

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 257**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/0568** (2010.01)

**C07D 233/00** (2006.01)

**H01M 10/0525** (2010.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**C07D 233/90** (2006.01)

**H01M 10/0569** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2012 PCT/FR2012/052681**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013 WO2013083894**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2012 E 12808425 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2789042**

54 Título: **Utilización de mezclas de sales de litio como electrolitos de baterías li-ion**

30 Prioridad:

**06.12.2011 FR 1161204**

**31.05.2012 FR 1255046**

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

**06.06.2017**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)**

**420, rue d'Estienne d'Orves**

**92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, GRÉGORY**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 615 257 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

Utilización de mezclas de sales de litio como electrolitos de baterías li-ion

**Alcance de la invención**

5 La presente invención se refiere a mezclas de sales de litio así como a su utilización como electrolitos para baterías de tipo Li-ion.

**Panorama técnico**

10 Una batería de ion litio comprende al menos un electrodo negativo (ánodo), un electrodo positivo (cátodo), un separador y un electrolito. El electrolito está contituido generalmente por una sal de litio disuelta en un disolvente que generalmente es una mezcla de carbonatos orgánicos, con el fin de tener una buena relación entre viscosidad y constante dieléctrica. Seguidamente se pueden añadir aditivos para mejorar la estabilidad de las sales del electrolito.

Entre las sales más utilizadas figura el hexafluorofosfato de litio (LiPF<sub>6</sub>), que posee muchas de las numerosas cualidades requeridas, pero presenta la desventaja de degradarse en forma de gas de ácido flurhídrico por reacción con el agua. Esto plantea problemas de seguridad, especialmente en el contexto de la siguiente utilización de las baterías de ión litio en vehículos particulares.

15 Por lo tanto, se han desarrollado otras sales tales como el LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonyl)imiduro de litio) y el LiFSI (bis(fluorosulfonyl)imiduro de litio). Estas sales presentan poca o ninguna descomposición espontánea, y son más estables frente a la hidrólisis que el LiPF<sub>6</sub>. Sin embargo, el LiTFSI presenta la desventaja de ser corrosivo frente a los colectores de corriente de aluminio, lo cual no es el caso del LiFSI. El LiFSI parece ser una alternativa prometedora al LiPF<sub>6</sub>, pero su coste limita actualmente su utilización.

20 Recientemente, se han desarrollado otras sales, tales como el LiTDI (el 1-trifluorometil-4,5-dicarbonitrilo-imidazolato de litio) y el LiPDI (1-pentafluoroetil-4,5-dicarbonitrilo-imidazolato de litio). Estas sales presentan las ventajas de poseer. menos átomos de flúor y de tener fuertes uniones carbono-flúor en lugar de las uniones más débiles fósforo-flúor del LiPF<sub>6</sub>. Además, el documento WO2010023413 muestra que estas sales presentan conductividades del orden de 6 mS/cm, una muy buena disociación entre el anión imidazolato y el catión litio, y su utilización como sal  
25 del electrolito de la batería de ión litio.

La preparación de las sales se describe en los documentos WO2010/023143, WO2010/113483, WO2010/113835 y WO2009/123328.

La solicitante ha descubierto que la utilización de una mezcla de las sales anteriormente descritas permite resolver en parte o en su totalidad los inconvenientes constatados cuando se utilizan asiladamente.

30 La mezcla puede contener al menos dos sales diferentes.

**Resumen de la invención**

35 La invención se refiere a una mezcla de sales de litio, que comprende al menos una sal de litio de fórmula (1) en donde R<sub>f</sub> representa C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> ó CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>, y al menos una sal de litio seleccionada entre el grupo R<sub>1</sub>-SO<sub>2</sub>-NLi-SO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub> en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan independientemente F, CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> ó CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>.

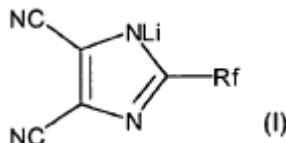
40 La invención se refiere también a una mezcla de sales de litio, que comprende al menos una sal de litio de fórmula (1) en donde R<sub>f</sub> representa F, CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> ó CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>, y al menos una sal de litio seleccionada entre el grupo R<sub>1</sub>-SO<sub>2</sub>-NLi-SO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub> en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan independientemente F, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> ó CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>.

La invención tiene igualmente por objeto la mezcla de sales disueltas en un disolvente.

45 La invención tiene además por objeto la utilización de dicha mezcla como electrolito de baterías de ión Li secundarias, compuestas por un ánodo, un cátodo y un separador. El ánodo puede ser de metal litio, grafito, carbono, fibras de carbono, una aleación, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> o una mezcla de al menos dos de los anteriormente citados. El cátodo puede ser un óxido a base de litio, un fosfato a base de litio, un fluorofosfato a base de litio, un sulfato a base de litio o un fluorosulfato de litio. Además de litio, pueden estar presentes uno o varios metales de transición, por ejemplo LiCoO<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub>F y LiFeSO<sub>4</sub>F. El cátodo puede ser también una mezcla de al menos dos de los compuestos anteriormente citados.

50 La presente invención permite superar los inconvenientes de las sales anteriormente descritas. Proporciona más particularmente una mezcla de sales de litio, áptas para ser utilizadas como electrolito de baterías de Li-ión.

Fórmula (I)



5 Cualquiera que sea el modo de realización o la variante, la mezcla puede comprender al menos una sal de litio seleccionada entre el grupo X:  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ,  $\text{LiBC}_4\text{O}_8$ , particularmente preferido es el  $\text{LiPF}_6$ .

La cantidad de cada sal de litio presente en la mezcla puede variar en amplios límites y representa en general entre 1 y 99% en peso en relación al peso total de las sales presentes en la mezcla y, preferentemente, entre 5 y 95% en peso.

10 La presente invención tiene igualmente por objeto la mezcla de sales disueltas en un disolvente o en varios disolventes, de preferencia los carbonatos, las glicinas, los nitrilos y dinitrilos o los disolventes fluorados.

Como carbonatos, se pueden citar especialmente el etileno carbonato, el dimetilcarbonato, el etilmetilcarbonato, el dietilcarbonato, el propilencarbonato.

15 Como glicinas se pueden citar especialmente el etilenglicol dimetiléter, el dietilenglicol dimetiléter, el dipropilenglicol dimetiléter, el dietilenglicol dietiléter, el trietilenglicol dimetiléter, el dietilenglicol-terc-dibutiléter, el tetraetilenglicol dimetiléter y el dietilenglicol t-butilmetiléter.

Como nitrilos y dinitrilos se pueden citar especialmente el acetonitrilo, el propionitrilo, el isobutironitrilo, el valerionitrilo, el malononitrilo, el succinonitrilo, el glutaronitrilo.

Como disolventes fluorados se pueden citar especialmente los disolventes precedentes: carbonatos, glicinas, nitrilos y dinitrilos en los cuales al menos un átomo de hidrógeno ha sido sustituido por un átomo de flúor.

20 Las proporciones en peso de cada uno de los constituyentes, definidas como la relación en peso de un constituyente y el peso total de todos los constituyentes del disolvente están comprendidas entre 1 y 10 en relación al constituyente en menor cantidad, más preferentemente entre 1 y 8.

25 La mezcla según la presente invención lleva a una conductividad iónica, estabilidad electroquímica y retención de máxima capacidad y a una capacidad irreversible mínima. La preparación de la mezcla se hace a partir de las sales de litio correspondientes. Cuando hay presente un disolvente, la preparación se hace por disolución, preferentemente bajo agitación, de las sales de litio que constituyen la mezcla en las proporciones apropiadas de solventes.

30 La solicitante ha advertido de manera sorprendente que la utilización de las mezclas de sales precedentemente descritas, disueltas en las proporciones apropiadas en un disolvente como electrolito de baterías secundarias de ión litio no presenta los inconvenientes observados cuando las sales se disuelven individualmente en un disolvente.

Así, el  $\text{LiPF}_6$  reacciona violentamente con el agua para formar el HF lo que lleva consigo una disolución de los materiales del cátodo. El  $\text{LiPF}_6$  se puede descomponer igualmente en  $\text{PF}_5$ , un ácido de Lewis que puede causar la degradación de los carbonatos utilizados como disolventes y provocar así una pérdida de la capacidad de la batería.

35 Las sales de tipo  $\text{R}_1\text{-SO}_2\text{-NLi-SO}_2\text{-R}_2$  presentan el inconveniente de ser corrosivas para el colector de corriente de aluminio en gamas de potenciales en las que se emplea la batería Li-ion. Además, estas sales muestran para ciertos grupos R excelentes conductividades iónicas.

40 Las sales de fórmula (I) presentan la ventaja de no ser corrosivas frente al colector de corriente de aluminio y de formar una capa de pasivación estable sobre el colector de corriente, pero tienen una débil conductividad iónica del orden de dos veces inferior a la del  $\text{LiPF}_6$ . Además, estas sales parecen igualmente capaces de captar fácilmente las moléculas de agua.

### Ejemplos

A la vista de los inconvenientes y ventajas de los diferentes tipos de sales de litio, las sinergias se desprenden claramente como por los siguientes ejemplos no limitativos de la invención.

#### 45 Ejemplo 1

La primera mezcla realizada consiste en disolver a temperatura ambiente una mezcla de sal que contiene 80% en peso de  $\text{F-SO}_2\text{-NLi-SO}_2\text{-F}$  ( $\text{LiFSI}$ ) y 20% en peso de una sal de fórmula (I) en la cual  $\text{Rf} = \text{CF}_3$  ( $\text{LiTDI}$ ) en una mezcla

de tres carbonatos, el etilen carbonato, el dimetilcarbonato y el propilen carbonato en respectivas proporciones en masa de 1/3, 1/3 y 1/3. Esta mezcla proporciona una fuerte conductividad iónica y produce una capa de pasivación sobre el colector de corriente de aluminio.

Ejemplo 2 (no acorde con la invención)

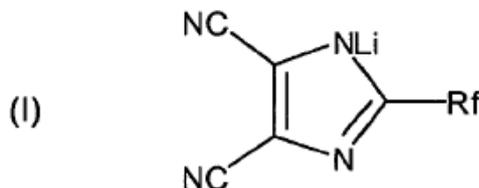
- 5 La segunda mezcla realizada se compone de 50% en peso de una sal LiTDI y 50% en peso de LiPF<sub>6</sub>. Estas dos sales se disuelven en una mezcla de dos carbonatos: el etilen carbonato y el dimetilcarbonato en respectivas proporciones en masa de 1/3 y 2/3. Esta mezcla proporciona una fuerte conductividad iónica y sin degradar el LiPF<sub>6</sub>.

Ejemplo 3 (no acorde con la invención)

- 10 La tercera mezcla realizada consiste en disolver una mezcla de sales que contienen 60% en peso de CF<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-NLi-SO<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> (LiTFSI) y 40% en peso de LiTDI en una mezcla de tres carbonatos: el etilen carbonato, el dimetilcarbonato y el propilen carbonato en respectivas proporciones en masa de 1/3, 1/3 y 1/3. Esta mezcla proporciona una fuerte conductividad iónica y produce una capa de pasivación formada sobre el colector de corriente de aluminio.

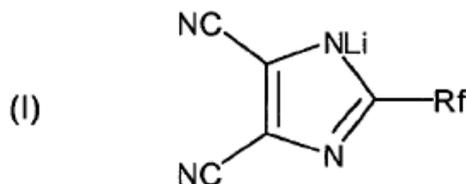
## REIVINDICACIONES

1. Mezcla que comprende al menos una sal de litio de fórmula (I)



- 5 en donde Rf representa C<sub>2</sub>HF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> ó CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>, y al menos una sal de litio seleccionada entre el grupo R<sub>1</sub>-SO<sub>2</sub>-NLi-SO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub> en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan independientemente F, CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>HF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> ó CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>.

2. Mezcla que comprende al menos una sal de litio de fórmula (I)



- 10 en donde Rf representa F, CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>HF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> ó CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>, y al menos una sal de litio seleccionada entre el grupo R<sub>1</sub>-SO<sub>2</sub>-NLi-SO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub> en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan independientemente F, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>HF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> ó CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>.

- 15 3. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la mezcla comprende al menos una sal de litio seleccionada entre el grupo: LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOLi, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>COOLi, Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>, LiBC<sub>4</sub>O<sub>8</sub>.

4. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que Rf representa C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> ó CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>.

- 20 5. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan independientemente F, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> ó CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>.

6. Mezcla según las reivindicaciones 3 o 4, caracterizada por que la sal de litio del grupo X es la LiPF<sub>6</sub>.

7. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la cantidad de cada sal de litio presente en la mezcla representa entre 1 a 99% en peso, de preferencia entre 5 y 95% en peso en relación al peso total de sales de litio presentes.

- 25 8. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que se prepara a partir de las correspondientes sales de litio.

9. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que se disuelve en un disolvente o en varios disolventes.

- 30 10. Mezcla según la reivindicación 9, caracterizada por que el disolvente se selecciona entre los carbonatos y las glimas.

11. Utilización de una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como electrolito.