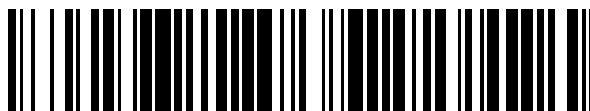


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 785**

51 Int. Cl.:  
**B01D 15/00** (2006.01)  
**C01D 15/00** (2006.01)  
**H01M 10/26** (2006.01)  
**H01M 4/36** (2006.01)  
**H01M 4/40** (2006.01)  
**B01J 20/04** (2006.01)  
**C99Z 99/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06775050 .5**  
 96 Fecha de presentación: **28.07.2006**  
 97 Número de publicación de la solicitud: **1933966**  
 97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2008**

54 Título: **Procedimiento de purificación de un electrolito que comprende una sal de metal alcalino**

30 Prioridad:  
**29.08.2005 CA 2517248**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.10.2012**

73 Titular/es:  
**HYDRO-QUEBEC  
75, BOULEVARD RENÉ-LÉVESQUE OUEST  
MONTREAL QUEBEC H2Z 1A4, CA**

72 Inventor/es:  
**ZAGHIB, Karim;  
JALBERT, Jocelyn;  
GUERFI, Abdelbast;  
MICHOT, Christophe;  
GAUTHIER, Michel;  
DONTIGNY, Martin y  
CHAREST, Patrick**

74 Agente/Representante:  
**Morgades Manonelles, Juan Antonio**

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).

ES 2 388 785 T3

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de purificación de un electrolito que comprende una sal de metal alcalino

**5 CAMPO GENERAL DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite la purificación de un electrolito iónico que comprende por lo menos una sal de metal alcalino. La purificación se realiza poniendo en contacto el electrolito iónico con por lo menos una sal de calcio.

10 Los electrolitos iónicos purificados de este modo son principalmente de tipo líquido, gel polimérico, sal fundida o de tipo mezcla de por lo menos dos de los anteriores.

15 El procedimiento de la presente invención permite más particularmente realizar una deshidratación importante de los electrolitos tratados.

La presente invención se puede aplicar particularmente a la preparación de disoluciones electrolíticas tales como mezclas y purificados. Dichas disoluciones comprenden por lo menos una sal de un elemento metálico alcalino, tal como una sal de litio, disuelta en por lo menos un disolvente de tipo carbonato tal como el carbonato de etileno (EC) o el carbonato de propileno (PC).

El procedimiento de la presente invención se puede utilizar asimismo en la purificación de sales de litio impuras.

25 El procedimiento de la presente invención permite en particular obtener asimismo disoluciones electrolíticas de tipo conductor iónica y que presentan una cantidad residual reducida de agua que puede ser inferior a 150 ppm de agua.

El procedimiento permite asimismo obtener en particular sales de litio purificadas con menos de 100 ppm, aquellas cuyo contenido en H<sub>2</sub>O sea inferior o igual a 20 ppm son novedosas y forman parte de la presente invención.

30 Los electrolitos purificados obtenidos mediante los procedimientos de la presente invención, en particular las disoluciones anhidras obtenidas de este modo con un contenido de agua inferior o igual a 20 ppm por litro de disolución electrolítica, son nuevos debido a sus características intrínsecas originales y forman asimismo parte de la presente invención.

35 Asimismo, los generadores electroquímicos de la presente invención que incorporan un electrolito purificado de la presente invención y/o una sal de litio purificada de la presente invención, presentan en particular una estabilidad de almacenamiento excepcional, son nuevos y constituyen asimismo un objetivo de la presente invención.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

40 Las disoluciones electrolíticas de tipo iónico se preparan tradicionalmente mezclando cantidades específicas de una sal, por ejemplo, una sal de metal alcalino, disolventes y, eventualmente, un polímero cuando se busca una consistencia gelatinosa, útil particularmente en la preparación de baterías o de ion-litio de metal de litio, para obtener una densidad de energía elevada.

45 En el campo de las baterías de ion-litio, los electrolitos tales como LiPF<sub>6</sub> + EC - DEC se utilizan en baterías comerciales. El desgaste de electrolitos con el paso del tiempo genera agua. El almacenamiento de electrolitos, a largo plazo, contamina los mismos por la formación de agua. Cuando la cantidad de agua en el electrolito supera las 50 ppm, disminuye el rendimiento de la batería deteriorada, así como se reduce la duración y aumenta el fenómeno no pretendido de la autodescarga.

Durante la preparación del electrolito, el contenido de agua resulta muy crítico, ya que la presencia de agua en el electrolito es asimismo responsable de la formación principalmente:

- 55 - de derivados fluorados, tales como HF, ácido agresivo que ataca todas las partes de la batería;
- de hidróxidos de sal de metal alcalino, formados *in situ* en presencia de la sal de metal alcalino y que aumenta innecesariamente la resistencia de las baterías; y
- de reacciones iónicas parásitas.

60 Además, el agua reduce el electrolito y ella es la responsable de la formación de una capa de pasivación sobre los electrodos, viéndose dicha reacción acompañada por la formación de gas y provoca que la batería resulte insegura.

El contenido de agua en los electrolitos de tipo iónico, en el momento de su preparación, está generalmente comprendido entre 500 y 1000 ppm.

65

La presencia, en un sistema electroquímico, de un electrolito que contiene más de 100 ppm en peso de agua disminuye su valor comercial, por lo que es inseguro y genera una pérdida de rendimiento en el nivel de los electrodos.

5 Entre las técnicas utilizadas hasta la fecha para limitar el contenido de agua de las disoluciones iónicas se mencionan:

- la utilización de componentes con un bajo contenido de agua y la preparación en un medio anhidro; y
- la deshidratación cribando a través de tamiz molecular.

10 Dichos procedimientos son complejos y costosos de aplicar, en particular porque resulta necesario cribar varias veces a través de tamices moleculares y se debe realizar la regeneración de los tamices tras un número limitado de utilizaciones de los mismos.

15 Además, los contenidos de agua residual, presentes en dichos electrolitos, son todavía elevados y aún se encuentran presentes otras impurezas.

La complejidad y el carácter costoso de los procedimientos conocidos para la purificación de electrolitos se comentan en el *Handbook of Battery Materials*, de J. O. Besenhard, Wiley-VCH, año 1999, página 464.

20 La purificación de disoluciones electrolíticas basadas en las sales de litio es, por lo tanto, más compleja ya que dichas sales se obtienen habitualmente junto con impurezas.

25 Además, las disoluciones electrolíticas presentan una tendencia importante a hidratarse tanto durante el almacenamiento como en su utilización. Ello implica una pérdida significativa de eficacia de los sistemas electroquímicos en los que se encuentran dichas disoluciones. Se puede constatar una pérdida de eficiencia en el almacenamiento tras algunos meses y una pérdida de eficacia en el funcionamiento tras varios ciclos en las regiones húmedas, especialmente en las regiones tropicales.

30 Estas pérdidas de eficacia requieren que se devuelvan los electrolitos a la fábrica para que se deshidraten de nuevo, siguiendo los mismos procedimientos costosos, o incorporar los electrolitos en sistemas electroquímicos de bajo valor comercial.

35 La deshidratación de disoluciones neutras, tales como aceites, introduciendo carburo de calcio ( $\text{CaC}_2$ ) se describe en la patente CA-A-2207730 a nombre de Hydro-Quebec. Sin embargo, este documento no contiene mención alguna de que el  $\text{CaC}_2$  se pueda utilizar para purificar disoluciones de tipo iónico.

40 Existe, por lo tanto, la necesidad de un nuevo procedimiento de purificación de disoluciones electroquímicas iónicas, un procedimiento sin los inconvenientes de los procedimientos descritos en la técnica anterior y que permita no únicamente una deshidratación parcial, sino asimismo una purificación superior del electrolito.

Dicho procedimiento se ha de poder aplicar asimismo tanto en la instalación de preparación de las disoluciones electrolíticas como en las zonas de almacenamiento de operadores simples, ser poco costoso y requerir un equipo mínimo.

#### 45 **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

50 En el contexto de la presente invención, se entiende por electrolítica cualquier disolución que se pueda utilizar como electrolito. Se trata en particular de las disoluciones definidas en la página 2 del texto *Electrochemistry Method*, de Allen J. Bard et Larry R. Faulkner, edición de 1980 de John Wiley & Sons.

El concepto de electrolito se asocia al de generador electroquímico en el que un sistema de dos fases, electrolito 1 / electrolito 2 o electrolito / electrodo provoca un desplazamiento de cargas.

55 En dicho documento de referencia, se define sustancialmente un electrolito como una primera fase a través de la que se genera una carga mediante el desplazamiento de los iones.

Los electrolitos pueden ser disoluciones líquidas o sales fundidas, o pueden ser sólidos conductores iónicos, tales como la  $\beta$ -alúmina de sodio que presenta iones móviles de sodio.

60 La segunda fase en la superficie puede ser otro electrolito, o puede ser un electrodo, que es una fase a través de la que se origina una carga mediante un movimiento electrónico.

65 Las disoluciones electrolíticas purificables aplicando el procedimiento de la presente invención comprenden preferentemente:

- entre 0,1 y 2 molar de por lo menos una sal de metal alcalino que se selecciona preferentemente de entre el grupo constituido por KTFSl, NABF<sub>4</sub>, sales de litio y mezclas de por lo menos dos de dichas sales;  
 - un disolvente de la sal de metal alcalino que contribuye a la conductividad iónica de la disolución;  
 - hasta 6000 ppm, preferentemente entre 50 y 5000 ppm de impurezas, preferentemente por lo menos entre 700 y 2000 ppm de agua, seleccionándose preferentemente las otras impurezas de entre el grupo constituido por HF, Na y K; y  
 - preferentemente, en el caso de electrolitos del tipo gel polimérico, hasta un 30% en peso de un polímero o de una mezcla de polímeros que garantiza la formación de una matriz o de una pluralidad de matrices de gel en el interior del electrolito líquido.

El procedimiento de la presente invención se caracteriza porque comprende por lo menos una etapa de poner en contacto las partículas de carburo de calcio con el electrolito líquido a purificar.

En caso de que la electrolítica comprenda un polímero, que puede producir una matriz de gel por reticulación, la reticulación del polímero se completa preferentemente en presencia de un agente de reticulación y/o en presencia de una fuente de UV, y tras finalizar el tratamiento de purificación según la presente invención.

En el contexto de la presente invención, se hace referencia a la definición de sales fundidas, de un modo general, del texto *Molten Salt Techniques - Volume 1* de D. G. Lovering y R. J. Gale, 1942, editada por Plenum Press New York C 1983-1984, más particularmente en las páginas 2 a 5.

G. Morant y J. Hladik en *Électrochimie des sels fondus Tome I - propriétés de transport* ("Electroquímica de las sales fundidas Volumen I - propiedades de transporte"), editado por: Paris Masson, 1969 indica, en el capítulo sobre las propiedades de los disolventes, que basándose en la estructura del líquido, las sales fundidas se pueden dividir en dos grupos. El primer grupo está constituido por compuestos tales como los haluros alcalinos que se enlazan principalmente mediante fuerzas iónicas y el segundo grupo comprende compuestos que contienen sustancialmente enlaces covalentes.

Las sales fundidas son disolventes específicos, consideradas disolventes ionizados, en las que es posible disolver fácilmente compuestos inorgánicos y trabajar a temperaturas elevadas. A menudo, se trata de sales iónicas tales como LiCl-KCl, NaCl-KCl y LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>. Esta definición proviene de la sesión de 2003, prueba específica - Departamento de Física y Química - Instituto Nacional Politécnico de Toulouse.

En el contexto de la presente invención, se entiende por sales fundidas las sales que se encuentran en estado líquido a una temperatura comprendida entre -30 y 350 °C, preferentemente entre -20 y 60 °C. De hecho, a temperaturas superiores a 350 °C, los polímeros presentes en las mezclas de la presente invención se podrían carbonizar.

Más particularmente, las sales fundidas de interés en el contexto de la presente invención son las constituidas por al menos dos sales seleccionadas de entre el grupo que comprende las sales de imidazolio, imidinio, piridinio, amonio, pirolio, sulfonio, fosfonio, así como las mezclas de por lo menos dos de las anteriores.

A título de ejemplos preferidos, se pueden citar las sales hidrófobas solubles descritas en el documento US-A-5683832 (Bonhote *et al.*) y las descritas en el documento *Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte* de M. Armand *et al.*, publicado en *Electrochimica Acta* 49 (2004) páginas 4583 a 4588, así como las mezclas de por lo menos dos de las anteriores.

Dichas sales fundidas se encuentran presentes en las mezclas ternarias polímero - sales fundidas - disolvente (PSS) de la presente invención. Dichas mezclas, así como las mezclas cuaternarias correspondientes obtenidas añadiendo una sal conductora de iones, se encuentran en forma homogénea y líquida a temperatura ambiente.

El polímero o mezcla de polímeros, presentes en la mezcla ternaria o cuaternaria, se selecciona de entre la familia de polímeros de tipo poliéter con 3 ramas (preferentemente los descritos en la patente US-A-6280882 a nombre de Hydro-Québec), con 4 ramas (preferentemente los descritos en la solicitud de patente internacional publicada con el número WO 03/063287 a nombre de Hydro-Québec), los polímeros de vinilo de tipo EG (preferentemente los descritos en la solicitud de patente EP-A-1249461 a nombre de DKS) y mezclas de por lo menos dos de los polímeros anteriores. Los polímeros preferidos de estas familias se seleccionan asimismo ventajosamente de entre los polímeros que se pueden reticular mediante ultravioletas, infrarrojos, tratamiento térmico y/o con haces de electrones (EBeam). Dichos polímeros se seleccionan preferentemente transparentes.

Polímeros de 3 ramas: Tal como se ilustra en el documento *Relationship between Structural Factor of Gel Electrolyte and Characteristics of Electrolyte and Lithium-ion Polymer Battery Performances*, de Hiroe Nakagawa *et al.*, el 44º Simposio en Japón, del 4 al 6 de noviembre de 2003, resumen 3D26, los polímeros con tres ramas presentan la forma de un peine de 3 púas. Las 3 ramas sustancialmente paralelas de dichos polímeros se fijan preferentemente en el centro y en ambos extremos de una cadena principal de tamaño pequeño, que comprende preferentemente 3 átomos, preferentemente de 2 átomos de carbono, en la cadena.

En el caso de una cadena con 3 átomos de carbono, cada uno de dichos átomos está enlazado con una rama.

5 Entre dichos polímeros con 3 ramas, y en el contexto de la presente invención, se prefieren aquellos que presentan un peso molecular medio (MW), comprendido entre 1.000 y 1.000.000, más preferentemente aquellos cuyo peso molecular medio está comprendido entre 5.000 y 100.000.

Los polímeros con cuatro ramas: la solicitud de patente internacional WO 03/063287 a nombre de Hydro-Québec describe una familia de polímeros con cuatro ramas considerados preferidos en la presente invención.

10 Dichos polímeros tienen forma de un peine con cuatro púas. Las 4 ramas sustancialmente paralelas de dichos polímeros se fijan, respectivamente, entre los dos extremos (preferentemente fijados a la cadena simétricamente) y los dos extremos de una cadena pequeña constituida preferentemente por 4 átomos que son preferentemente 4 átomos de carbono.

15 En el caso de una cadena con 4 átomos de carbono, cada átomo está enlazado con una rama.

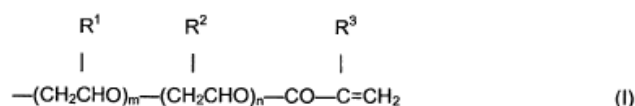
Dichos polímeros presentan preferentemente unas terminaciones híbridas, más preferentemente unas terminaciones híbridas de acrilatos (preferentemente metacrilato) y alcoxi (preferentemente alcoxi con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 8, más preferentemente metoxi o etoxi), o incluso vinilo, pudiendo originar una reticulación por lo menos una rama de dicho polímero con cuatro ramas (y preferentemente por lo menos dos ramas).

20 Preferentemente, el polímero con cuatro ramas es uno de los definidos en las columnas 1 y 2 de la patente US-A-6190804 (Ishiko *et al.*).

25 Dicho polímero es preferentemente un polímero en estrella de tipo poliéter que presenta por lo menos cuatro ramas con terminaciones que comprenden los grupos funcionales siguientes: acrilato o metacrilato y alcoxi, aliloxi y/o viniloxi, de los que por lo menos uno y, preferentemente, por lo menos dos de dichos grupos funcionales están activos para permitir una reticulación.

30 En el contexto de la presente invención se utilizan ventajosamente otras familias de poliéteres cuya masa molecular es superior o igual a 30.000.

35 Según otra forma de realización preferida de la presente invención, el polímero con 4 ramas es un polímero tetrafuncional, preferentemente, con un punto molecular elevado, que responde a la fórmula (I):



40 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno o un alquilo inferior (preferentemente con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 7); R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; m y n representan cada uno un número entero superior o igual 0; en cada cadena de peso molecular elevado, m + n > 35; y cada uno de los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y cada uno de los parámetros m y n pueden ser iguales o distintos en las cuatro cadenas de peso molecular elevado.

45 Entre dichos polímeros con cuatro ramas, se prefieren aquellos que presentan un peso molecular medio comprendido entre 1.000 y 1.000.000, más preferentemente resultan particularmente interesantes aquellos cuyo peso molecular medio está comprendido entre 5.000 y 100.000.

50 Según otra forma de realización preferida, se mantienen los poliéteres de tipo estrella de por lo menos cuatro ramas con una terminación híbrida (acrilato o metacrilato y alcoxi, aliloxi, viniloxi).

Asimismo, los polímeros vinílicos de tipo EG y más particularmente los descritos en la solicitud de patente EP-A-1249461 a nombre de DKS son de particular interés como material protector. Entre dichos polímeros son particularmente ventajosos aquellos cuyo peso molecular medio se encuentra comprendido entre 600 y 2.500.

60 Los polímeros de esta familia se pueden obtener ventajosamente haciendo reaccionar óxido de etileno y propanol-1-epoxi-2,3 con el material inicial, o haciendo reaccionar propanol-1-epoxi-2,3 con etilenglicol como material inicial para producir un compuesto polimérico. Tras dicha etapa se procede a la introducción de grupos funcionales polimerizables y/o no polimerizables en cada extremo de una cadena principal y de las laterales del compuesto polimérico resultante.

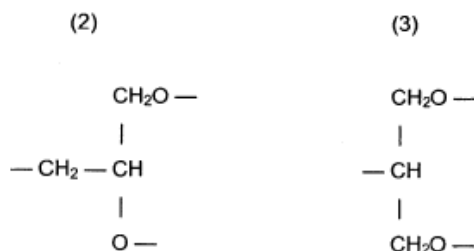
Los compuestos que presentan uno o más residuos de hidrógeno activos y alcóxido se pueden utilizar asimismo como material inicial.

5 Los ejemplos de residuos de hidrógeno activos para el compuesto que presenta uno o más residuos de hidrógeno activos comprenden el grupo de los hidroxilos, que presenta preferentemente entre 1 y 5 residuos de hidrógeno activos. Los ejemplos específicos de compuestos que presentan uno o más residuos de hidrógeno activos comprenden el éter monometílico de trietilenglicol, el etilenglicol, la glicerina, la diglicerina, el pentaeritritol y sus derivados.

10 Los ejemplos específicos de alcóxido comprenden asimismo CH<sub>3</sub>ONa, t-BuOK y sus derivados.

15 Los compuestos poliméricos de poliéter de la presente invención presentan la unidad estructural representada por la fórmula (1) así como la unidad estructural representada por la fórmula (2) y/o la unidad estructural representada por la fórmula (3). El número de unidades estructurales representadas por la fórmula (1) en una molécula está comprendido entre 1 y 22.800, más ventajosamente entre 5 y 11.400 e incluso más ventajosamente entre 10 y 5.700. El número de unidades estructurales de la fórmula (2) o (3) (cuando ambas están incluidas, es el número total) está comprendido entre 1 y 13.600, más ventajosamente entre 5 y 6.800, e incluso más ventajosamente entre 10 y 3.400. Las fórmulas (1), (2) y (3) son:

20  $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$  (1)



25 Los ejemplos de grupos funcionales polimerizables introducidas en cada extremo molecular comprenden los residuos (met)acrilatos, los grupos alilo y los grupos vinilo, y los ejemplos de grupos funcionales no polimerizables comprenden los grupos alquilo o los grupos funcionales que comprenden átomos de boro.

30 Entre los grupos alquilo anteriores, son ventajosos los grupos alquilo que presentan entre 1 y 6 átomos de carbono, son más ventajosos aquellos que presentan entre 1 y 4 átomos de carbono, y son de particular interés los grupos metilo.

Los ejemplos de grupos funcionales que comprenden átomos de boro comprenden los representados por las fórmulas siguientes (4) o (5).



35 R<sup>11</sup>, y R<sup>12</sup> en la fórmula (4) y R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> en la fórmula (5) pueden ser idénticos o distintos y representan cada uno un hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, arilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, formilo, ariloxi, alquiltio, ariltio, aciloxi, sulfoniloxi, amino, alquilamino, arilamino, carbonamino, oxisulfonilamino, sulfamida, oxicarbonilamino, ureido, acilo, oxicarbonilo, carbamoilo, sulfonilo, sulfinilo, oxisulfonilo, sulfamoilo, carboxilato, sulfonato, fosfonato, heterocíclico, -B(R<sup>a</sup>)(R<sup>b</sup>), -OB(R<sup>a</sup>)(R<sup>b</sup>) o OSi(R<sup>a</sup>)(R<sup>b</sup>)(R<sup>c</sup>) representan cada uno un átomo de hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, arilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, formilo, ariloxi, alquiltio, ariltio, aciloxi, sulfoniloxi, amino, alquilamino, arilamino, carbonamino, oxisulfonilamino, sulfamida, oxicarbonilamino, ureido, acilo, oxicarbonilo, carbamoilo, sulfonilo, sulfinilo, oxisulfonil, sulfamoilo, carboxilato, sulfonato, fosfonato, heterocíclico o derivados de los mismos. R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> en la fórmula (4) y R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> en la fórmula (5) se pueden enlazar para formar un anillo y el anillo puede presentar sustituyentes. Cada grupo puede estar

sustituido asimismo por grupos sustituibles. Además, X<sup>+</sup> en la fórmula (5) representa un ion metálico alcalino y es ventajosamente un ion litio.

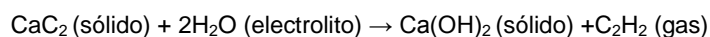
5 Todos extremos de las cadenas moleculares en el polímero de poliéter pueden ser grupos funcionales polimerizables, grupos funcionales de no polimerizables, o pueden comprender ambos tipos.

El peso molecular medio (Mw) de este tipo de polímero compuesto de poliéter no se encuentra especialmente limitado, pero generalmente está comprendido aproximadamente entre 500 y 2 millones, y ventajosamente aproximadamente entre 1.000 y 1,5 millones.

10 Los polímeros preferidos de estas familias se seleccionan asimismo ventajosamente de entre los polímeros que se pueden reticular mediante ultravioletas, infrarrojos, tratamiento térmico y/o con haces de electrones (EBeam).

15 La formación de la matriz polimérica se realiza preferentemente en el sistema electroquímico en el que se dispone el precursor del electrolito y, preferentemente, utilizando los métodos descritos en la solicitud de patente internacional n.º WO 2004/088610 o la solicitud US n.º 2005/0234177 A1 a nombre de Hydro-Québec.

20 La introducción de CaC<sub>2</sub> en la disolución electrolítica puede reducir el agua residual presente tras la deshidratación y viene acompañada por la formación de gas acetileno, según la reacción:



La eliminación de agua se realiza mediante la formación de hidróxido de calcio y la desgasificación de acetileno.

25 El acetileno se elimina por evaporación, por desgasificación o por purga con la ayuda de gases inertes tales como nitrógeno o helio, lo que permite eliminar completamente el acetileno formado en la disolución electrolítica.

30 Se descubrió inesperadamente que el tamaño de partícula de CaC<sub>2</sub> influye en la cantidad de agua residual. En efecto, se ha demostrado que, utilizando partículas de tamaño micrométrico y preferentemente de tamaño nanométrico, aumenta la superficie de contacto entre las moléculas de agua desarrollada por las partículas de CaC<sub>2</sub> y, por lo tanto, la cantidad de agua residual se elimina es la máxima.

35 A fin de garantizar un contacto eficaz entre el electrolito (H<sub>2</sub>O) y las partículas de las sales de calcio tales como el CaC<sub>2</sub>, la mezcla se dispone ventajosamente en un mezclador en funcionamiento durante un período que es ventajosamente de una hora.

40 Una centrifuga, preferentemente de tipo ultracentrifuga, se utiliza para separar la fase líquida, constituida por el electrolito purificado, la fase sólida constituida por hidróxido de calcio y un pequeño porcentaje carburo de calcio sin reaccionar.

Una separación de las fases líquida y sólida se puede realizar asimismo por decantación de la fase sólida.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar de un modo continuo, semicontinuo o discontinuo.

45 Se puede reciclar ventajosamente el carburo de calcio recuperado por calcinación del hidróxido de calcio formado durante la purificación.

La purificación se realiza preferentemente en una atmósfera inerte, más preferentemente en argón y/o en nitrógeno.

50 En el caso de una realización semicontinua del procedimiento de la presente invención, la purificación se realiza ventajosamente por percolación del electrolito líquido en un lecho de carburo de calcio de un modo continuo hasta el agotamiento del lecho de carburo de calcio.

55 Un primer objetivo de la presente invención comprende un procedimiento de purificación de un electrolito iónico que comprende por lo menos una sal de metal alcalino. Dicho procedimiento comprende por lo menos una etapa de poner en contacto las partículas de CaC<sub>2</sub> con el electrolito.

60 Según una primera variante, el procedimiento de la presente invención se aplica a la purificación de un electrolito iónico líquido, preferentemente líquido a temperatura ambiente, y que comprende por lo menos un disolvente que garantiza la conductividad iónica y que disuelve la sal de metal alcalino, siendo dicho disolvente de tipo iónico.

Según una segunda variante, el electrolito es de tipo gel polimérico o de tipo mezcla de por lo menos dos geles poliméricos, y la purificación se realiza antes de la formación de una matriz polimérica.

Según una tercera variante, el electrolito iónico es de tipo sal fundida (líquido iónico) con o sin sal de metal alcalino, preferentemente con o sin sal de litio. Más preferentemente, el electrolito comprende una sal fundida o una mezcla de por lo menos dos sales fundidas.

- 5 Según una cuarta variante, el electrolito iónico es una mezcla de por lo menos dos electrolitos seleccionados de entre el grupo que comprende los electrolitos de tipo líquido, geles y sales fundidas.

Según una forma de realización ventajosa del procedimiento de la presente invención, la purificación se aplica a un electrolito líquido que comprende:

- 10
- entre 0,1 y 2 molar de por lo menos una sal de metal alcalino;
  - un disolvente de la sal de metal alcalino que contribuye a la conductividad iónica de la disolución; y
  - hasta 6.000 ppm de impurezas.
- 15 Según otra forma de realización ventajosa del procedimiento, este último se aplica a la purificación de un electrolito líquido que comprende:
- entre 0,1 y 2 molar de por lo menos una sal de metal alcalino;
  - un disolvente de la sal de metal alcalino que contribuye a la conductividad iónica de la disolución;
  - hasta 6.000 ppm de impurezas; y
  - un polímero o mezcla de polímeros, preferentemente hasta un 30% en peso de un polímero que garantice la formación de una matriz de gel en el electrolito líquido o preferentemente hasta un 30% en peso de una mezcla de polímeros que garantice la formación de una o más matrices de gel en el electrolito líquido.

- 25 Según otra forma de realización ventajosa del procedimiento, este último se aplica a la purificación de un electrolito de tipo sal fundida que comprende:

- entre 0 y 2 molar de por lo menos una sal de metal alcalino;
- opcionalmente un disolvente de la sal de metal alcalino que contribuye a la conductividad iónica de la disolución; y
- hasta 6.000 ppm de impurezas.

Preferentemente, el anión de la sal fundida es la bis-fluorosulfonil imida (FSI-) y/o la bis-trifluorosulfonil imida(TFSI-).

- 35 Asimismo ventajosamente, el catión de la sal fundida es etil-3-metilimidazolio (EMI) y/o N-metil-N-propilpirolidonio y/o N-metil-N-butilpirrolidio (PY14<sup>+</sup>) y/o N-propilpiperidinio (PPT3<sup>+</sup>).

Según otra forma de realización ventajosa del procedimiento de la presente invención, este último se aplica a la purificación de una mezcla de electrolito seleccionada de entre el grupo de (líquidos iónicos más polímero), (líquido iónico más disolvente) y (líquido más iónico disolvente más polímero).

- 40 El procedimiento de purificación de la presente invención se puede aplicar a la purificación de los electrolitos que presentan cualquier tipo de sal de metal alcalino, pero es de particular interés cuando se aplica a la purificación de los electrolitos que presentan cualquier tipo de sal de metal alcalino seleccionada de entre el grupo que comprende KTFSI, NaBF<sub>4</sub>, las sales de litio y las mezclas de por lo menos dos de dichas sales.

- 45 Los electrolitos que se purifican con éxito mediante el procedimiento de la presente invención comprenden preferentemente entre 50 y 5.000 ppm (inclusive) de impurezas y aún más preferentemente entre 700 a 2.000 ppm (inclusive) de agua, seleccionándose las otras impurezas preferentemente de entre el grupo que comprende HF, Na, K y las mezclas de por lo menos dos de los mismos.

- 50 Según otra forma de realización preferida del procedimiento de la presente invención, este último se aplica utilizando partículas de carburo de calcio, que se utilizan para realizar la purificación, y que presentan una d<sub>50</sub> comprendida entre 1 y 100 micrómetros, inclusive, y más preferentemente un d<sub>50</sub> comprendida entre 10 y 50 micrómetros, inclusive.

- 55 Preferentemente, las partículas de carburo de calcio presentan una superficie específica, determinada según el método BET, que está comprendida entre 5 y 200 m<sup>2</sup>/g, inclusive, más preferentemente una superficie específica comprendida entre 30 y 100 m<sup>2</sup>/g, inclusive.

- 60 Se obtienen unos resultados particularmente ventajosos cuando la cantidad de carburo de calcio utilizada se encuentra en exceso con respecto a la cantidad de agua a eliminar, representando dicha cantidad preferentemente por lo menos 5 g por 20 ml de electrolito a purificar, más preferentemente entre 10 y 15 g por 20 ml de electrolito a purificar.

- 65 Según otra variante ventajosa, el proceso de purificación del electrolito de la presente invención se realiza añadiendo partículas de carburo de calcio en el electrolito a purificar y homogeneizando la mezcla obtenida de este



modo, preferentemente mediante agitación mecánica y/o por ultrasonidos, preferentemente durante un periodo comprendido entre 5 minutos y 3 horas, asimismo preferentemente en una atmósfera inerte, que está constituida preferentemente por argón, nitrógeno o helio o una mezcla de dichos gases, y asimismo ventajosamente a una temperatura comprendida entre 10 y 80 °C, más preferentemente a una temperatura comprendida entre 25 y 60 °C, incluso más preferentemente a una temperatura de aproximadamente 40 °C.

Se obtienen unos resultados excelentes para el procedimiento de purificación utilizando partículas de carburo de calcio que presentan un tamaño comprendido entre 100 micrómetros y 1 nanómetro, preferentemente un tamaño comprendido entre 50 micrómetros y 5 nanómetros.

Preferentemente, la purificación electrolítica se realiza poniendo en contacto las partículas de  $\text{CaC}_2$  con el electrolito a purificar.

Ventajosamente, la sal de metal alcalino es una sal de litio seleccionada preferentemente de entre el grupo constituido por  $\text{LiFSI}$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiBETI}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiDCTA}$ , y las mezclas de por lo menos dos de las mismas, y la sal de litio está presente en el electrolito con una concentración comprendida preferentemente entre 0,2 y 1 molar y más preferentemente entre 0,2 y 1 molar, expresada con respecto a la cantidad de electrolito. La sal de litio puede estar presente asimismo en el electrolito con una concentración comprendida entre 0,5 y 1,5 molar expresada en relación con la cantidad de electrolito.

Cuando se utiliza un disolvente que disuelve la sal de metal alcalino, es preferentemente un carbonato seleccionado de entre el grupo que comprende: EC (carburo de etileno), PC (carbonato de propileno), DME (dimetiletileno), DMC (carbonato de dimetilo), DEC (carbonato de dietilo), EMC (carbonato de etilmetilo), GBL ( $\gamma$ -butirolactona) y las mezclas de por lo menos dos de los mismos, siendo el disolvente la referencia molar con respecto a la que se calcula la cantidad de sal de alcalina a añadir.

Durante la aplicación del procedimiento de la presente invención para la purificación de un electrolito de tipo gel polimérico, el polímero es de tipo poliéter, siloxano, PVDF (difluoropolivinilo), poliacrilonitrilo, EPDM (monómero de etileno y dietilpropileno) o PMMA (polimetilmetacrilato) o de tipo mezcla de por lo menos dos de dichos polímeros; la cantidad de polímero en el electrolito está comprendida entre el 1 y el 30%, más preferentemente entre el 5 y el 15% del peso total del electrolito.

Como forma de realización preferida de la presente invención, se puede citar la aplicación a la purificación de un electrolito líquido que comprende:

- entre 0,1 y 2 molar de una sal de metal alcalino;
- un disolvente;
- entre 50 ppm y 5.000 ppm de impurezas, con preferentemente entre 700 y 2.000 ppm de agua,

comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

- a) la mezcla del electrolito con una cantidad de carburo de calcio que corresponde a un exceso de la cantidad de agua a eliminar, preferentemente la mezcla mecánica realizada en un mezclador y durante un periodo comprendido entre 5 minutos y 3 horas, más preferentemente durante un periodo de aproximadamente 1 hora, y preferentemente con la eliminación de los gases formados;
- b) separación por decantación, centrifugación o por ultracentrifugación, o por una combinación de por lo menos dos de dichas técnicas, de la fase sólida, constituida particularmente por el hidróxido de calcio formado en la etapa a), y el exceso de carburo de calcio, de la fase líquida constituida por el electrolito purificado; y
- c) eventualmente la transformación del hidróxido de calcio en carburo de calcio, preferentemente por calcinación, y el reciclaje del carburo de calcio obtenido de este modo en la etapa a),

debiendo finalizarse rápidamente la eliminación de la fase sólida de la mezcla obtenida al final de la etapa a), preferentemente en menos de 10 minutos y más preferentemente en menos de 5 minutos tras finalizar la etapa a), y pudiendo realizarse las etapas a) y b) tantas veces como sea necesario para alcanzar el grado de purificación pretendido.

Como forma de realización preferida de la presente invención, se puede citar la aplicación a la purificación de un electrolito líquido de tipo sal fundida que comprende:

- por lo menos una sal fundida;
- entre 0,1 y 2 molar de una sal de metal alcalino, expresándose la cantidad de sal de metal alcalina con respecto a la cantidad de sal fundida; y
- con o sin disolvente;
- entre 50 ppm y 5.000 ppm de impurezas, con preferentemente entre 700 y 2.000 ppm de agua;

comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

5 - a) la mezcla del electrolito con una cantidad de carburo de calcio que corresponde a un exceso de la cantidad de agua a eliminar, preferentemente la mezcla mecánica realizada en un mezclador y durante un período comprendido entre 5 minutos y 3 horas, más preferentemente durante un período de aproximadamente 1 hora, y preferentemente con la eliminación de la mezcla de los gases formados;

- b) la separación por decantación, centrifugación o por ultracentrifugación, o por una combinación de por lo menos dos de dichas técnicas, de la fase sólida, constituida particularmente por el hidróxido de calcio formado en la etapa a), y el exceso de carburo de calcio, de la fase líquida constituida por el electrolito purificado; y

10 - c) eventualmente la transformación del hidróxido de calcio en carburo de calcio, preferentemente por calcinación, y el reciclaje del carburo de calcio obtenido de este modo en la etapa a),

debiendo finalizarse rápidamente la etapa de eliminación de la fase sólida de la mezcla obtenida al final de la etapa a), preferentemente en menos de 10 minutos y más preferentemente en menos de 5 minutos tras finalizar la etapa a), y pudiendo realizarse las etapas a) y b) tantas veces como sea necesario para alcanzar el grado de purificación pretendido.

20 Como forma de realización adicional preferida de la presente invención, se puede citar la aplicación a la purificación de un electrolito de tipo gel. Para este tipo de electrolito, la purificación se realiza a partir de un precursor de electrolito que comprende:

- entre 0,1 y 2 molar de una sal de metal alcalino;

- un disolvente;

- entre 50 ppm y 5.000 ppm de impurezas, con preferentemente entre 700 y 2.000 ppm de agua; y

- un polímero presente en el electrolito líquido que constituye hasta un 30% en peso,

25 comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

30 - a) la mezcla del precursor de electrolito con una cantidad de carburo de calcio que corresponde a un exceso de la cantidad de agua a eliminar, preferentemente la mezcla mecánica realizada en un mezclador y durante un período comprendido entre 5 minutos y 3 horas, más preferentemente durante un período de aproximadamente 1 hora, y preferentemente con la eliminación de la mezcla de los gases formados;

- b) la separación por decantación, centrifugación o por ultracentrifugación, o por una combinación de por lo menos dos de dichas técnicas, de la fase sólida, constituida particularmente por el hidróxido de calcio formado en la etapa a), y el exceso de carburo de calcio, de la fase líquida constituida por el precursor de electrolito purificado;

35 - c) la transformación del precursor de electrolito en electrolito de gel polimérico por transformación del polímero en matriz polimérica, realizándose preferentemente la transformación a una temperatura comprendida entre 60 y 80 °C, inclusive, durante un período comprendido preferentemente entre 15 y 120 minutos, comprendido preferentemente entre 45 y 60 minutos, y en presencia de un precursor de la matriz que se selecciona preferentemente de entre los descritos como de 4 ramas en la patente WO 03/063287 y que se encuentran con un contenido comprendido entre 500 y 2.000 ppm, preferentemente de aproximadamente 1000 ppm, más ventajosamente es el precursor del tipo Percadox (marca registrada), sal de la empresa Akzo-Nobel, y la transformación del polímero en matriz polimérica se realiza preferentemente en el sistema electroquímico en el que se dispone el precursor de electrolito purificado; y

40 - d) eventualmente la transformación del hidróxido de calcio en carburo de calcio, preferentemente por calcinación, y el reciclaje del carburo de calcio obtenido de este modo en la etapa a),

45 debiendo finalizarse rápidamente la eliminación de la fase sólida de la mezcla obtenida al final de la etapa a), preferentemente en menos de 10 minutos y más preferentemente en menos de 5 minutos tras finalizar la etapa a), y pudiendo realizarse las etapas a) y b) tantas veces como sea necesario para alcanzar el grado de purificación pretendido.

50 El procedimiento de purificación de la presente invención, independientemente del electrolito a purificar, se puede realizar de un modo continuo y, en este caso, preferentemente,

- el carburo de calcio recuperado en la etapa c) se recicla en la etapa a);

55 - la purificación se realiza preferentemente en una atmósfera inerte, más preferentemente en argón y/o en nitrógeno.

El procedimiento de purificación de la presente invención, independientemente del electrolito a purificar, se puede realizar de un modo semicontinuo y, en este caso, preferentemente por percolación del electrolito líquido en un lecho de carburo de calcio de un modo continuo hasta agotar el lecho de carburo de calcio.

60 Un segundo objetivo de la presente invención está constituido por un electrolito líquido purificado obtenido al aplicar uno de los procedimientos según el primer objetivo de la presente invención.

65 Preferentemente, dicho electrolito comprende menos de 20 ppm de una o más impurezas. Más preferentemente, el electrolito comprende menos de 1 ppm de una o más impurezas. Dicha impureza es ventajosamente agua.

Ventajosamente, el electrolito líquido comprende:

- por lo menos una sal de metal alcalino;
- un disolvente;
- impurezas; y
- opcionalmente un polímero,

5

satisfaciendo dicho electrolito por lo menos una de las condiciones siguientes:

- menos de 10 ppm de agua, determinadas mediante el método de Karl Fischer;
- menos de 10 ppm de HF, determinadas por filtración;
- 10 - menos de 10 ppm de potasio, determinadas por ICP (inductibly coupled plasma); y
- menos de 10 ppm de sodio, determinadas por ICP.

Ventajosamente, el electrolito líquido comprenderá:

- 15 - menos de 5 ppm de agua;
- menos de 5 ppm de HF;
- menos de 5 ppm de potasio; y
- menos de 5 ppm de sodio;

20 Más ventajosamente, el electrolito líquido comprenderá:

- menos de 1 ppm de agua;
- menos de 1 ppm de HF;
- menos de 1 ppm de potasio; y
- 25 - menos de 1 ppm de sodio;

Según otra variante particularmente ventajosamente, el electrolito líquido comprenderá:

- 30 - menos de 0,5 ppm de agua;
- menos de 0,5 ppm de HF;
- menos de 0,5 ppm de potasio; y
- menos de 0,5 ppm de sodio;

35 Un tercer objetivo de la presente invención está constituido por un generador electroquímico que comprende un electrolito purificado obtenido aplicando un procedimiento que constituye el primer objetivo de la presente invención, o que comprende uno de los electrolitos purificados que constituyen el segundo objetivo de la presente invención.

El generador es ventajosamente del tipo de ion-litio de metal de litio.

40 Según una variante de particular interés, en los generadores de la presente invención, el ánodo es de grafito, carbono, fibra de carbono, aleación,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  o una mezcla de por lo menos dos de los mismos.

45 Según otra variante de un interés particular, en los generadores de la presente invención, el cátodo se selecciona de entre el grupo constituido por los cátodos de tipo  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFeMPO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  o una mezcla de por lo menos dos de los mismos.

Son de un interés particular los generadores de la presente invención, de tipo primario, recargables de Li, cuyo ánodo se realiza con litio metálico, y que comprenden un electrolito de la presente invención.

50 Un cuarto objetivo de la presente invención comprende un procedimiento de purificación de una sal de metal alcalino impura, comprendiendo dicho procedimiento disolver la sal de metal alcalino en un disolvente con una temperatura de evaporación baja, seleccionado de entre el grupo constituido por acetona, tolueno, heptano, etanol y las mezclas de por lo menos dos de los mismos, con una cantidad muy reducida de agua, y tratar a continuación la disolución de sal de metal alcalino obtenida de este modo con un exceso de carburo de calcio y, por último, separar la fase líquida que comprende la sal de metal alcalino y el disolvente, de la fase sólida que comprende las impurezas y el hidróxido de sodio.

60 Preferentemente, la sal de metal alcalino se selecciona de entre litio, sodio, potasio y las mezclas impuras de por lo menos dos de los mismos. Preferentemente, se seleccionarán sales de litio impuras.

Preferentemente, dicho procedimiento de purificación se aplica a una sal de metal alcalino, preferentemente una sal de litio que se selecciona de entre el grupo constituido por LiFSI, LiTFSI, LiBETI, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiBOB, LiDCTA y las mezclas de por lo menos dos de las mismas.

Preferentemente, las sales de metal alcalino, preferentemente las sales de litio, a purificar presentan unos contenidos de impurezas, preferentemente agua o HF o una mezcla de los mismos, comprendido entre 100 y 500 ppm.

5 Ventajosamente, las sales de metal alcalino a purificar se seleccionan de entre el grupo de sales impuras de potasio, litio y mezclas de por lo menos dos de las mismas.

Ventajosamente, las sales de litio a purificar se seleccionan de entre el grupo constituido por LiFSI, LiTFSI, LiBETI, LiPF<sub>6</sub> y mezclas de por lo menos dos de los mismos.

10 Se obtienen unos rendimientos de particular interés cuando la purificación se realiza con una proporción, sal de litio a purificar / disolvente con una baja temperatura de evaporación, comprendida entre 0,1 M y 3 M, preferentemente entre 0,2 M y 1 M.

15 Un quinto objetivo de la presente invención está constituido por las sales de metal alcalino, preferentemente sales de litio purificadas, obtenidas aplicando uno de los procedimientos que constituyen el cuarto objetivo de la presente invención.

20 Preferentemente, dichas sales de metal alcalino purificadas se caracterizan por al menos una de las características siguientes.

- un contenido de agua inferior o igual a 20 ppm; y  
 - una mejor estabilidad durante el ciclo de una batería que comprenda la sal de metal alcalino, con una pérdida de capacidad reducida o nula, sin formación de reactivos parásitos tales como el HF, que corroe los componentes de la  
 25 batería.

En un ensayo del ciclo (carga - descarga) realizado a entre 4 y 2,5 voltios, se puede observar una disminución de por lo menos el 1% de la pérdida de capacidad cada 100 ciclos.

### 30 DESCRIPCIÓN DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERIDAS DE LA INVENCION

Los ejemplos siguientes se proporcionan únicamente a título ilustrativo y no constituyen limitación alguna del alcance de la presente invención tal como se define en las reivindicaciones.

35 Las sales de litio utilizadas en los ejemplos 1 a 3 y su preparación se describen en particular en las dos patentes a nombre de Hydro-Québec n.º US-A-6.576.159 y US n.º 6.333.425.

Las sales de litio utilizadas en los ejemplos 4 a 5 son productos comerciales.

#### 40 Ejemplo 1:

10 gramos de partículas de carburo de calcio (CaC<sub>2</sub>), con un tamaño de partícula de d<sub>50</sub> = 20 µm y una superficie específica, determinada mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que es de 30 m<sup>2</sup>/g, se introdujeron en un frasco de polietileno con un volumen de 50 ml y se mezclaron con 40 ml de un electrolito de composición:  
 45 LiFSI+EC-γBL.

Las impurezas identificadas en el electrolito fueron HF y H<sub>2</sub>O con unas cantidades de 200 y 1.100 ppm, respectivamente.

50 La preparación se realizó en una caja de guantes en una atmósfera de helio. A continuación se dispuso el frasco durante 1 hora en un mezclador situado fuera de la caja de guantes. Tras ello, el frasco con la mezcla se dispuso en una ultracentrífuga funcionando a una velocidad de rotación de 13.000 rpm (revoluciones por minuto), durante 5 minutos, a fin de separar la fase líquida de la fase sólida.

55 El electrolito purificado se decantó en la caja de guantes. El tratamiento se repitió tres veces para eliminar el máximo de trazas de sólidos e impurezas. La cantidad de agua residual en el electrolito final purificado, determinada mediante el método de Karl Fischer, es inferior a 1 ppm.

#### 60 Ejemplo 2:

19,8 gramos de LiFSI se mezclaron en 100 ml de EC + γBL (carbonato de etileno y γ-butirolactona).

Las impurezas identificadas en el electrolito fueron HF y H<sub>2</sub>O.

65 El contenido de H<sub>2</sub>O era de 1.000 ppm y el de HF de 150 ppm. El color de la disolución era amarillento.

Se montaron dos baterías de botón idénticas con 0,2 ml de la disolución 1M LiFSI + EC + γBL no purificada y según la disposición siguiente:

5 **grafito natural (NG) (-) / (electrolito: 1M LiTFSI + EC + γBC/LiFePO<sub>4</sub> (+),**

presentando una impedancia de 750 ohmios.

Se prepararon de este modo dos baterías idénticas para comprobar la reproducibilidad de los resultados.

10 La electroquímica demuestra que la capacidad obtenida tras el ciclo en C/24 (carga en 24 horas y descarga en 24 horas) fue de 5,25 mAh/g para el LiFePO<sub>4</sub>, lo que equivale al 3% de la capacidad teórica.

15 La disolución de LiFSI 1 M en EC + γBL + utilizada anteriormente se purificó mediante el procedimiento de la presente invención, aplicado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 anterior. Se constató que su contenido en agua se redujo a 1 ppm y que el color de la disolución era claro.

Las dos baterías de botón del tipo NG/1M LiFSI EC + γBL(purificada)/LiFePO<sub>4</sub> montadas con 0,5 ml de la disolución purificada presentaron una impedancia de 9 ohmios.

20 La capacidad resultante es de 140 mAh/g, lo que representa el 80% de la capacidad teórica.

**Ejemplo 3:**

14,9 gramos de LiDCTA se mezclaron en 100 ml de EC + γBL. El color de la disolución era marrón oscuro.

25 Las impurezas identificadas en el electrolito fueron HF y H<sub>2</sub>O.

El contenido de H<sub>2</sub>O era de 1.400 ppm.

30 Se montaron dos baterías de botón de tipo Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(-)/1 M LiDCTA + EC + γBL/LiFePO<sub>4</sub> (+). Su impedancia era de 950 ohmios.

35 La capacidad de las dos pilas de botón era de 3,5 mAh/g de LiFePO<sub>4</sub>, lo que corresponde a un 2% de la capacidad teórica.

La disolución de LiDCTA 1 M + EC + γBL se purificó mediante el procedimiento de la presente invención, aplicado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, hasta obtener un contenido en agua de 2 ppm. La disolución obtenida era de un color claro.

40 Se montaron dos baterías de botón de tipo Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (-) /1M IFSI + EC + γBL/ LiFePO<sub>4</sub> (+) con la disolución purificada. Su impedancia era de 7 ohmios.

Su capacidad resultó de 157 mAh/g de LiFePO<sub>4</sub>, lo que proporciona el 90% de la capacidad teórica.

45 **Ejemplo 4 (dosificación de 1.000 ppm de agua):**

Se seleccionó para la realización del ejemplo la disolución industrial comercializado en 2003 por la empresa Tomiyama (Japón) de 1 M LiPF<sub>6</sub> + EC + DEC (carbonato de dietilo).

50 Como impurezas, la disolución electrolítica comercial comprende un contenido de agua de 20 ppm, 14 ppm de HF y 1 ppm de cada uno de los elementos Ca, Fe y K.

Se montaron dos células de baterías de botón idénticas del modo siguiente:

55 **NG(-) / 1M LiPF<sub>6</sub> + EC + DEC / LiFePO<sub>4</sub> (+).**

Su impedancia resultó de 10 ohmios y su capacidad fue del 75% de la capacidad teórica.

60 Se inyectó una cantidad de 1.000 ppm de agua en la disolución madre de 1 M LiPF<sub>6</sub> + EC + DEC. Tras 24 horas, la concentración de HF aumentó hasta 75 ppm. En cambio, el contenido de Ca, Fe y K se mantuvo constante a 1 ppm. La solución viró a un color amarillento. La adición de agua a la disolución electrolítica comercial permitió construir el modelo del envejecimiento del electrolito en medio húmedo.

65 La impedancia de las dos baterías de botón aumentó hasta 770 ohmios. La capacidad obtenida fue del 4% de la capacidad teórica.

La disolución de 1M LiPF<sub>6</sub> + EC + DEC que contenía 1.000 ppm de agua se purificó mediante el procedimiento de la presente invención, aplicado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, hasta obtener un contenido en agua de 1 ppm y en HF de 3 ppm.

5 No se detectó traza alguna de Na, Ca o K.

Se montaron dos baterías de botón idénticas según la química siguiente NG(-) / 1M LiPF<sub>6</sub> + EC + DEC /LiFePO<sub>4</sub> (+).

La impedancia de las dos baterías resultó de 7 ohmios y la capacidad fue del 80% de la capacidad teórica.

10

**Ejemplo 5 - almacenamiento del electrolito:**

Se utilizó la disolución de 1 M LiPF<sub>6</sub> + EC + DEC comercializada por la empresa Tomiyama en 2003 para la realización del ejemplo. Dicha solución contenía inicialmente 20 ppm de agua y 14 ppm de HF. Se almacenó fuera de la caja de guantes durante 11 meses.

15

Se puso de manifiesto que, durante dicho período, el contenido de agua aumentó hasta 500 ppm y el de HF hasta 350 ppm.

20

Se montaron dos baterías de botón del modo siguiente:



25

La impedancia de las dos células era de 450 ohmios. La capacidad obtenida era de 8,7 mAh/g de LiFePO<sub>4</sub>, lo que supone un 5% de la capacidad teórica.

La disolución se purificó mediante el procedimiento de la presente invención, aplicado en las condiciones del ejemplo 1. El contenido de agua era de 1 ppm y el de HF de 3 ppm.

30

La impedancia de las dos baterías de botón, montadas con la disolución purificada, era de 7 ohmios.

La capacidad de dichas baterías era de 140 mAh/g de LiFePO<sub>4</sub>, lo que corresponde al 80% de la capacidad teórica.

35

**Ejemplo 6 - TFSI líquida - iónica:**

10 gramos de partículas de carburo de calcio (CaC<sub>2</sub>), con un tamaño de partícula de d<sub>50</sub> = 20 μm y una superficie específica medida que era de 30 m<sup>2</sup>/g, se introdujeron en un frasco de polietileno con un volumen de 50 ml y se mezclaron con 30 ml de un electrolito de composición: etilmetilimidazolio (EMI+) - bis-trifluorometanosulfonil imida (TFSI).

40

El contenido de agua medido en el electrolito purificado era de 1.200 ppm.

La preparación se realizó en una caja de guantes en una atmósfera de helio.

45

A continuación se dispuso el frasco durante 1 hora en un mezclador situado fuera de la caja de guantes.

Tras ello, el frasco con la mezcla se dispuso en una ultracentrífuga funcionando a una velocidad de rotación de 13.000 rpm, durante 5 minutos, a fin de separar las fases líquida y sólida.

50

El electrolito purificado se decantó en la caja de guantes. El tratamiento se repitió tres veces para eliminar el máximo de trazas de sólidos e impurezas. La cantidad de agua residual en el electrolito final purificado, determinada mediante el método de Karl Fischer, es inferior a 5 ppm de agua.

55

**Ejemplo 7 - TFSI líquida - iónica:**

10 gramos de partículas de carburo de calcio (CaC<sub>2</sub>), con un tamaño de partícula de d<sub>50</sub> = 20 μm y una superficie específica medida que era de 30 m<sup>2</sup>/g, se introdujeron en un frasco de polietileno con un volumen de 50 ml y se mezclaron con 35 ml de un electrolito de composición: etilmetilimidazolio (EMI+) - bis-trifluorometanosulfonil imida (TFSI) del ejemplo 6 con 1 M LiTFSI.

60

El contenido de agua medido en el electrolito purificado era de 1.100 ppm.

La preparación se realizó en una caja de guantes en una atmósfera de helio. A continuación se dispuso el frasco durante 1 hora en un mezclador situado fuera de la caja de guantes. Tras ello, el frasco con la mezcla se dispuso en una ultracentrífuga funcionando a una velocidad de rotación de 13.000 rpm, durante 5 minutos, a fin de separar las fases líquida y sólida.

65

El electrolito purificado se decantó en la caja de guantes. El tratamiento se repitió tres veces para eliminar el máximo de trazas de sólidos e impurezas. La cantidad de agua residual en el electrolito final purificado, determinada mediante el método de Karl Fischer, es inferior a 7 ppm de agua.

5

#### **Ejemplo 8 - mezcla TFSI líquida - iónica + 1 M LiTFSI:**

10 gramos de partículas de carburo de calcio ( $\text{CaC}_2$ ), con un tamaño de partícula de  $d_{50} = 20 \mu\text{m}$  y una superficie específica medida que era de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , se introdujeron en un frasco de polietileno con un volumen de 50 ml y se mezclaron con 30 ml de un electrolito de composición: etilmetilimidazolio (EMI+) - bis-trifluorometanosulfonil imida (TFSI) del ejemplo 6 con 1 M LiTFSI.

10

El contenido de agua medido en el electrolito purificado era de 1.500 ppm.

15 La preparación se realizó en una caja de guantes en una atmósfera de helio. A continuación se dispuso el frasco durante 1 hora en un mezclador situado fuera de la caja de guantes. Tras ello, el frasco con la mezcla se dispuso en una ultracentrífuga funcionando a una velocidad de rotación de 13.000 rpm, durante 5 minutos, a fin de separar las fases líquida y sólida.

15

20 El electrolito purificado se decantó en la caja de guantes. El tratamiento se repitió tres veces para eliminar el máximo de trazas de sólidos e impurezas. La cantidad de agua residual en el electrolito final purificado, determinada mediante el método de Karl Fischer, es inferior a 10 ppm de agua.

20

#### **Ejemplo 9 - FSI líquida - iónica + 1 M LiFSI:**

25 10 gramos de partículas de carburo de calcio ( $\text{CaC}_2$ ), con un tamaño de partícula de  $d_{50} = 20 \mu\text{m}$  y una superficie específica medida que era de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , se introdujeron en un frasco de polietileno con un volumen de 50 ml y se mezclaron con 40 ml de un electrolito de composición: etilmetilimidazolio (EMI+) - bis-fluorosulfonil imida (FSI) + 1 M LiFSI.

25

30

El contenido de agua medido en el electrolito purificado era de 1.300 ppm.

35 La preparación se realizó en una caja de guantes en una atmósfera de helio. A continuación se dispuso el frasco durante 1 hora en un mezclador situado fuera de la caja de guantes. Tras ello, el frasco con la mezcla se dispuso en una ultracentrífuga funcionando a una velocidad de rotación de 13.000 rpm, durante 5 minutos, a fin de separar las fases líquida y sólida.

35

40 El electrolito purificado se decantó en la caja de guantes. El tratamiento se repitió tres veces para eliminar el máximo de trazas de sólidos e impurezas. La cantidad de agua residual en el electrolito final purificado, determinada mediante el método de Karl Fischer, es inferior a 10 ppm de agua.

40

#### **Ejemplo 10 - Purificación de una sal LiTFSI en un disolvente (acetonitrilo):**

45 10 gramos de partículas de carburo de calcio ( $\text{CaC}_2$ ), con un tamaño de partícula de  $d_{50} = 20 \mu\text{m}$  y una superficie específica medida que era de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , se introdujeron en un frasco de polietileno con un volumen de 50 ml y se mezclaron con 30 ml de un electrolito de composición: 1 M de LiTFSI en acetonitrilo. La LiTFSI comprendía 2.000 ppm de  $\text{H}_2\text{O}$  y el acetonitrilo era anhidro (Allrich).

45

El contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  medido en el electrolito purificado era de 2.000 ppm.

50

55 La preparación se realizó en una caja de guantes en una atmósfera de helio. A continuación se dispuso el frasco durante 1 hora en un mezclador situado fuera de la caja de guantes. Tras ello, el frasco con la mezcla se dispuso en una ultracentrífuga funcionando a una velocidad de rotación de 13.000 rpm, durante 5 minutos, a fin de separar las fases líquida y sólida.

55

El electrolito purificado se decantó en la caja de guantes. El tratamiento se repitió tres veces para eliminar el máximo de trazas de sólidos e impurezas. La cantidad de agua residual en el electrolito final purificado, determinada mediante el método de Karl Fischer, es inferior a 10 ppm de agua.

#### **60 VENTAJAS PARTICULARES**

Una de las aplicaciones particularmente interesantes de la presente invención se basa en la posibilidad de purificar electrolitos almacenados durante más de seis meses. Esta técnica de purificación resulta particularmente económica para las empresas productoras de baterías, así como para las que producen electrolitos. De hecho, en el caso de las empresas de producción de baterías, cualquier problema de producción que durase varias semanas podría hacer perder todas las existencias de electrolito.

65

De este modo, con el procedimiento según la presente invención, el período de almacenamiento de los electrolitos se convierte en potencialmente ilimitado.

5 En otra aplicación de la presente invención, las empresas productoras de electrolitos pueden utilizar el procedimiento de purificación como etapa final tras la síntesis del electrolito. De hecho, se elimina el agua residual y, de este modo, se prolonga la vida útil del electrolito.

10 En otra aplicación de la presente invención, los productores de sales de litio pueden mejorar la calidad de las sales de litio que se han obtenido como sólido impuro y eventualmente hidratado. Las sales de litio resultan conocidas por sus propiedades higroscópicas. En primer lugar se realiza la solubilización de la sal de litio en un disolvente con una temperatura de evaporación baja, tal como la acetona, el tolueno, el heptano, el etanol o una mezcla de por lo menos dos de los mismos, y con un contenido muy reducido en agua. El tratamiento de la disolución de sal de litio con un exceso de sal de calcio (exceso con respecto a la cantidad de agua presente en la disolución) permite reducir el contenido de agua en algunas ppm tras la separación de fases líquida y sólida.

15 Por último, el procedimiento de la presente invención proporciona nuevos electrolitos que se caracterizan por una pureza excepcional y abre la puerta, de este modo, a la preparación de sistemas electroquímicos que utilicen un electrolito basado en una sal de litio y con un nivel de rendimiento nunca alcanzado hasta la fecha.

20 Aunque la presente invención se ha descrito mediante unas formas de realización específicas, se entiende que se pueden aplicar muchas variaciones y modificaciones a las mismas y la presente invención pretende cubrir dichas modificaciones, utilizaciones o adaptaciones de la presente invención siguiendo, en general, los principios de la presente invención e comprendiendo cualquier variación de la presente descripción que llegase a ser conocida o convencional en el campo de actividad al que pertenece la presente invención, y que se pueda aplicar a los elementos esenciales mencionados anteriormente, según el alcance de las reivindicaciones siguientes.

25



## REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La presente lista de referencias citadas por el solicitante se presenta únicamente para la comodidad del lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque la recopilación de las referencias se ha realizado muy cuidadosamente, no se pueden descartar errores u omisiones y la Oficina Europea de Patentes declina toda responsabilidad en este sentido.

## Documentos de patente citados en la descripción

- CA 2207730 A [0023]
- US 5683832 A, Bonhote [0039]
- US 6280882 A [0041]
- WO 03063287 A [0041] [0045] [0104]
- EP 1249461 A [0041] [0055]
- US 6190804 A, Ishiko [0049]
- WO 2004088610 A [0068]
- US 6576159 A [0129]
- US 6333425 A [0129]

10

## Documentos que no corresponden a patentes citados en la descripción

- J. O. BESENHARD. Handbook of Battery Materials. Wiley-VCH, 1999, 464 [0019]
- ALLEN J. BARD ; LARRY R. FAULKNER. Electrochemistry Method. John Wiley & Sons, 1980 [0026]
- D. G. LOVERING ; R. J. GALE. Molten Salt Techniques. Plenum Press, 1942, vol. 1, 2-5 [0034]
- G. MORANT ; J. HLADIK. Électrochimie des sels fondus Tome I - propriétés de transport. 1969 [0035]
- M. ARMAND. *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 49, 4583-4588 [0039]
- HIROE NAKAGAWA. Relationship between Structural Factor of Gel Electrolyte and Characteristics of Electrolyte and Lithium-ion Polymer Battery Performances. *The 44th Symposium in Japan*, 04 Novembre 2003 [0042]

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de purificación de un electrolito iónico que comprende por lo menos una sal de metal alcalino, comprendiendo dicho procedimiento por lo menos una etapa en la que las partículas de carburo de calcio se ponen en contacto con el electrolito.
2. Procedimiento de purificación según la reivindicación 1, en el que el electrolito iónico es líquido y comprende por lo menos un disolvente de tipo iónico que disuelve la sal de metal alcalino.
- 10 3. Procedimiento de purificación según la reivindicación 1, en el que el electrolito iónico es de tipo gel polimérico o de tipo mezcla de por lo menos dos geles poliméricos, realizándose la purificación antes de la formación de una matriz polimérica.
- 15 4. Procedimiento de purificación según la reivindicación 1, en el que el electrolito iónico es de tipo sal fundida y comprende una sal fundida o una mezcla de por lo menos dos sales fundidas.
- 20 5. Procedimiento de purificación según la reivindicación 4, en el que el anión de la sal fundida es bis(fluorosulfonil)imida (FSI-) y/o bis(trifluorometanosulfonil)imida (TFSI-).
6. Procedimiento de purificación según cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, en el que el catión de la sal fundida se selecciona de entre etil-3-metilimidazolio (EMI), N-metil-N-propilpirrolidio, N-metil-N-butilpirrolidio (PY14<sup>+</sup>) y N-propilpiperidinio (PPT3<sup>+</sup>).
- 25 7. Procedimiento de purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la sal alcalina se selecciona de entre el grupo constituido por las sales de sodio, las sales de potasio y las sales de litio y las mezclas de por lo menos dos de las mismas.
- 30 8. Procedimiento de purificación según la reivindicación 7, en el que la sal alcalina se selecciona de entre el grupo constituido por KTF SI, KFSI, NaBF<sub>4</sub>, las sales de litio y las mezclas de por lo menos dos de dichas sales.
9. Procedimiento de purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que las partículas de carburo de calcio presentan un d<sub>50</sub> comprendido entre 1 y 100 micrómetros, inclusive.
- 35 10. Procedimiento de purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las partículas de carburo de calcio presentan una superficie específica, determinada según el método BET, que está comprendida entre 5 y 200 m<sup>2</sup>/g, inclusive.
- 40 11. Procedimiento de purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la cantidad de carburo de calcio representa por lo menos 5 gramos por 20 ml de electrolito a purificar.
- 45 12. Procedimiento de purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que las partículas de carburo de calcio presentan unos tamaños comprendidos entre 100 micrómetros y 1 nanómetro.
13. Procedimiento de purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la sal alcalina es una sal de litio seleccionada preferentemente de entre el grupo constituido por LiFSI, LiTFSI, LiBETI, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiBOB, LiDCTA, y las mezclas de por lo menos dos de las mismas, estando presente la sal de litio en el electrolito con una concentración comprendida entre 0,1 y 2 molar, expresada con respecto a la cantidad de electrolito.
- 50 14. Procedimiento de purificación según la reivindicación 2, en el que la sal alcalina se disuelve en un disolvente seleccionado de entre el grupo constituido por: EC (carburo de etileno), PC (carbonato de propileno), DME (dimetiletileno), DMC (carbonato de dimetilo), DEC (carbonato de dietilo), EMC (carbonato de etilmetilo), GBL (γ-butirolactona) y las mezclas de por lo menos dos de los mismos, siendo el disolvente la referencia molar con respecto a la que se calcula la cantidad de sal alcalina a añadir.
- 55 15. Procedimiento de purificación según la reivindicación 3, en la que el polímero es de tipo poliéter, siloxano, PVDF (difluoropolivinilo), poliacrilonitrilo, EPDM (monómero de etileno y dietilpropileno) o PMMA (polimetilmetacrilato) o la mezcla de por lo menos dos de los mismos, estando comprendida la cantidad de polímero en el electrolito entre el 1 y el 30% con respecto al peso total del electrolito.
- 60 16. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el hidróxido de calcio formado al poner en contacto el carburo de calcio con el electrolito, se separa y se calina para regenerar el carburo de calcio.
- 65 17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado porque** se realiza de un modo continuo y  
- el carburo de calcio regenerado se recicla; y

- la purificación se realiza en una atmósfera inerte.

5 18. Procedimiento de purificación según la reivindicación 2, realizado de un modo semicontinuo por un electrolito líquido, caracterizado porque el electrolito líquido se somete a una percolación continua sobre un lecho de carburo de calcio de un modo continuo hasta el agotamiento el lecho de carburo de calcio.

10 19. Procedimiento de purificación de una sal impura seleccionada de entre las sales impuras de sodio, potasio, litio y las mezclas de por lo menos dos de las mismas, comprendiendo dicho procedimiento disolver la sal impura en un disolvente con una temperatura de evaporación baja, seleccionado de entre el grupo constituido por acetona, tolueno, heptano, etanol y las mezclas de por lo menos dos de los mismos, con una cantidad muy reducida de agua, y tratar a continuación la disolución de sal obtenida de este modo con un exceso de carburo de calcio y, por último, separar la fase líquida que comprende la sal y el disolvente, de la fase sólida que comprende las impurezas y el hidróxido de sodio.

15 20. Procedimiento de purificación según la reivindicación 19, en el que la sal impura es una sal impura de litio seleccionada de entre el grupo constituido por LiFSI, LiTFSI, LiBETI, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiBOB, LiDCTA, y las mezclas de por lo menos dos de las mismas.

20 21. Procedimiento de purificación según cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, que se realiza con una sal en la que las cantidades de impurezas se encuentran comprendidas entre 100 y 500 ppm.

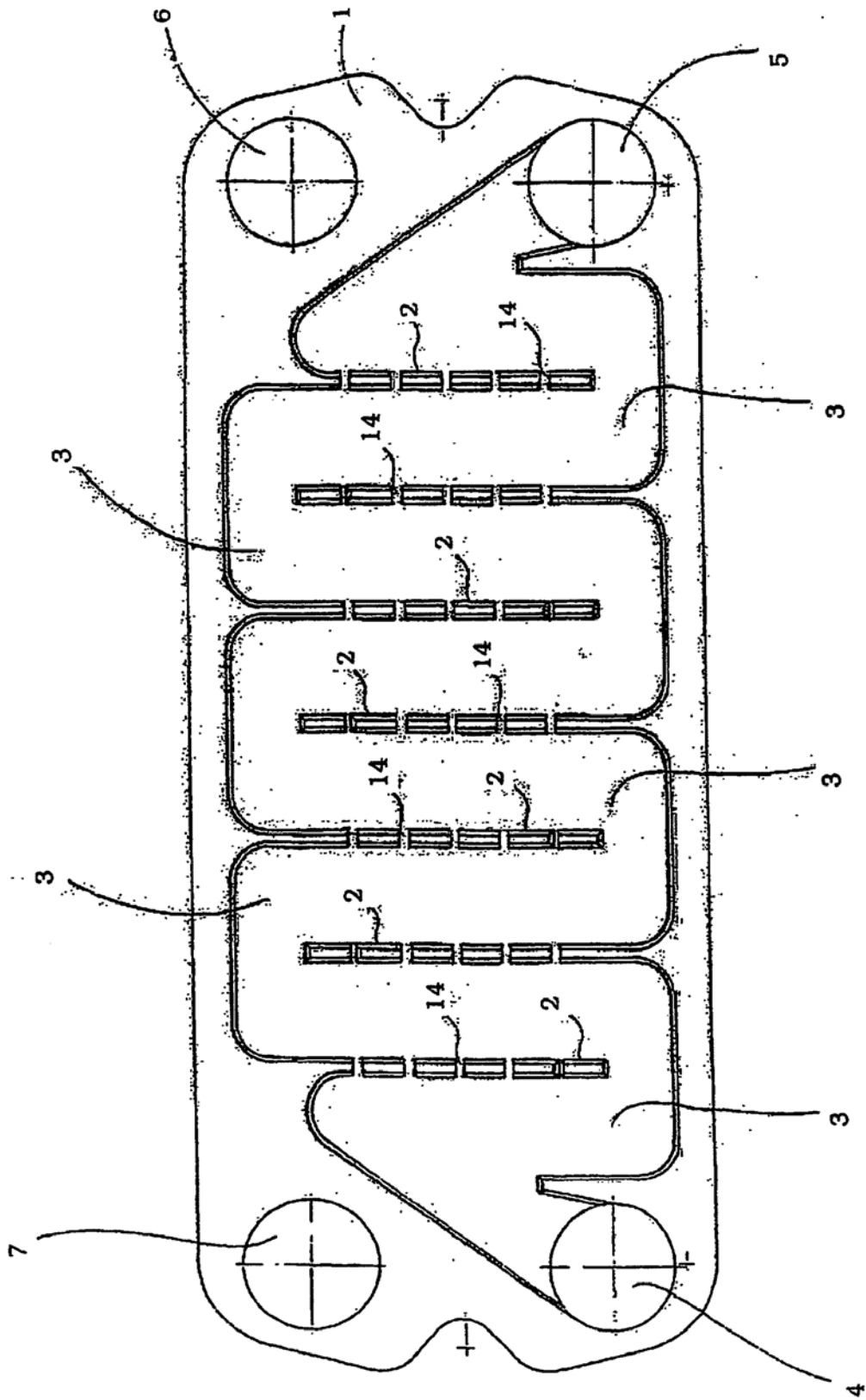


Figura 1

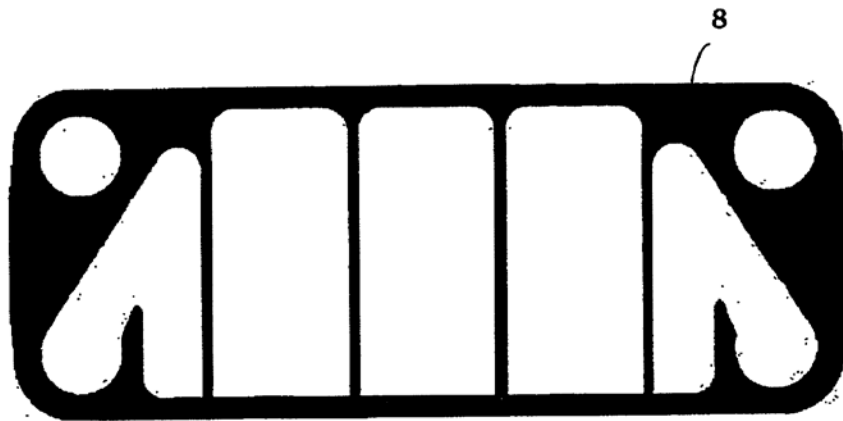


Figura 2

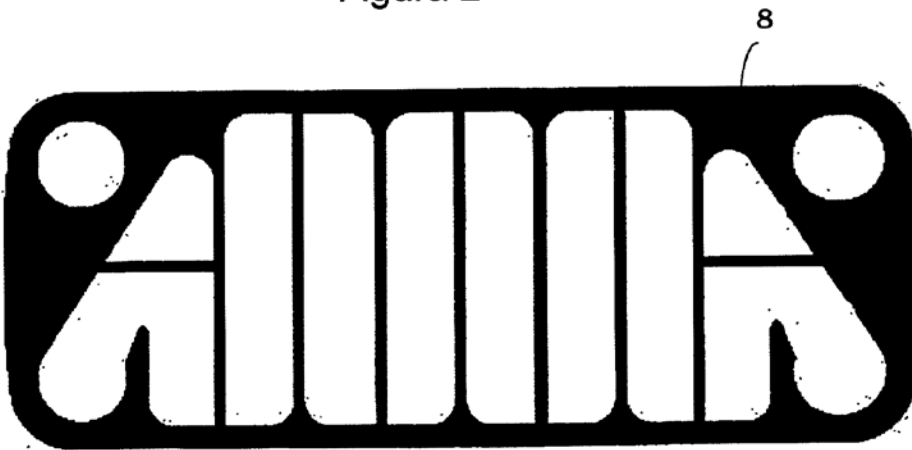


Figura 3

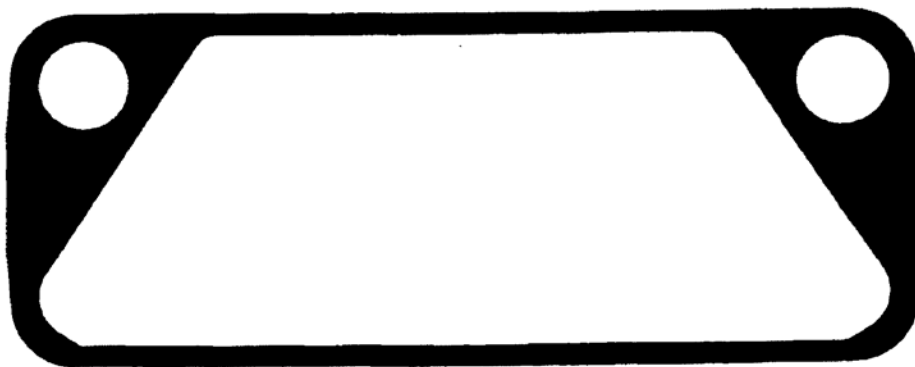


Figura 4

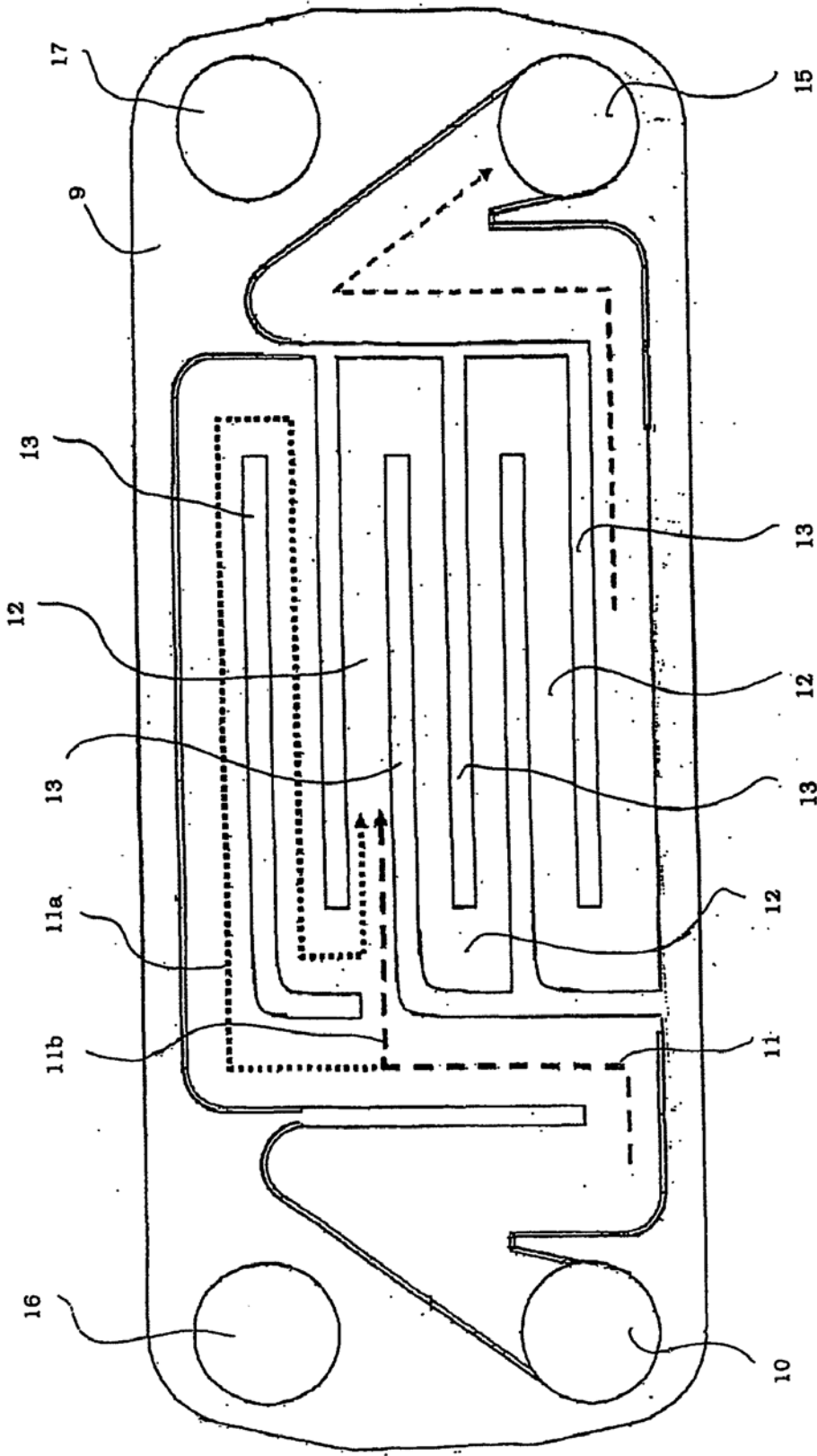


Figura 5