclico saturado, se puede tratar de un grupo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, biciclohexilo, biciclododecilo, etc.

50 Cuando se trata de un grupo hidrocarburo cíclico insaturado, se puede tratar de un grupo aromático y de forma más específica un grupo arilo.

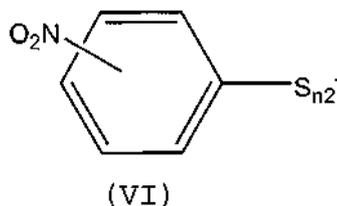
De forma clásica, por « grupo arilo », se hace referencia a un grupo monocíclico o policíclico que satisface la regla de Hückel, es decir, que presenta un número de electrones π des localizados igual a 4n + 2 (con n = 0, 1, 2, 3,...), este grupo pudiendo comprender al menos 5 átomos de carbono, por ejemplo, de 5 a 18 átomos de carbono. A modo de ejemplos de grupo arilo susceptible de uso, se pueden mencionar los grupos ciclopentadienilo, fenilo, bencilo, bifenilo, pirenilo, naftalenilo, fenantrenilo y antraceniilo.

55 El grupo hidrocarburo cíclico, tal como un grupo aromático, puede estar opcionalmente sustituido, lo que significa, en otros términos, que uno o varios átomos de hidrógeno portado(s) por el o los ciclos está (están) sustituido(s) con

grupos, que se pueden elegir, por ejemplo, entre los átomos de halógeno, los grupos alcohol, éter, amino, ácido carboxílico, éster, nitrilo, amido, nitro, tiol, tioéster, sililo, fosfino o fosforilo.

De forma más específica, R^5 puede ser un grupo fenilo, tal como un grupo fenilo opcionalmente sustituido, por ejemplo, por al menos un grupo nitro $-NO_2$.

A modo de ejemplo, el anión puede ser un anión de la fórmula (VI) que sigue a continuación:



con n_2 siendo tal como se ha definido anteriormente, por ejemplo n_2 siendo igual a 1 o 2.

Cuando el anión entra dentro del alcance de la definición de los aniones de la fórmula (IV) que se ha mencionado anteriormente, este puede responder a la fórmula específica S_4^{2-} .

A modo de ejemplo, un líquido iónico de acuerdo con la invención es un líquido iónico, en el que el catión responde a la fórmula (VII) tal como se ha definido anteriormente y en el que el anión es un anión de la fórmula S_4^{2-} o de fórmula (VI) tal como se han definido anteriormente.

Estos líquidos iónicos se pueden usar solos o en mezcla con al menos un disolvente orgánico, para formar un electrolito.

En el caso en el que el líquido iónico se usa en mezcla con al menos un disolvente orgánico, la invención se refiere por lo tanto a una composición que comprende al menos un líquido iónico tal como se ha definido anteriormente y al menos un disolvente orgánico.

Si fuera el caso, el disolvente orgánico se puede elegir entre nitrilos, alcoholes, amidas, carbonatos lineales, carbonatos cíclicos.

De forma más específica, el disolvente orgánico puede ser un disolvente amida, tal como dimetilacetamida.

Además, las composiciones de la invención pueden comprender una sal de litio.

A modo de ejemplos, la sal de litio se puede elegir entre el grupo que consiste en $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_3$, $LiN(C_2F_5SO_2)$, bis(trifluorometilsulfonyl)imida de litio (conocida con la abreviatura LiTFSI) $LiN[SO_2CF_3]_2$, bis(oxalato)borato de litio (conocida con la abreviatura LIBOB), bis(flurosulfonyl)imida de litio (conocida con la abreviatura LiFSI), $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$ (conocido con la abreviatura LiFAP), trifluorometanosulfonato de litio (conocido con la abreviatura LiTf), bis-trifluorometanosulfonylimidas de litio (conocida con la abreviatura Lilm) y las mezclas de los mismos.

La sal de litio puede estar comprendida, en el electrolito, a una concentración que varía hasta 5 M, por ejemplo 1 M.

En las composiciones de la invención, el líquido iónico que se ha mencionado anteriormente puede estar presente en una cantidad de al menos un 10 % en masa con respecto a la masa total de la composición y puede variar hasta un 85 % en masa con respecto a la masa total de la composición.

A modo de ejemplo, una composición que comprende, como líquido iónico, el líquido iónico de fórmula $[(C_8H_{17})_2N^+H_2]_2S_4^{2-}$ y con una concentración de $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l de dimetilacetamida presenta una buena conductividad de 1,8 mS/cm a 25 °C y una baja viscosidad de 2,7 mPa.s a 25 °C.

Esta composición también presenta un gran campo de electroactividad, por ejemplo, que varía hasta 3,6 V sobre un electrodo de platino y hasta 2 V sobre un electrodo de carbón activo.

De manera más general, las composiciones de la invención a base de un disolvente de dimetilacetamida pueden presentar un carácter iónico con conductividades que pueden variar de 1,8 mS/cm a 25 °C a 10 mS/cm a 80 °C y una viscosidad de 1,7 mPa.s a 80 °C a 2,7 mPa.s a 25 °C.

Los líquidos iónicos de la invención y las composiciones que los comprenden se pueden preparar con un método

original que implica en particular el uso de un líquido iónico intermedio que presenta capacidades receptoras y estructurantes, adecuado en particular para reducir el azufre o los compuestos de disulfuros orgánicos para formar líquidos iónicos de acuerdo con la invención.

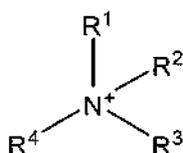
5 Por lo tanto la invención se refiere un método de preparación de un líquido iónico tal como se ha definido anteriormente o de una composición tal como se ha definido anteriormente, dicho método comprendiendo las siguientes etapas:

a) una etapa de reacción:

10

*de un líquido iónico intermedio que comprende la asociación:

- de un catión elegido entre fórmulas (I) que siguen a continuación:



(I)

15

en las que:

20

- R¹ a R⁴ son tal como se han definido anteriormente, es decir, que R¹ a R⁴ representan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, alifático o cíclico, con la condición de que al menos uno de los grupos R¹ a R⁴ represente un grupo hidrocarburo alifático que comprende al menos dos átomos de carbono y al menos uno de los grupos R¹ a R⁴ represente un átomo de hidrógeno; y

25

- de un anión adecuado para reducir el azufre S₈ o un compuesto de fórmula R⁵-S-S-R⁵, R⁵ siendo tal como se ha definido anteriormente, dicho anión se puede elegir entre los aniones formiato, acetato, tartrato, ascorbato u oxalato;

*con azufre S₈ o un compuesto de fórmula R⁵-S-S-R⁵, R⁵ siendo tal como se ha definido anteriormente,

30

mediante lo cual se obtiene un líquido iónico que comprende la asociación de un catión de la fórmula (I) que se ha definido anteriormente y de un anión de fórmulas (IV) o (V) tal como se han definido anteriormente, con n₂ siendo igual a 1;

35

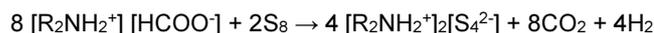
b) cuando se desea obtener un líquido iónico o una composición que comprende al mismo, ese líquido iónico comprende la asociación de un catión de la fórmula (I) y de un anión de fórmula (V), con n₂ siendo igual a 2, una etapa suplementaria de reacción del líquido iónico obtenido en la etapa a) con azufre S₈, siempre que el líquido iónico obtenido en la etapa a) sea el obtenido con el compuesto de fórmula R⁵-S-S-R⁵.

40

Por lo tanto, cuando se desea obtener un líquido iónico que comprende la asociación de un catión de la fórmula (I) y de un anión de fórmula (IV), se trata, de acuerdo con el método de la invención, de hacer reaccionar, con azufre S₈, un líquido iónico intermedio que comprende la asociación de un catión de fórmulas (I) que se han definido anteriormente y de un anión tal como se ha definido anteriormente, es decir, un anión se puede elegir entre los aniones formiato, acetato, tartrato, ascorbato, oxalato.

45

La reacción que se ha mencionado anteriormente, tomando, por ejemplo, un catión de fórmula [R₂NH₂]⁺, se puede esquematizar mediante la siguiente ecuación química:



50

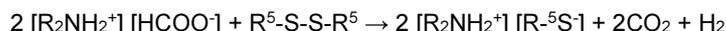
La reacción se puede realizar en presencia de un disolvente orgánico, tal como los que se han mencionado anteriormente, en cuyo caso el final de la reacción es una composición que comprende el líquido iónico de acuerdo con la invención.

55

Cuando se desea obtener un líquido iónico que comprende la asociación de un catión de la fórmula (I) y de un anión de fórmula (V) con n₂ igual a 1, se trata, de acuerdo con el método de la invención, de hacer reaccionar, con un compuesto R⁵-S-S-R⁵, un líquido iónico intermedio que comprende la asociación de un catión de la fórmula (I) que se han definido anteriormente y de un anión reductor tal como se ha definido anteriormente, por ejemplo, elegido entre los aniones formiato, acetato, tartrato, ascorbato, oxalato.

La reacción que se ha mencionado anteriormente, tomando, por ejemplo, un catión de fórmula [R₂NH₂]⁺, se puede

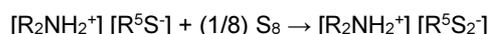
esquematzar mediante la siguiente ecuación química:



- 5 La reacción se puede realizar, también, en presencia de un disolvente orgánico, tal como los que se han mencionado anteriormente, en cuyo caso el final de la reacción es una composición que comprende el líquido iónico de acuerdo con la invención.

- 10 Por último, cuando se desea obtener un líquido iónico que comprende la asociación de un catión de la fórmula (I) y de un anión de fórmula (V) con n_2 igual a 2, el método comprende, además, después de la etapa a), la realización de una etapa suplementaria b), que consiste en hacer reaccionar, con azufre, el líquido iónico obtenido a partir de la etapa a), es decir, el líquido iónico que comprende la asociación de un catión de la fórmula (I) y de un anión de fórmula (V) con n_2 igual a 1.

- 15 La reacción que se ha mencionado anteriormente se puede esquematizar mediante la siguiente ecuación química:



- 20 De acuerdo con el método de la invención, el líquido iónico intermedio que se ha mencionado anteriormente se puede preparar previamente.

- 25 Por ejemplo, este líquido iónico intermedio se puede preparar previamente mediante una reacción ácido-básica sencilla de acuerdo con el mecanismo de Brønsted entre un ácido de Brønsted (por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido tartárico, ácido ascórbico, ácido oxálico) y una base de Brønsted cuya proclamación proporciona los cationes de la fórmula (I) que se ha mencionado anteriormente.

Por lo tanto con este tipo de líquido iónico intermedio constituye un líquido iónico protónico, que se usa como medio reductor para el azufre o para los compuestos de disulfuro que se han mencionado anteriormente.

- 30 Generalmente, los líquidos iónicos intermedios del tipo que se ha mencionado anteriormente pueden presentar una estructura de fase de laminar y un aspecto exterior de gel, por medio del cual el anión, que presenta propiedades reductoras, se inmoviliza y por lo tanto de su poder reductor exacerbado.

- 35 Desde el momento en el que el líquido iónico intermedio se pone en contacto con azufre o un compuesto de disulfuro tal como se ha definido anteriormente, esto conduce, de forma ventajosa, a una reducción estequiométrica del azufre o del compuesto de disulfuro y por lo tanto se forma un líquido iónico de acuerdo con la invención.

- 40 A la vista de las propiedades que se han mencionado anteriormente en particular en términos de conductividad y de viscosidad, los líquidos iónicos de la invención y las composiciones que los comprenden son incluso adecuados para se puedan usar como electrolitos, en particular, en un dispositivo de almacenamiento de energía, por ejemplo, un acumulador de litio-azufre, o incluso una celda solar.

- 45 Por lo tanto la invención también se refiere a un dispositivo de almacenamiento de energía, por ejemplo, del tipo acumulador de litio-azufre, como se ilustra de acuerdo con un modo de realización particular en la figura 5 que se une como anexo, que comprende una celda 1 que comprende un electrodo positivo 3 y un electrodo negativo 5 separados el uno del otro por un separador 7 que comprende, como electrolito, un líquido iónico o una composición de acuerdo con la invención. Además, la celda se puede unir a un depósito 9, que permite, a través de una bomba 11, el transporte del líquido iónico o de la composición de acuerdo con la invención al nivel del separador. La celda también se une a un cargador 13 para realizar las operaciones de carga.

- 50 El electrodo positivo puede ser a base de un material compuesto de carbono/azufre y el electrodo negativo puede ser a base de un material de litio, por ejemplo, un material a base de óxido (s) metálico (s), tal como $Li_4Ti_5O_{12}$.

- 55 A continuación la invención se va a describir en referencia a los ejemplos que se proporcionan a continuación dados a modo ilustrativo y no limitante.

Breve descripción de las figuras

- 60 Las figuras 1 y 2 corresponden a voltamogramas realizados respectivamente con el primer dispositivo y el segundo dispositivo del ejemplo 2.

La figura 3 es un diagrama de Ragone que ilustra la colocación de uno de los acumuladores preparados en el ejemplo 6.

- 65 La figura 4 es un gráfico que ilustra la evolución del potencial E (en V) (expresado con respecto a un electrodo de plata) con respecto al tiempo (en horas) durante ensayos galvanostáticos realizados con uno de los acumuladores preparados en el ejemplo 6.

La figura 5 es una vista en sección de un acumulador de litio-azufre particular de acuerdo con la invención.

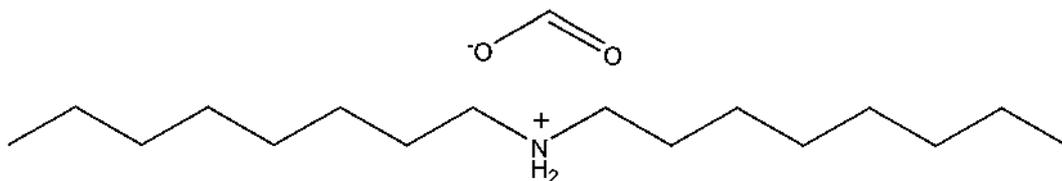
Exposición detallada de modos de realización particulares

5 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la síntesis de un líquido iónico específico (formiato de dioctilamonio, denominado con la abreviatura DOAF), este líquido iónico siendo usado a continuación como agente reductor del azufre o de compuestos de disulfuro orgánicos para la fabricación de un líquido iónico de acuerdo con la invención.

10

El formiato de dioctilamonio (DOAF) responde a la siguiente fórmula:



15 Este líquido iónico se sintetiza mediante reacción estequiométrica de la dioctilamina (241 g, 1 mol) con ácido fórmico (47 g, 1 mol), por medio de lo cual se forma un compuesto de color blanco o ligeramente amarillo que presenta un aspecto de gel que corresponde al formiato de dioctilamonio.

El rendimiento de obtención es de aproximadamente un 99 %.

20

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la síntesis de un líquido iónico de acuerdo con la invención: un polisulfuro de dioctilamonio (DOAPS).

25

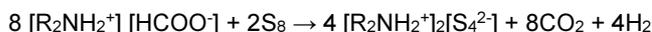
Para realizar esto, se prepara en un primer tiempo, una solución por mezcla estequiométrica de dimetilacetamida (a razón de un 75 % en masa con respecto a la masa total de la solución) y del líquido iónico preparado en el ejemplo 1 que se ha mencionado anteriormente (a razón de un 25 % en masa con respecto a la masa total de la solución).

30 La solución resultante se homogeneiza por agitación con ultrasonidos durante 15 minutos, mediante lo cual se obtiene una solución líquida viscosa de color amarillo.

A esta solución se le añade azufre sólido. La mezcla se agita y se somete a ultrasonidos y se hace de color rojo intenso.

35

Simbolizando el formiato de dioctilamonio con la fórmula $[R_2NH_2]^+[HCOO]^-$ (con R correspondiendo por lo tanto a un grupo n-octilo), la reacción de síntesis se puede ilustrar mediante la siguiente reacción química:



40

A la vista de la ecuación química que se ha mencionado anteriormente, parece que esta reacción no genera ningún producto secundario, en este sentido que, además, el polisulfuro de dioctilamonio, solo se forman productos volátiles (respectivamente dióxido de carbono e hidrógeno).

45 Por lo tanto resulta únicamente una solución de polisulfuro de dioctilamonio muy concentrada en dimetilacetamida.

Esta solución presenta un color rojo intenso, este color pudiendo ser atribuido a la absorción a 500 nm de los iones S_8^{2-} , etapa inicial de la reducción del azufre de acuerdo con la ecuación química ($2S_8 + 4e^- \rightarrow 2S_8^{2-}$). De acuerdo a con una reducción electroquímica, la evolución natural de esta etapa inicial es el paso por la dismutación de los iones S_8^{2-} y a continuación una segunda etapa de reducción para formar los iones S_4^{2-} de acuerdo con la ecuación química ($2S_8^{2-} + 4e^- \rightarrow 4S_4^{2-}$).

50

La solución que se ha mencionado anteriormente se somete a una " caracterización electroquímica con dos dispositivos electroquímico distintos:

55

- un primer dispositivo de tres electrodos que comprenden, respectivamente, un electrodo de carbono/azufre, un electrodo de pseudo-referencia que consiste en un hilo de plata y un contraelectrodo de litio;
- un segundo dispositivo de tres electrodos que comprenden, respectivamente, dos electrodos de carbono activo y un electrodo de referencia que se presenta en forma de un hilo de plata,

la solución que se ha mencionado anteriormente constituyendo el electrolito para estos dos dispositivos.

El electrolito se sometió, para cada uno de estos dispositivos, a un ensayo de voltamperometría cíclica en sistema de swagelock, los resultados de este ensayo siendo indicados respectivamente:

- 5
- en la figura 1 para el primer dispositivo, que ilustra un voltamograma entre 1,4 V y 3 V con respecto a Li⁺/Li; y
 - en la figura 2 para el segundo dispositivo, que ilustra un voltamograma entre -0,8 y 0,6 V con respecto al electrodo de pseudo-referencia de plata.

10 El voltamograma obtenido con el primer dispositivo es característico de los iones polisulfuro S₄²⁻ estables en el líquido iónico.

15 El voltamograma obtenido con el segundo dispositivo demuestra un depósito de azufre en la porosidad del carbono visible por la disminución progresiva de los picos catódico y anódico, lo que puede permitir la previsión del uso de este protocolo para fabricar un electrodo compuesto de carbono/azufre.

Ejemplo 3

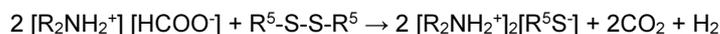
20 Este ejemplo ilustra la síntesis de un líquido iónico de acuerdo con la invención: el 4-nitrofeniltiolato de dioctilamonio que se puede simbolizar con la fórmula [(C₈H₁₇)₂NH₂]⁺[4-NO₂PhS]⁻.

25 Para hacer esto, se prepara en un primer tiempo, una solución por mezcla estequiométrica de dimetilacetamida (a razón de un 75 % en masa con respecto a la masa total de la solución) y del líquido iónico preparado en el ejemplo 1 que se ha mencionado anteriormente (a razón de un 25 % en masa con respecto a la masa total de la solución), es decir 10 g de mezcla obtenida por 2,5 g de líquido iónico mencionado anteriormente y 7,5 g de dimetilacetamida.

La solución resultante se homogeneiza por agitación con ultrasonidos durante 15 minutos, mediante lo cual se obtiene una solución líquida viscosa de color amarillo.

30 A esta solución se le añade una cantidad estequiométrica de 4-nitrofenildisulfuro, es decir 1,34 g de este compuesto para 10 g de solución. La mezcla se agita y se somete a ultrasonidos y se hace de color rojo intenso.

35 Simbolizando el formiato de dioctilamonio con la fórmula [R₂NH₂]⁺[HCOO]⁻ y el 4-nitrofenildisulfuro con la fórmula R⁵-S-S-R⁵, la reacción de síntesis se puede ilustrar mediante la siguiente reacción química:



Ejemplo 4

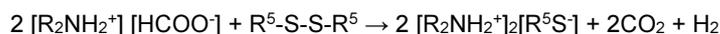
40 Este ejemplo ilustra la síntesis de un líquido iónico de acuerdo con la invención: el 2-nitrofeniltiolato de dioctilamonio que se puede simbolizar con la fórmula [(C₈H₁₇)₂NH₂]⁺[2-NO₂PhS]⁻.

45 Para hacer esto, se prepara en un primer tiempo, una solución por mezcla estequiométrica de dimetilacetamida (a razón de un 75 % en masa con respecto a la masa total de la solución) y del líquido iónico preparado en el ejemplo 1 que se ha mencionado anteriormente (a razón de un 25 % en masa con respecto a la masa total de la solución), es decir, 10 g de mezcla obtenida por 2,5 g de líquido iónico mencionado anteriormente y 7,5 g de dimetilacetamida.

50 La solución resultante se homogeneiza por agitación con ultrasonidos durante 15 minutos, mediante lo cual se obtiene una solución líquida viscosa de color amarillo.

A esta solución se le añade una cantidad estequiométrica de 2-nitrofenildisulfuro. La mezcla se agita y se somete a ultrasonidos y se hace de color azul intenso.

55 Simbolizando el formiato de dioctilamonio con la fórmula [R₂NH₂]⁺[HCOO]⁻ y el 2-nitrofenildisulfuro con la fórmula R⁵-S-S-R⁵, la reacción de síntesis se puede ilustrar mediante la siguiente reacción química:



60 Bajo el efecto de la luz (en particular UV), la solución se decolora al cabo de 1 a 2 minutos de exposición.

Sin sollicitación UV y protegida de la luz, la solución se vuelve a colorear al cabo de 8 a 10 minutos.

Ejemplo 5

65 Este ejemplo ilustra la síntesis de un líquido iónico de acuerdo con la invención: el 4-nitrofenilditiolato de dioctilamonio que se puede simbolizar con la fórmula [(C₈H₁₇)₂NH₂]⁺[4-NO₂PhS₂]⁻.

Este líquido iónico se obtiene por adición de azufre S₈ en el líquido iónico obtenido en el ejemplo 3.

De forma más específica, a 10 g de líquido iónico obtenido en el ejemplo 3, se añaden 0,139 g de azufre S₈ seguido por un tratamiento de sonicación, por medio de la cual se obtiene el 4-nitrofenilditiolato de dioctilamonio.

5 Simbolizando el 4-nitrofenilditiolato de dioctilamonio con la fórmula [(C₈H₁₇)₂NH₂]⁺[4-NO₂PhS]⁻ la reacción de síntesis se puede ilustrar mediante la siguiente reacción química:



10 En solución en dimetilacetamida, el líquido iónico presenta una variación de color en función del tiempo.

Ejemplo 6

15 En este ejemplo, el líquido iónico preparado en el ejemplo 2 (DOAPS) se usa como electrolito en acumuladores de tipo carbono/azufre.

Cada acumulador comprende una sola celda que comprende un electrodo positivo de carbono/azufre y un electrodo negativo que comprende, como material activo, Li₄Ti₅O₁₂.

20 Para fabricar el electrodo positivo de carbono/azufre, se procede a la mezcla de 10 g de sulfuro S₈, 15 g de negro de carbono y 5 g de polifluoruro de vinilideno. Después de la mezcla, se añaden 30 g de acetona, a continuación después de homogeneización y evaporación de la acetona hasta la obtención de una solución viscosa, la mezcla se vierte sobre un banco de inducción de acuerdo con un grosor de 500 micrómetros aproximadamente y a continuación se pone a secar a temperatura ambiente hasta la obtención de una película autosoportada. La película a continuación se recorta en forma de discos de 1 cm de diámetro para servir como electrodo positivo. Se aísla, un disco que presenta una cantidad de azufre de 32 mg (para constituir el electrodo positivo del acumulador del primer ensayo que se menciona a continuación) y un disco que presenta una cantidad de azufre de 18 mg (para constituir el electrodo positivo del acumulador del segundo ensayo que se menciona a continuación).

30 El electrodo negativo, tanto si es para el primer ensayo o el segundo ensayo, es un electrodo comercial que se presenta en forma de una pastilla que comprende un 85 % de material activo, un 10 % de negro de acetileno y un 10 % de polifluoruro de vinilideno, con un colector de cobre.

35 Para formar un acumulador, el electrodo positivo y el electrodo negativo se separan mediante un separador Watman embebido en líquido iónico preparado en el ejemplo 2, al cual se le ha añadido LiTFSI 1 M, es decir, un mol de LiTFSI por un litro de líquido iónico mencionado anteriormente.

40 Con los acumuladores resultantes, se realizaron ensayos haciendo variar en particular la corriente aplicada y la tensión de trabajo con un sistema swagelock de tres electrodos.

45 Durante un primer ensayo, con el acumulador que comprende un electrodo positivo, tal como se ha definido anteriormente, para el cual el contenido de azufre es de 32 mg, cuando se le impone una corriente de -60 mA en carga y de +60 mA en descarga, el sistema de ciclo entre -0,35 V y +0,65 V (es decir una diferencia de potencial de 1 V) con un régimen de carga/descarga de 1 hora (es decir un régimen C).

A partir de estos valores, es posible caracterizar el acumulador en densidades de potencia y de densidad de energía, las cuales son respectivamente, para este primer ensayo, de 1,8 kW/kg y de 1,8 kWh/kg.

50 A partir de estos valores, el acumulador se puede colocar sobre un diagrama de Ragone, que representa, para diferentes sistemas, la evolución de la densidad de energía gravimétrica E (en Wh/kg) en función de la densidad de potencia P (en W/kg). Este diagrama tiene como objeto comparar el acumulador de la invención con otros sistemas de almacenamiento de energía eléctrica, tales como los acumuladores de litio-ion, litio-aire, litio-azufre, cinco-aire, las pilas de combustible (denominadas « Celdas de Combustible » en el diagrama), las pilas de NiCd, NiMH o plomo-ácido (denominadas « Plomo-ácido » en el diagrama) como se ilustra en la figura 3 unida de forma adjunta. Parece claramente que el acumulador del primer ensayo presenta una densidad de potencia y una densidad de energía superiores a las de los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica tales como los que se han enumerado anteriormente.

60 Durante un segundo ensayo, con el acumulador que comprende un electrodo positivo, tal como se ha definido anteriormente, para el cual el contenido de azufre es de 18 mg, cuando se le impone una corriente de -24 mA en carga y de +24 mA en descarga con el sistema de ciclo entre -0,35 V y +0,65 V (es decir una diferencia de potencial de 1 V) con un régimen de carga/descarga de C/2.

65 A partir de estos valores, es posible caracterizar el acumulador en términos de densidades de potencia y de densidad de energía, las cuales son respectivamente, para este segundo ensayo, de 1,2 kW/kg y de 2,4 kWh/kg, lo

que permite colocar el acumulador del segundo ensayo por encima de los sistemas de almacenamiento que se han enumerado anteriormente en términos de rendimientos.

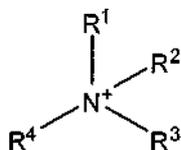
5 Por otra parte, con el acumulador del segundo ensayo, se pudo demostrar, durante ensayos galvanostáticos, que presenta una capacidad de ciclo ineficacia notable con más de 5000 ciclos sin pérdida de capacidades, como se demuestra en la figura 4 unidad de forma adjunta, esta figura ilustrando la evolución del potencial E (en V) (expresado con respecto a un electrodo de plata) con respecto al tiempo (en horas).

En resumen, con los acumuladores, se demuestra que las ventajas son numerosas:

- 10
- tienen un coste bajo y son fáciles de concebir;
 - presentan fuertes densidades de potencia y fuertes densidades de energías superiores a las de numerosos sistemas de almacenamiento de energía eléctrica;
 - presentan una capacidad de ciclo y una eficacia notable; y
- 15
- pueden soportar fuertes regímenes de carga (tales como C/5, C/2, C, 2C, 5C).

REIVINDICACIONES

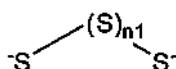
1. Líquido iónico que comprende la asociación de un catión de la fórmula (I) que sigue a continuación:



(I)

5

y de un anión elegido entre los aniones de las fórmulas (IV) y (V) que siguen a continuación:



(IV)



(V)

10

en las que:

- R¹ a R⁴ representan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, alifático o cíclico, con la condición de que al menos uno de los grupos R¹ a R⁴ represente un grupo hidrocarburo alifático que comprende al menos dos átomos de carbono y al menos uno de los grupos R¹ a R⁴ represente un átomo de hidrógeno;
- R⁵ es un grupo hidrocarburo cíclico;
- n1 es un número entero igual a 1, 2, 3, 4, 5 o 6; y
- n2 es un número entero igual a 1, 2, 3 o 4.

20

2. Líquido iónico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catión responde a la fórmula (I) tal como se ha definido en la reivindicación 1 y el anión responde a la fórmula (IV) tal como se ha definido en la reivindicación 1.

3. Líquido iónico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catión responde a la fórmula (I) tal como se ha definido en la reivindicación 1 y el anión responde a la fórmula (V) tal como se ha definido en la reivindicación 1.

25

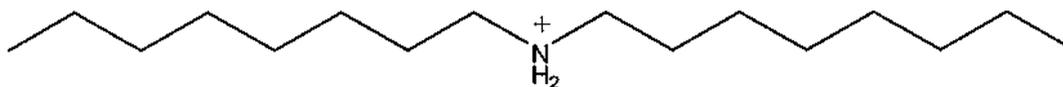
4. Líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, cuando los grupos R¹ a R⁴ corresponden a un grupo hidrocarburo alifático, corresponden a un grupo hidrocarburo alifático que comprende al menos dos átomos de carbono.

30

5. Líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos dos de los grupos R¹ a R⁴ son grupos hidrocarburo alifáticos que comprenden al menos dos átomos de carbono tal como se han definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y al menos uno de los grupos R¹ a R⁴ es un átomo de hidrógeno.

35

6. Líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catión es un catión de la fórmula (VII) que sigue a continuación:



(VII)

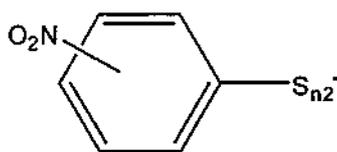
40

7. Líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R⁵ es un grupo aromático.

8. Líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el anión es un anión de fórmula S₄²⁻.

45

9. Líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el anión es un anión de la fórmula (VI) que sigue a continuación:



(VI)

con n_2 siendo tal como se ha definido la reivindicación 1.

5 10. Líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un electrolito.

11. Composición que comprende al menos un líquido iónico tal como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y al menos un disolvente orgánico.

10 12. Composición de acuerdo con la reivindicación 11, que es un electrolito.

13. Método de preparación de un líquido iónico tal como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o de una composición tal como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:

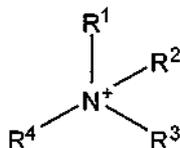
15

a) una etapa de reacción:

*de un líquido iónico intermedio que comprende la asociación:

20

- de un catión de la fórmula (I) que sigue a continuación:



(I)

tal como se ha definido en la reivindicación 1; y

25

- de un anión adecuado para reducir el azufre S_8 o un compuesto de fórmula $R^5-S-S-R^5$, R^5 siendo tal como se ha definido en la reivindicación 1;

*con azufre S_8 o un compuesto de fórmula $R^5-S-S-R^5$, R^5 siendo tal como se ha definido anteriormente,

30

mediante lo cual se obtiene un líquido iónico que comprende la asociación de un catión de la fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente y de un anión de fórmulas (IV) o (V) tales como se han definido anteriormente, con n_2 siendo igual a 1;

35

b) cuando se desea obtener un líquido iónico o una composición que comprende al mismo, ese líquido iónico comprende la asociación de un catión de la fórmula (I) y de un anión de fórmula (V), con n_2 siendo igual a 2, una etapa suplementaria de reacción del líquido iónico obtenido en la etapa a) con azufre S_8 , entendiéndose que el líquido iónico obtenido en la etapa a) es el obtenido con el compuesto de fórmula $R^5-S-S-R^5$.

40

14. Dispositivo de almacenamiento de energía que comprende al menos una celda que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo separados el uno del otro por un separador que comprende, como electrolito, un líquido iónico tal como se ha definido la reivindicación 10 o una composición tal como se ha definido en la reivindicación 12.

45

15. Celda solar que comprende, como electrolito, un líquido iónico tal como se ha definido la reivindicación 10 o una composición tal como se ha definido en la reivindicación 12.

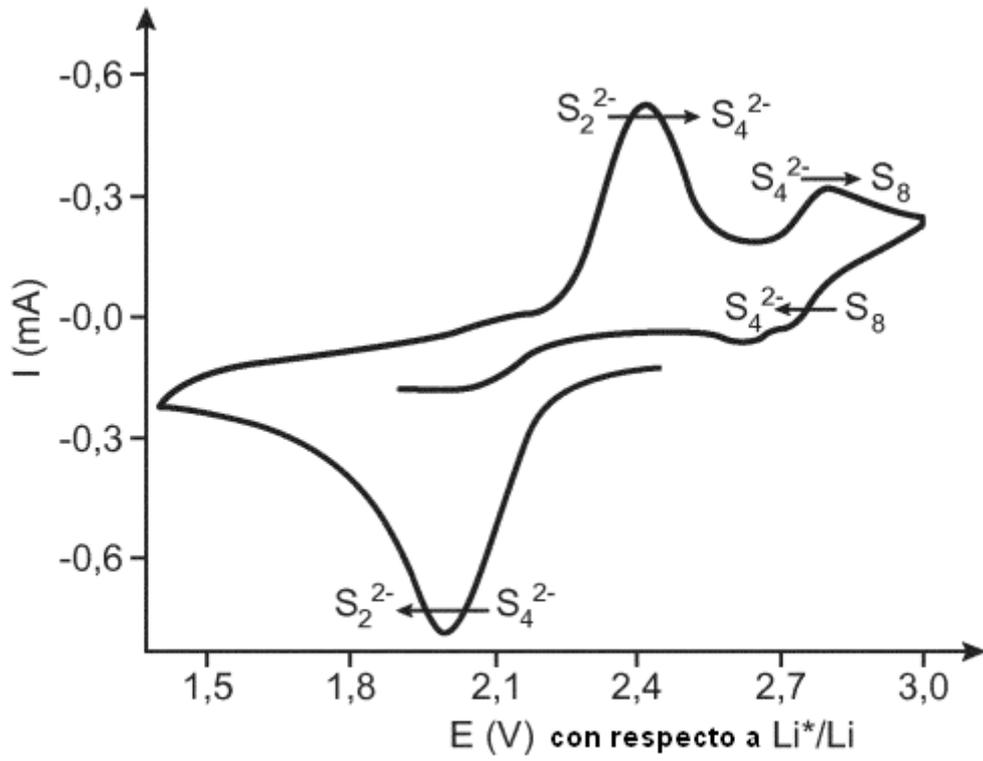


FIG.1

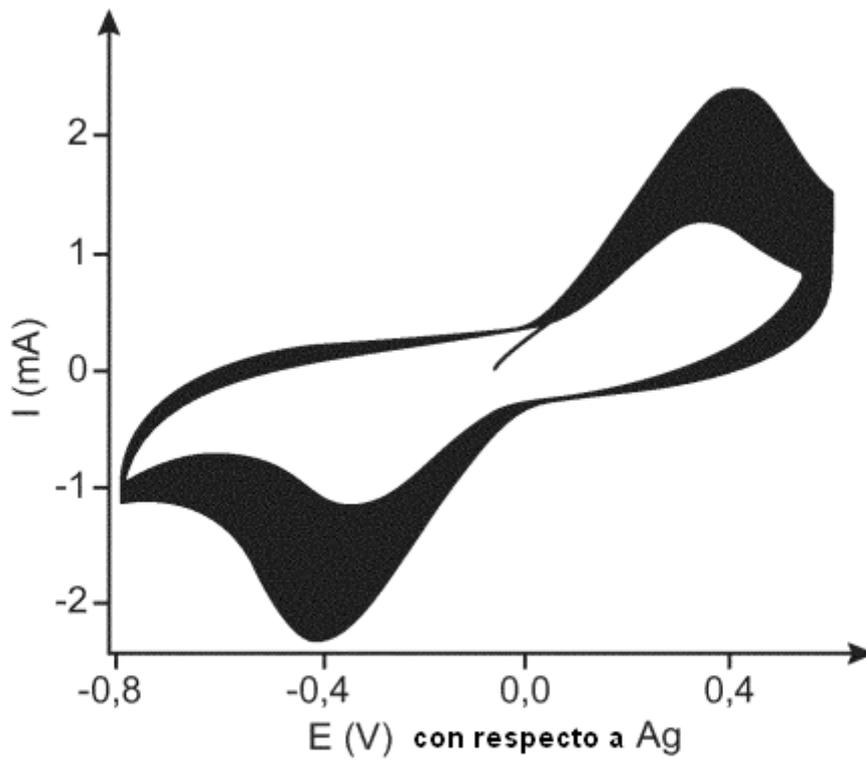


FIG.2

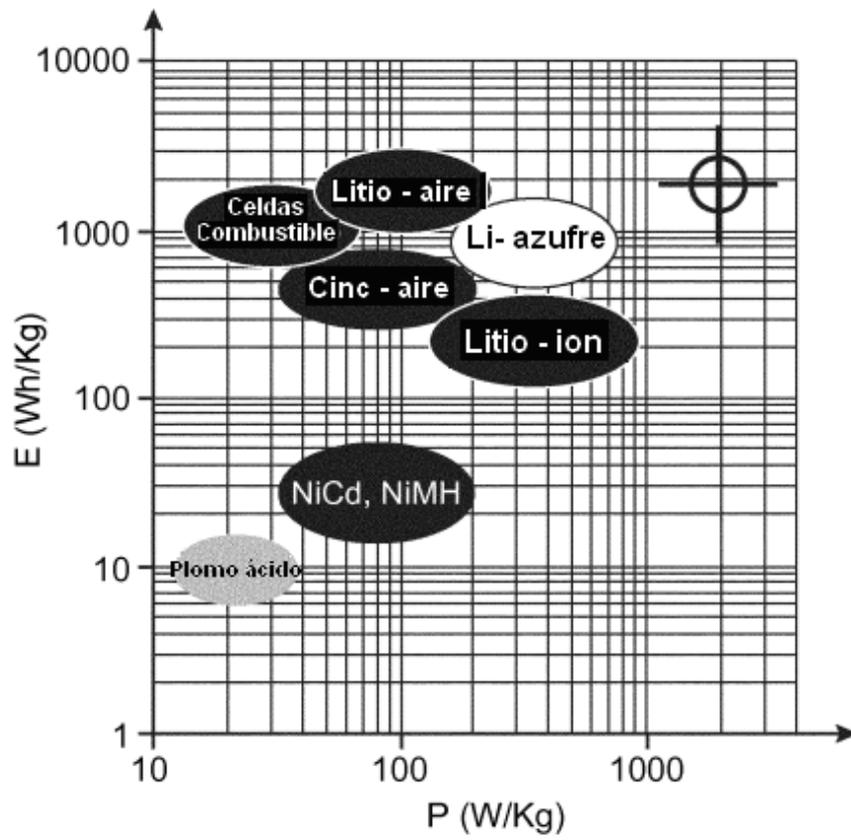


FIG.3

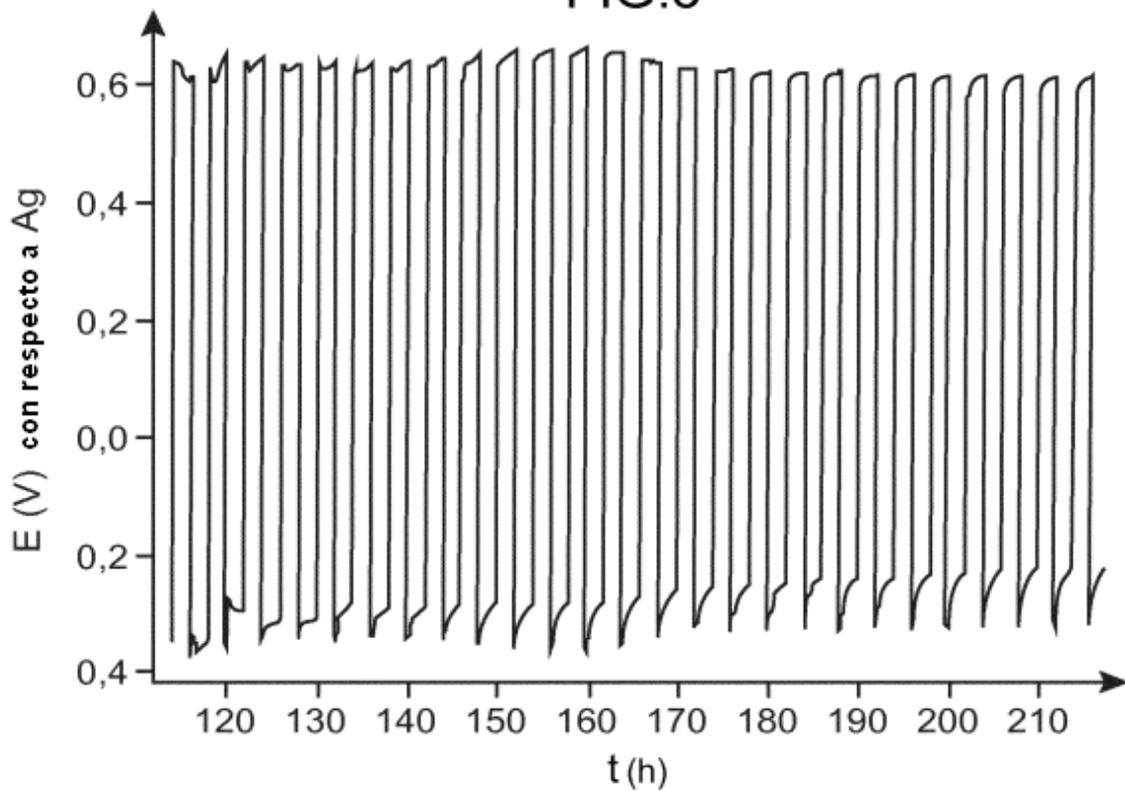


FIG.4

