

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 922**

51 Int. Cl.:

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2014** **E 14183036 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017** **EP 2860790**

54 Título: **Membrana polimérica de litio basada en una matriz polimérica fluorada semicristalina y un tensioactivo no iónico**

30 Prioridad:

11.10.2013 ES 201331499

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

20.11.2017

73 Titular/es:

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE LA ENERGIA ITE
(100.0%)**

**Avenida Juan de la Cierva, 24 Parque
Tecnologico de Valencia
46980 Paterna Valencia, ES**

72 Inventor/es:

**ZUBIZARRETA SAENZ DE ZAITEGUI, LEIRE;
GIL AGUSTÍ, MARIA TERESA;
QUIJANO LÓPEZ, ALFREDO y
GARCIA PELLICER, MARTA**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 642 922 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

Membrana polimérica de litio basada en una matriz polimérica fluorada semicristalina y un tensioactivo no iónico

5 **Campo técnico**

La presente invención se sitúa dentro del sector de los dispositivos de conversión de la energía eléctrica en energía química, o viceversa. En particular, se refiere a una membrana polimérica para usar como electrolito y/o separador en baterías poliméricas de litio.

10

Antecedentes de la técnica

Las baterías de litio son unas candidatas interesantes debido a su elevada densidad de energía y potencia en comparación con otros dispositivos de almacenamiento (Publicación "Lithium Battery Energy Storage (LIBES)", Technological Research Association, Tokio 1994). Los componentes básicos de este tipo de baterías son el cátodo, el ánodo y el electrolito, pudiendo ser este último líquido o sólido. Las baterías de litio disponibles en el mercado en la actualidad usan electrolitos líquidos que consisten en sales de litio disueltas en disolventes altamente inflamables. El uso de este tipo de electrolito lleva asociados una serie de problemas en la batería tales como problemas de goteo y peligro de explosión (W. A. van Schalkwijk, B. Scrosati, "Advanced in Lithium-Ion Batteries", Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2002; G.-A. Nazri, G. Pistoia, "Lithium Batteries", Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2004). Por otro lado, los electrolitos líquidos están compuestos de sales de litio disueltas en disolventes basados en carbonatos. Estos carbonatos presentan una serie de ventajas tales como una elevada solubilidad de las sales de litio en los mismos, lo que permite una elevada conductividad iónica. Sin embargo, presentan una serie de problemas como son su elevada volatilidad y alta reactividad con los electrodos (Megahed, S.; Scrosati, B. "Rechargeable Nonaqueous Batteries", Interface, 1995, 4 (4), 34-37; Brummer, S. B.; Koch, V. R. "Materials for Advanced Batteries". D. W. Murphy, J. Broadhead, B. C. H. Steels; Plenum: Nueva York, 1980).

En el caso de las membranas poliméricas, donde los carbonatos se usan como plastificante, además de los inconvenientes mencionados anteriormente, estas membranas presentan malas propiedades mecánicas a elevados grados de plastificación (Diganta Saikia, Hao-Yiang Wu, Yu-Chi Pan, Chi-Pin Lin, Kai-Pin Huang, Kan-Nan Chen, George T. K. Fey, Hsien-Ming Kao, "Highly conductive and electrochemically stable plasticized blend polymer electrolytes based on PVdF-HFP and triblock copolymer PPG-PEG-PPG diamine for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Volumen 77, Número 2, febrero de 1999, páginas 183-197). Por ello, la búsqueda de electrolitos alternativos es uno de los retos tecnológicos más importantes en el desarrollo de baterías de litio, preferentemente de electrolitos sólidos o poliméricos.

Las ventajas de los electrolitos sólidos o poliméricos con respecto a los líquidos son sus excelentes procesabilidad y flexibilidad; una mayor seguridad de la batería final debido a una mayor retención de los disolventes orgánicos inflamables usados; la prevención del posible crecimiento de dendritas de litio con los ciclos, y su elevada estabilidad dimensional (Di Noto V., Lavina S., Giffin G. A., Negro E., "Polymer Electrolyte: Present, Past and future". *Electrochimica Acta*, 57, 4-13, 2011; Song J. Y., Wang Y. Y. Wan C. C. "Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries", 77 (1999) 183-197; Tarascon J. M., Armand M., "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, 414 (2001)). Estas propiedades conllevan un aumento de la seguridad de la batería final, así como una reducción de las reacciones secundarias no deseadas en la batería.

Actualmente, los sistemas comerciales usan electrolitos basados en carbonatos orgánicos tales como, por ejemplo, carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC) o carbonato de etilmetilo (EMC). La razón por la que se usa este tipo de plastificantes es que disuelven las sales de litio en suficiente concentración por su elevada constante dieléctrica, y son estables electroquímicamente hasta unos 4 V. Sin embargo, estos carbonatos son inflamables y volátiles, esto aún provoca serios problemas de seguridad en las baterías y reduce el intervalo de operabilidad de las mismas.

Actualmente, se está estudiando como alternativa a los carbonatos el uso de líquidos iónicos, que también son disolventes orgánicos que apenas presentan inflamabilidad, tienen muy baja presión de vapor, y son química y térmicamente estables. Sin embargo, los procesos de obtención son muy sofisticados, y el coste de este tipo de disolventes es muy elevado. En el estado de la técnica también se ha descrito el uso de tensioactivos no iónicos tales como el polietilenglicol (PEG) con matrices poliméricas tales como el óxido de polietileno (PEO) (Nirali Gondaliya, Dinesh K. Kanchan, Poonam Sharma, "Effect of a plasticizer on a solid polymer electrolyte". Society of Plastics Engineers; Plastics Research Online, 2013). Sin embargo, el uso de estos componentes no produce un aumento de la conductividad de la membrana polimérica con respecto a no añadir el tensioactivo anteriormente mencionado.

También se ha realizado algún estudio usando PEG como plastificante en matriz fluorada tal como PVdF-HFP pero con el objeto de formar geles poliméricos y no membranas poliméricas (Lee C., Km J., Bae J., "Polymer" 44 (2003) 7143-7155). La diferencia entre ambos se encuentra en que, en los geles poliméricos, se añade en la etapa final electrolito líquido (sal de litio disuelta en carbonatos) sobre la matriz polimérica y se forma un gel. En una membrana

polimérica sólida, no se usan electrolitos líquidos y, por lo tanto, se obtiene una película polimérica sólida.

Por consiguiente, la sustitución de los carbonatos líquidos usados como disolvente en baterías líquidas y como plastificante en baterías poliméricas es un problema por resolver, siendo necesario el uso de plastificantes menos volátiles, menos inflamables, respetuosos con el medio ambiente y de bajo coste. Asimismo, también existe una necesidad de encontrar plastificantes que sean estables térmica y electroquímicamente en el intervalo de funcionamiento de la batería, capaces de disolver las sales de litio eficientemente, y que proporcionen a la membrana polimérica buenas propiedades mecánicas.

Descripción

Breve descripción de la invención

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una membrana polimérica de litio caracterizada porque comprende una matriz polimérica fluorada y semicristalina, una sal de litio y un tensioactivo no iónico como plastificante.

Las membranas poliméricas descritas en la presente solicitud de patente tienen mejores propiedades térmicas, electroquímicas y mecánicas, es decir, las membranas son estables térmicamente hasta una mayor temperatura y a un mayor tensión y, además, no sufren rotura, siendo la conductividad iónica de las mismas similar a la obtenida usando carbonatos orgánicos como plastificantes. Además, el uso de tensioactivos no iónicos como plastificantes en la presente invención permite incluir mayores proporciones de sal de litio en la composición de las membranas poliméricas, pudiendo llegar hasta un 30 % en peso de sal de litio con respecto al peso total de la membrana, dando lugar a mayores valores de conductividad iónica con unas propiedades mecánicas de la membrana aptas para su uso en baterías. K. M. Abraham *et al* ("Highly conductive PEO-like Polymer Electrolytes", *Chemistry of Material*, vol. 9, n.º 9, páginas 1978-1988; y "PEO-Like Polymer Electrolytes with High Room Temperature Conductivity", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, n.º 6 (página 136-138) describen membranas electrolíticas poliméricas muy conductoras que comprenden poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP), una sal de litio tal como LiSO_3CF_3 o $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (imida), un dimetiléter de poli(etilenglicol) oligomérico (PEGDME) como plastificante. Los documentos de la técnica anterior describen además el uso de dichos electrolitos en baterías de litio.

Masaki Machida *et al.*, (documento US 2010/0273048 A1, publicado en octubre de 2010) se refieren a un gel polimérico que incluye un disolvente no acuoso (carbonatos entre otros), una sal electrolítica, una resina de matriz, una carga y un tensioactivo. El documento de la técnica anterior divulga diferentes listas de cualquiera de los ingredientes mencionados anteriormente, entre los que se mencionan poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno), hexafluorofosfato de litio y *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol. Sin embargo, en el documento US 2010/0273048 A1, no se divulga la combinación específica de estos compuestos específicos.

F. Cotton *et al.* (documento US 2009/0162754 A1, publicado en junio de 2009) divulgan una membrana polimérica sólida que comprende un primer polímero capaz de solvatar una sal de litio (tal como polímero de poliéter), la sal de litio y un segundo polímero al menos parcialmente miscible con el primer polímero. Las membranas poliméricas con un 30 % de sal de litio y carbonatos orgánicos en la misma proporción que las usadas para las membranas con los tensioactivos no iónicos de la presente invención son heterogéneas y presentan peores propiedades mecánicas con roturas de hasta un 30 % de deformación, no siendo adecuadas para su uso en baterías de litio.

La presente invención se refiere a membranas poliméricas de litio, adecuadas para su uso en baterías, que comprenden un tensioactivo no iónico como plastificante. La membrana descrita en la presente solicitud de patente tiene estabilidad térmica (de hasta 200 °C) y electroquímica (superior a 4 V frente a Li/Li^+) y no presenta rotura en el intervalo de deformación aplicado (de hasta el 100 %) en comparación con las membranas que comprenden carbonatos orgánicos tradicionales tales como carbonato de etileno (EC) o carbonato de dietilo (DEC), presentando además valores de conductividad iónica a 25 °C similares a dichas membranas. Por lo tanto, las membranas poliméricas de la presente invención son aptas para su uso en el intervalo de funcionamiento en cuanto a la temperatura y la tensión.

La membrana polimérica propuesta por los inventores puede actuar tanto como electrolito, permitiendo el paso de iones litio a través de los electrodos, como de aislante eléctrico. Además, las membranas poliméricas descritas en la presente solicitud de patente proporcionan a la batería una mayor seguridad, ya que no incluyen sustancias inflamables en comparación con los carbonatos líquidos usados en la actualidad, que son muy inflamables.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método de obtención de la membrana polimérica como se describe en la presente solicitud de patente, preferentemente cuando comprende PVdF-HFP, hexafluorofosfato de litio y *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol, caracterizada porque el método comprende:

- a) obtener una solución polimérica que comprende la matriz polimérica fluorada y semicristalina, la sal de litio, el tensioactivo no iónico y al menos un disolvente;
- b) depositar la solución obtenida en la etapa a) sobre un soporte, y

c) eliminar el disolvente.

En un tercer aspecto, la presente invención también se refiere al uso de la membrana polimérica como se describe en la presente solicitud de patente, como electrolito y/o aislante eléctrico en baterías poliméricas de litio. La presente invención se refiere al uso de la membrana polimérica que comprende PVdF-HFP, hexafluorofosfato de litio y *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol, como electrolito y/o aislante eléctrico en baterías poliméricas de litio.

Descripción detallada de la invención

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una membrana polimérica de litio caracterizada porque comprende una matriz polimérica fluorada y semicristalina, una sal de litio y *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol distribuido en el mercado como Triton[®], como plastificante. El tensioactivo no iónico comprendido en la membrana polimérica de litio que se describe en la presente solicitud de patente, el *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol, produce un aumento de la conductividad de la membrana polimérica.

Las matrices poliméricas fluoradas ofrecen ventajas tales como una elevada estabilidad química y electroquímica. Además, el hecho de que la matriz sea semicristalina significa que la membrana producida tiene una parte amorfa y una parte cristalina. La parte amorfa de la membrana proporciona la posibilidad de que tenga lugar la conducción de iones de litio, mientras que la parte cristalina proporciona buenas propiedades mecánicas a la membrana de la invención. La matriz polimérica fluorada y semicristalina es poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP). Preferentemente, con un punto de fusión entre 110 y 160 °C, lo más preferentemente de 140 °C. Esta matriz polimérica es estable en la ventana de potencial típica de las baterías de litio, es decir, entre 2-4 V. La membrana polimérica de litio como se describe en la presente solicitud de patente comprende una sal de litio soluble en disolventes orgánicos, y es estable química y electroquímicamente. La sal de litio es hexafluorofosfato de litio.

En otra realización preferida, la membrana polimérica de litio como se describe en la presente solicitud de patente comprende PVdF-HFP, hexafluorofosfato de litio y *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol, y tiene preferentemente una conductividad entre $2,4 \cdot 10^{-8}$ y $1,20 \cdot 10^{-5}$ S cm⁻¹ a 25 °C; y entre $1,6 \cdot 10^{-5}$ y $3,4 \cdot 10^{-4}$ en el intervalo de temperaturas de 40-100 °C.

En otra realización preferida, la membrana polimérica de litio de la presente invención comprende entre el 35 y el 55 % de PVdF-HFP, entre el 15 y el 30 % de hexafluorofosfato de litio y entre el 30 y el 50 % de *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol.

Como se muestra en el apartado de ejemplos, la membrana polimérica de la presente invención permite obtener un valor de conductividad similar al de otras membranas de carbonato obtenidas mediante el mismo método, con la misma proporción de reactivos, siendo la sal de litio y la matriz polimérica idénticas, y siendo el uso de un carbonato que, en los ejemplos, es EC (carbonato de etileno) o DEC (carbonato de dietilo), como plastificante la única diferencia entre ambas.

Así pues, la presente invención proporciona una membrana polimérica de litio mejorada con respecto a las conocidas que comprenden carbonato, ya que presenta conductividades del mismo orden de magnitud que éstas, siendo el resto de componentes y el método de obtención iguales, pero con la ventaja adicional de que la membrana de la invención es más estable térmica y electroquímicamente, y usa plastificantes no inflamables. Además, como se ha mencionado anteriormente, la presente invención proporciona una membrana polimérica con hasta un 30 % en peso de sal de litio con respecto al peso total de la membrana, que tiene características mecánicas adecuadas para su uso en baterías de litio. Preferentemente, cuando la sal de litio es hexafluorofosfato de litio.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método de obtención de la membrana polimérica como se describe en la presente solicitud de patente, preferentemente cuando comprende PVdF-HFP, hexafluorofosfato de litio y *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol, caracterizada porque el método comprende:

- a) obtener una solución polimérica que comprende la matriz polimérica fluorada semicristalina, la sal de litio, el tensioactivo no iónico y al menos un disolvente;
- b) depositar la solución obtenida en la etapa a) sobre un soporte, y
- c) eliminar el disolvente.

En una realización preferida, la etapa a) comprende disolver la mezcla de matriz polimérica fluorada semicristalina, la sal de litio y el tensioactivo no iónico en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes tal como, por ejemplo, tetrahidrofurano, acetonitrilo, acetona o una mezcla de los mismos. Preferentemente, para que tenga lugar la disolución, se calienta la mezcla a una temperatura entre 50-70 °C.

En una realización aún más preferida, el disolvente usado en la etapa a) es tetrahidrofurano y la disolución tiene lugar calentando a una temperatura de 60 °C.

En otra realización preferida, la etapa b) comprende depositar la solución polimérica obtenida en la etapa a) en un soporte plano, preferentemente en un sustrato plano. La deposición preferentemente se lleva a cabo mediante moldeo.

- 5 En otra realización preferida, la etapa c) comprende evaporar el disolvente, preferentemente a una temperatura máxima de 30 °C, con una corriente de un gas inerte tal como nitrógeno o argón.

En un tercer aspecto, la presente invención también se refiere al uso de la membrana polimérica que se describe en la presente solicitud de patente, como un electrolito y/o aislante eléctrico en baterías poliméricas de litio. La presente invención se refiere al uso de la membrana polimérica que comprende PVdF-HFP, hexafluorofosfato de litio y *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol, como electrolito y/o aislante eléctrico en baterías poliméricas de litio.

Breve descripción de las figuras

- 15 **Figura 1.** Voltametría lineal de barrido para P72 (carbonatos líquidos).
Figura 2. Voltametría lineal de barrido para S2 (tensioactivo no iónico).
Figura 3. Termograma de las membranas S2 y P72.
Figura 4. Curvas de tensión-presión de las membranas S3 y P73.

20 Ejemplos

Ejemplo 1: Membrana polimérica que comprende tensioactivo no iónico (muestra S2 y S3)

25 Se preparó en primer lugar, bajo atmosfera inerte, una suspensión polimérica que contenía PVdF-HFP, hexafluorofosfato de litio y *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol. La mezcla de los tres componentes se disolvió en tetrahidrofurano a 60 °C durante 1 hora. Una vez obtenida la solución polimérica, se llevó a cabo el proceso de moldeo que consiste en depositar sobre un sustrato plano una película de polímero con el espesor deseado. Una vez realizada la deposición se dejó evaporar el disolvente a 22-25 °C y bajo una corriente de nitrógeno hasta que el contenido de disolventes residuales fuera inferior al 1 %.

30 Las proporciones estudiadas de los componentes de la membrana fueron 35-55 % de PVdF-HFP, 15-30 % de hexafluorofosfato de litio y 30-50 % de *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol.

Ejemplo 2: Membrana polimérica que comprende tensioactivo basado en carbonatos (muestra P72 y P73)

35 La membrana polimérica que contiene carbonato líquido se sintetizó usando exactamente el mismo método descrito en el ejemplo 1, con la salvedad de usar como plastificante una mezcla 1/1 en volumen de EC/DEC que dio lugar a los valores de conductividad de la tabla 2.

40 **Tabla 1.** Composición de membranas poliméricas desarrolladas usando tensioactivo no iónico (S2 y S3) y membranas poliméricas con carbonatos líquidos (P72 y P73) usadas para la medición de la conductividad iónica en la tabla 2

Muestra	Plastificante	% de polímero (PVdF-HFP)	% de sal (LiPF6)	% de plastificante
S2	Tensioactivo no iónico (<i>terc</i> -octilfeniléter de polietilenglicol)	55	15	30
P72	Carbonatos líquidos	55	15	30
S3	Tensioactivo no iónico (<i>terc</i> -octilfeniléter de polietilenglicol)	40	30	30
P73	Carbonatos líquidos	40	30	30

Tabla 2. Conductividad iónica a temperatura ambiente de S2, P72, S3 y P73

MEMBRANA	CONDUCTIVIDAD T=25 °C (S cm ⁻¹)
S2 (tensioactivo no iónico)	2,8 10 ⁻⁷
P72 (carbonatos líquidos)	9,5 10 ⁻⁷
S3 (tensioactivo no iónico)	4,6 10 ⁻⁶
P73 (carbonatos líquidos)	1,0 10 ⁻⁵

Tabla 3. *Coste de carbonatos líquidos frente al tensioactivo no iónico usado*

PLASTIFICANTE	COSTE
<i>terc</i> -octilfeniléter de polietilenglicol	67 €/kg
EC	140 €/l
DEC	371 €/l

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una membrana polimérica de litio que comprende una matriz polimérica fluorada y semicristalina, una sal de litio y un tensioactivo no iónico como plastificante, donde la matriz polimérica fluorada y semicristalina es poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno), la sal de litio es hexafluorofosfato de litio y se **caracteriza porque** el tensioactivo no iónico es *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol.
- 10 2. La membrana polimérica de litio de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende entre el 35 y el 55 % de poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno), entre el 15 y el 30 % de hexafluorofosfato de litio y entre el 30 y el 50 % de *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol, donde todas estas cantidades se expresan en peso con respecto al peso total de la membrana.
- 15 3. Un método de obtención de la membrana polimérica de litio descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** comprende:
- 20 a) obtener una solución polimérica que comprende poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno), hexafluorofosfato de litio y *terc*-octilfeniléter de polietilenglicol y al menos un disolvente;
- b) depositar la solución obtenida en la etapa a) sobre un soporte, y
- c) eliminar el disolvente.
4. Uso de la membrana polimérica de litio descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 como un electrolito y/o aislante eléctrico en baterías poliméricas de litio.

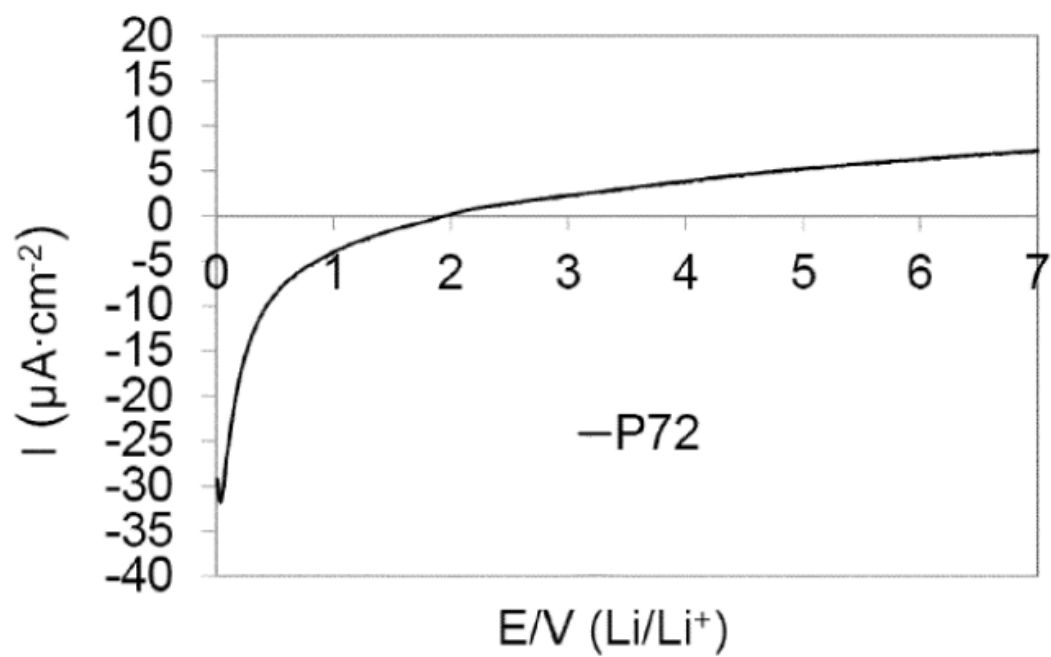


Fig. 1

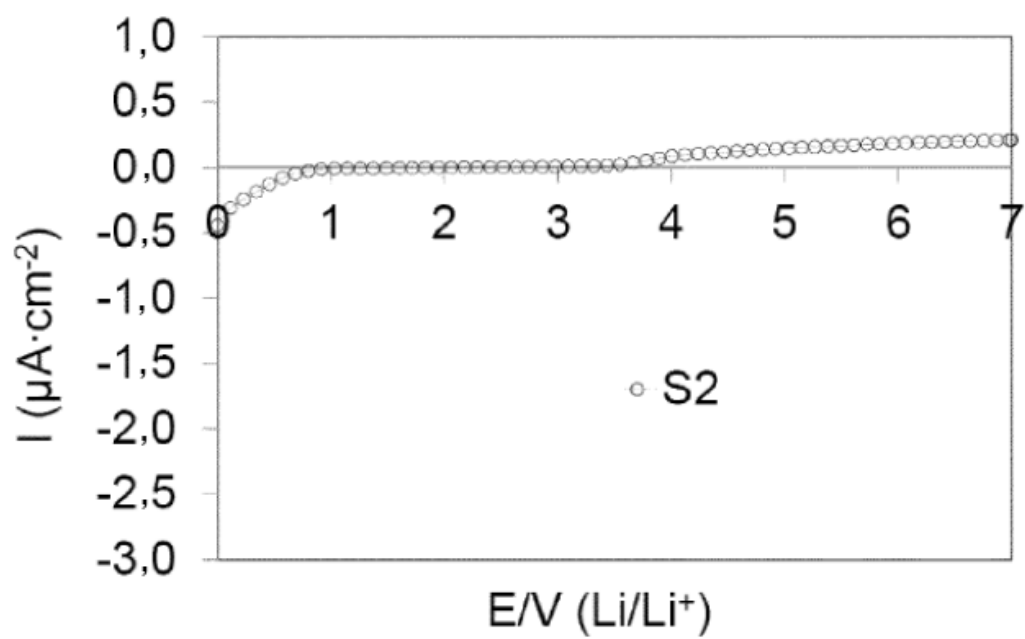


Fig. 2

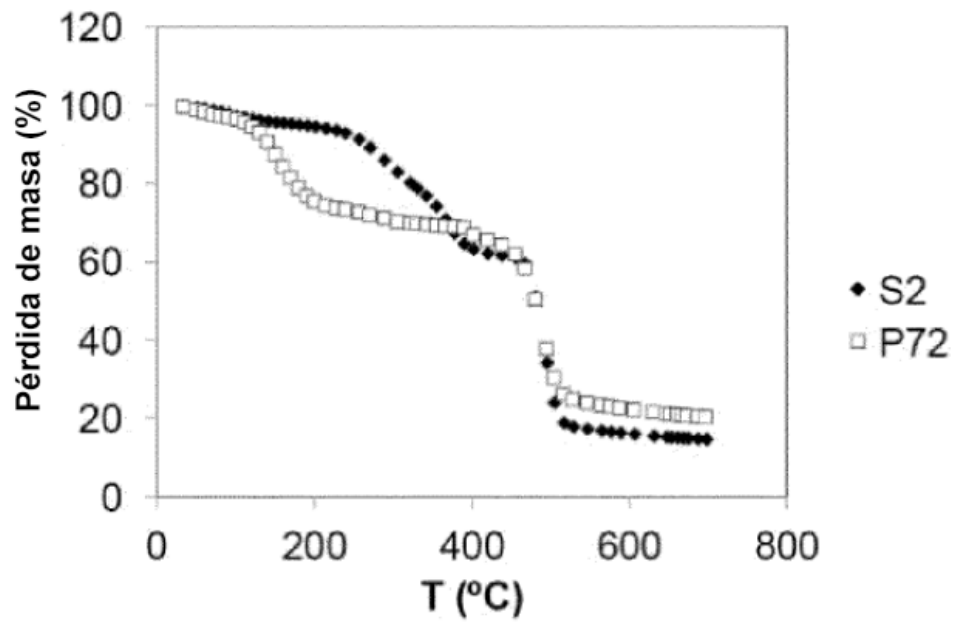


Fig. 3

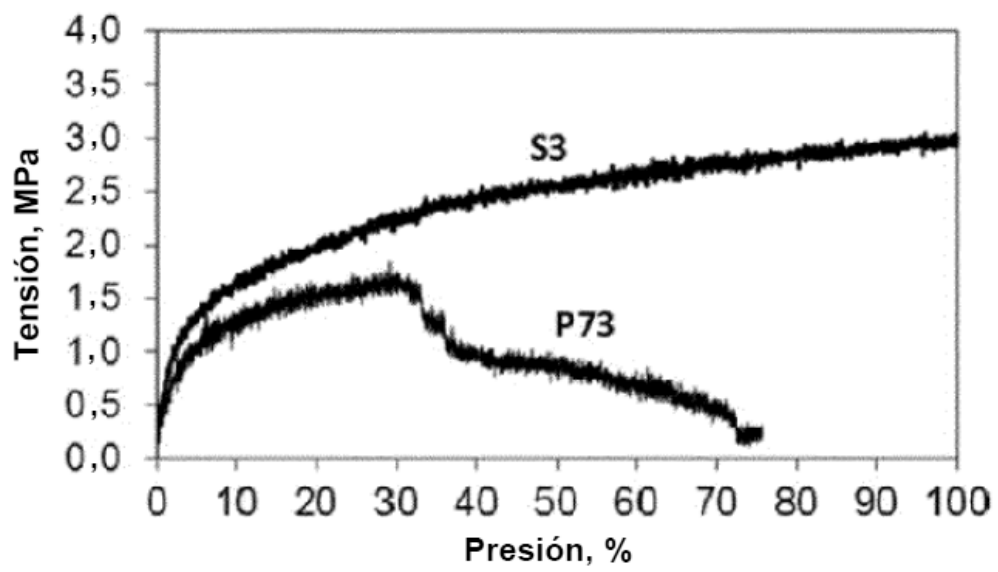


Fig. 4