

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 871**

51 Int. Cl.:

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 6/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.01.2006 PCT/FR2006/000125**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2006 WO06077325**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2006 E 06709130 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 1849205**

54 Título: **Electrolito bicapa para batería de litio**

30 Prioridad:

24.01.2005 FR 0500715

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

30.04.2018

73 Titular/es:

**BLUE SOLUTIONS (100.0%)
Odet
29500 Ergué Gabéric, FR**

72 Inventor/es:

DESCHAMPS, MARC

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 665 871 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

Electrolito bicapa para batería de litio

5 La presente invención se refiere a una batería de litio mejorada.

Las baterías de litio funcionan por intercambio de iones de litio entre un ánodo y un cátodo, a través de un electrolito que comprende una sal de litio en solución en un disolvente líquido o en un disolvente polimérico. En un modo de realización particular, el electrolito es una solución sólida de una sal en un disolvente, y los diversos elementos de la batería están en forma de películas. La película que constituye el electrodo positivo se aplica sobre un colector de corriente, la película que constituye el electrolito está entre las dos películas que constituyen respectivamente el electrodo positivo y el electrodo negativo. Un polímero se puede utilizar como disolvente de la sal si es capaz de solvatar los cationes de la sal. Los polímeros constituidos esencialmente por unidades óxido de etileno (POE) se han utilizado ampliamente como disolvente de la sal.

15 Sin embargo, la resistencia mecánica conferida por un POE a la película de electrolito es baja, en particular en el intervalo de temperatura en el que funciona la batería. Además, durante ciclos sucesivos de funcionamiento de la batería, el litio tiende a formar unas dendritas, lo que reduce en gran medida la duración de vida útil de la batería. El documento EP-1 139 128 describe una batería cuya configuración tiene como objetivo suprimir el problema creado por la formación de dendritas. Dicha batería comprende como electrolito una película de un polímero conductor iónico colocado entre el ánodo y el cátodo. La película de polímero conductor iónico está constituida por una matriz de dicho polímero que retiene una solución no acuosa que contiene una sal de litio, estando dicha matriz formada por dos capas formadas una sobre el ánodo y la otra sobre el cátodo. La concentración en sal de litio es más elevada en la matriz polimérica en el lado del cátodo que en el lado del ánodo. Por ejemplo, la capa de polímero conductor en el lado del ánodo está constituida por una mezcla de POE trifuncional que tiene tres grupos terminales acrilato y una solución de LiPF_6 en una mezcla EC/EMC disuelta en DPMA y vertida sobre el ánodo, después reticulada por irradiación, y la capa de polímero conductor en el lado del cátodo está constituida por una mezcla del mismo POE trifuncional, y de una solución de LiPF_6 en una mezcla EC/ γ -butirolactona disuelta en DPMA y vertida sobre el cátodo, y después reticulada por irradiación. Sin embargo, la presencia del líquido no acuoso en el polímero conductor tiende a formar espumas, lo que inactiva una parte del litio, y hace por lo tanto necesaria la utilización de un exceso de litio.

El documento US-5,925,483 describe un electrolito en forma de película constituido por dos capas, y su utilización en una batería de la cual un electrodo es un metal alcalino. La 1ª capa es del tipo polímero de conducción iónica, y está en contacto con el ánodo. La 2ª capa (también del tipo polímero de conducción iónica) está en contacto con la 1ª capa y con el cátodo, conteniendo dicha 2ª capa al menos un líquido aprótico y al menos una sal de metal alcalino, que se difunden en la 1ª capa para activarla. En todos los ejemplos, la 2ª capa contiene efectivamente un líquido aprótico. Ahora bien, la presencia del líquido aprótico que se difunde en la 1ª capa provoca la puesta en contacto de dicho líquido con el ánodo de metal alcalino, lo que tiene como efecto provocar la formación de una espuma de metal alcalino, en detrimento de la duración de vida útil de la batería que contiene la bi-capa como electrolito.

El documento WO 01846559 describe un generador electroquímico enteramente sólido que comprende un electrolito polimérico formado de un poliéter en el que está disuelta una sal de litio y de uno o varios polímeros fluorados.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una batería de litio en la que la formación de dendritas durante ciclados sucesivos se disminuye, incluso se suprime, disminuyendo al mismo tiempo el exceso de litio necesario.

La presente invención, definida según las reivindicaciones, tiene por lo tanto por objeto una película de material compuesto destinado a formar el electrolito de una batería de litio, así como una batería de litio que comprende tal electrolito.

La película de material compuesto según la presente invención comprende una capa denominada capa N y una capa denominada capa P, y se caracteriza por que:

55 * cada una de las capas P y N está constituida por una solución sólida de una sal de litio en un material polimérico, siendo la sal de litio la misma en las dos capas, siendo el contenido en material polímero de al menos un 60% en peso, y siendo el contenido en sal de litio del 5 al 25% en peso;

60 * el material polimérico de la capa P contiene un polímero solvatante y un polímero no solvatante, siendo la relación en peso de los dos polímeros tal que el polímero solvatante forma una red continua;

* el material polimérico de la capa N está constituido por un polímero solvatante, y eventualmente un polímero no solvatante, siendo la relación en peso de los dos polímeros tal que el polímero solvatante forma una red continua, y el polímero no solvatante no forma una red continua.

El hecho de que el polímero solvatante forme una red continua dentro de cada una de las capas P y N significa que, en cada una de las capas, dicho polímero solvatante constituye una matriz dentro de la cual los otros constituyentes de la capa se disuelven o se dispersan. En tal estructura, la circulación de los iones de litio a través de la película compuesta se realiza por medio del polímero solvatante.

5 En un modo de realización preferido, la capa P es tal que el polímero solvatante y el polímero no solvatante forman una red co-continua. En tal caso, los dos polímeros forman juntos la matriz del material que constituye la capa P.

10 Es ventajoso que el polímero solvatante de la capa P sea el mismo que el de la capa N. Asimismo, cuando la capa N comprende un polímero no solvatante, es ventajoso que dicho polímero no solvatante sea idéntico al polímero no solvatante de la capa P.

El polímero solvatante se selecciona entre los poli(óxido de etileno).

15 El polímero no solvatante se selecciona entre los poli(fluoruro de vinilideno) y los copolímeros de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno.

20 Cuando el material que forma una capa dada comprende un polímero solvatante y un polímero no solvatante, la formación de una red continua o co-continua depende en particular de la naturaleza de los polímeros seleccionados y de sus proporciones respectivas. Por ejemplo, cuando el material polimérico de una capa comprende un poli(óxido de etileno) POE como polímero solvatante y un poli(fluoruro de vinilideno) PVDF como polímero no solvatante, se obtiene una red continua de PEO cuando el material polimérico contiene al menos un 35% en peso de PEO. Con los mismos polímeros, se obtiene una red co-continua cuando el material polimérico contiene al menos un 35% en peso de PEO y al menos un 35% en peso de PVDF.

25 La determinación de las proporciones a respetar para obtener una red continua de polímero solvatante, o bien una red co-continua de polímero solvatante y de polímero no solvatante, está al alcance del experto en la materia. Para un par polímero solvatante P1 – polímero no solvatante P2 dado, se prepara una serie de mezclas P1-P2 cuya composición en peso varía, por ejemplo, de 10% en 10%. Para cada composición, se preparan dos muestras. Una de las muestras de cada composición se coloca en un líquido disolvente del polímero solvatante P1 y no solvante del polímero no solvatante P2, y la otra muestra de cada composición se coloca en un líquido disolvente del polímero P2 y no disolvente del polímero P1. Para cada ensayo de disolución selectiva efectuado para un polímero dado (P1 o P2), se determina la proporción de polímero disuelto en el disolvente con respecto a la cantidad de polímero presente inicialmente en la muestra. Esta proporción representa el porcentaje de continuidad del polímero dado en el material polimérico. Cuando, para una muestra dada, la cantidad de un polímero encontrada en la solución es igual a la cantidad de polímero contenida inicialmente en la muestra, se considera que el porcentaje de continuidad del polímero es del 100%.

40 La sal de litio se puede seleccionar entre LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiC_4BO_8 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$, LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. Se prefiere particularmente el $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, designado a continuación mediante LITFSI.

45 Por supuesto, la solución sólida que constituye cada una de las capas del electrolito puede contener unos aditivos clásicamente utilizados en los electrolitos sólidos poliméricos, tales como cargas destinadas a reforzar la resistencia mecánica. A título de ejemplo, se puede citar MgO , TiO_2 , SiO_2 , BaTiO_3 o Al_2O_3 .

50 En un modo de realización particular de la invención, el polímero solvatante es un poli(óxido de etileno) POE, el polímero no solvante es un homopolímero de fluoruro de vinilideno (PVDF) o un copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVDF-HFP), las capas N y P que forman el electrolito tienen la composición siguiente:

Capa N

	% en peso
Polímero solvatante: POE	60-85
Polímero no solvatante (PVDF o PVDF-HFP)	0-12
Sal de litio	15-25
Aditivo	0-15

Capa P

	% en peso
Polímero solvatante POE	35-60
Polímero no solvatante (PVDF o PVDF-HFP)	25-60
Sal de litio	5-20
Aditivo	0-10

Las capas N y P se fabrican ventajosamente por extrusión de una composición que comprende los constituyentes apropiados en las proporciones apropiadas. La capa N se puede extruir con la ayuda de una extrusora de un solo

tornillo o de una extrusora de doble tornillo. La capa P se elabora preferentemente utilizando un doble tornillo, que permite una mejor dispersión de los diferentes constituyentes. La película bi-capa que forma el electrolito se obtiene por laminado en caliente de las capas N y P.

5 La batería que constituye otro objeto de la presente invención está constituida por una película de material compuesto según la invención, colocada entre una película que constituye el electrodo negativo y una película que constituye el electrodo positivo, de manera que la capa N de la película compuesta sea adyacente al electrodo negativo y la capa P de la película compuesta sea adyacente al electrodo positivo, estando dicho electrodo positivo en contacto con un colector de corriente. En tal batería, la capa N tiene por efecto asegurar un buen contacto entre el electrolito y el electrodo negativo, y la capa P tiene por efecto impedir el crecimiento de las dendritas y mejorar la resistencia mecánica del electrolito.

10 En las baterías de litio según la presente invención, el grosor de las películas que constituyen los diferentes elementos de la batería es generalmente del orden de 1 a un centenar de micrómetros. Preferentemente, para la película de material compuesto que forma el electrolito de la batería, la capa N tiene un grosor de 1 a 30 μm , la capa P tiene un grosor de 5 a 20 μm .

15 En una batería según la invención, el electrodo negativo puede estar constituido por litio metálico, o por una de sus aleaciones.

20 La materia activa del electrodo positivo se puede seleccionar entre los óxidos de vanadio VO_x ($2 \leq x \leq 2,5$), LiV_3O_8 , $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$), las espinelas de manganeso $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{V}, \text{Ni}, 0 \leq x \leq 0,5; 0 \leq y \leq 2$), los polidisulfuros orgánicos, FeS , FeS_2 , el sulfato de hierro $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, los fosfatos y fosfosilicatos de hierro y de litio de estructura olivina, o sus productos de sustitución del hierro por el manganeso, utilizados solos o en mezclas. El colector del electrodo positivo es preferentemente de aluminio, eventualmente revestido de una capa carbonada.

Ejemplos

30 La presente invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes, a los que, no obstante, no está limitada.

Ejemplo 1

Se ha preparado una película de material compuesto que tiene la composición siguiente:

<u>Capa N (grosor 20 μm)</u>	% en peso
POE	70
PVDF/HFP 85/15	2,2
LiTFSI	17,8
MgO	10
<u>Capa P (grosor 10 μm)</u>	% en peso
POE	36
PVDF/HFP 85/15	50
LITFSI	9
MgO	5

35 La capa N se ha preparado sometiendo una mezcla de las cantidades apropiadas de POE, PVDF/HFP, LiTFSI y MgO, a una extrusión en una extrusora de un solo tornillo provista de una hilera plana. La capa P se ha preparado sometiendo una mezcla de las cantidades apropiadas de POE, PVDF/HFP, LiTFSI y MgO a una extrusión en una extrusora de doble tornillo provista de una hilera plana. Después, las dos capas obtenidas se ensamblaron por laminado en caliente, para formar un elemento bicapa que tiene un grosor de 30 μm .

Ejemplo 2

45 Se ha reproducido el modo de realización del ejemplo 1 introduciendo en la extrusora de un solo tornillo la composición siguiente, destinada a formar la capa N:

<u>Capa N</u>	% en peso
POE	78
PVDF/HFP 85/15	2,5
LiTFSI	19,5

y en una extrusora de doble tornillo, la composición siguiente destinada a formar la capa P:

<u>Capa P</u>	% en peso
POE	40
PVDF/HFP 85/15	50

LITFSI

10

Después, se han ensamblado las dos capas por laminado en caliente, para obtener un material cuya capa N tiene un grosor de 20 μm y la capa P un grosor de 10 μm para formar un elemento bicapa que tiene un grosor de 30 μm .

5 Ejemplo 3

Se ha reproducido el modo de realización del ejemplo 1, introduciendo en una extrusora de un solo tornillo la composición siguiente destinada a formar la capa N:

Capa N	% en peso
POE/PO/AGE	80
LiTFSI	20

10

Y en una extrusora de doble tornillo, la composición siguiente, destinada a formar la capa P:

Capa P	% en peso
POE/PO/AGE	40
PVDF/HFP	50
LITFSI	10

15

Después, se han ensamblado las dos capas por laminado en caliente, para obtener un material cuya capa N tiene un grosor de 20 μm y la capa P un grosor de 10 μm para formar un elemento bicapa que tiene un grosor de 30 μm .

Ejemplo 4

20

Se ha preparado una batería (batería N+P) que contiene la película bicapa del ejemplo 1 como electrolito. El ánodo es una película de litio que tiene un grosor de 100 μm . El cátodo es una película de 50 μm de un material compuesto dispuesto en un colector de corriente de aluminio revestido de una capa carbonada, comprendiendo dicho material compuesto LiV_3O_8 como materia activa de electrodo, negro de carbono como material que genera una conductividad electrónica, un POE que contiene TFSI como aglutinante

25

La película bicapa del ejemplo 1 se ha colaminado con la película de litio y la película que forma el electrodo.

30

A título comparativo, se ha preparado de la misma manera otras dos baterías, cambiando simplemente el electrolito. Una de las baterías (batería N) comprende la capa N como electrolito, la otra batería (batería P) comprende la capa P como electrolito.

35

Se ha hecho funcionar la batería según la invención, así como las baterías comparativas, con un régimen de C/2 a la descarga y un régimen de C/4 a la carga, imponiendo una tensión comprendida entre 3,3 y 2V en los bornes, y se ha determinado la duración de vida útil de las baterías. Por duración de vida útil, se entiende el número de ciclos necesarios para que una batería pierda el 20% de su capacidad inicial.

La duración de vida útil constatada en los tres casos se indica a continuación:

Batería	Duración de vida útil
N+P	700 ciclos
N	400 ciclos
P	50 ciclos

40

Parece así que la utilización como electrolito de la película bicapa aumenta de manera sustancial la duración de vida útil de la batería, en particular con respecto a una batería clásica que tiene como electrolito una solución sólida de sal de litio en POE.

Ejemplo comparativo

45

Se han efectuado unos ensayos de ciclado de baterías que tienen un ánodo de litio utilizando como electrolito un bi-capas que tiene una composición según el documento US-5.925.483.

Ensayo nº 1

50

La 1ª capa se deposita sobre un ánodo de litio a partir de una composición que contiene el 80% de POE y el 20% de $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ (LiTFSI). La 2ª capa se deposita sobre el cátodo a partir de una composición que contiene el 50% de una mezcla carbonato de propileno (PC) / carbonato de etileno (EC) (relación 1/1), que contiene LiTFSI (concentración 1 M); el 25% de PVDF; y el 25% de POE.

5 La batería se ensambla con la sucesión siguiente de capas: "ánodo / 1ª capa / 2ª capa / cátodo", formando el conjunto de las 1ª y 2ª capas el electrolito. El ánodo es una película de litio que tiene un grosor de 100 µm. El cátodo es una película de 50 µm de un material compuesto colocado sobre un colector de corriente de aluminio revestido de una capa carbonada. El material compuesto comprende LiV_3O_8 como materia activa de electrodo, negro de carbono como material que genera una conductividad electrónica, PVDF utilizado como aglutinante, una mezcla EC/PC (1/1) y LiTFSI (1 M) que aporta la conductividad iónica. El ensamblaje de la batería se efectuó por colaminado de la película bicapa con la película de litio que forma el ánodo y la película compuesta que forma el cátodo.

10 Se hace funcionar la batería así formada con un régimen de C/2 a la descarga y un régimen de C/4 a la carga, imponiendo una tensión comprendida entre 3,3 y 2 V a los bornes, y se determina la duración de vida útil de la batería. Por duración de vida útil, se entiende el número de ciclos necesarios para que una batería pierda el 20% de su capacidad inicial.

15 La duración de vida útil constatada en este caso es de 60 ciclos. El desmontaje de la batería revela la presencia de una espuma de litio.

Ensayo nº 2

20 Se ha reproducido el modo de realización del ensayo nº 1, pero sustituyendo la 1ª capa del ensayo nº 1 por una capa preparada a partir de una mezcla de de LiTFSI, POE, EC y de PC (10/40/25/25). Se ha ensamblado una batería de la misma manera que en el ejemplo 1 y se hace funcionar en las condiciones del ejemplo 1.

25 La duración de vida útil constatada en este ensayo es de 70 ciclos, y el desmontaje de la batería reveló también la presencia de una espuma de litio.

30 Si se compara la duración de vida útil de estas dos baterías según la técnica anterior (respectivamente 60 y 70 ciclos) con la duración de vida útil de la batería realizada con el electrolito bi-capa descrito en el ejemplo 4 de la presente solicitud (700 ciclos), parece claramente que la diferencia de composición entre las capas de la presente solicitud y las de la técnica anterior (es decir la ausencia de líquido aprótico en la presente solicitud) provoca un efecto sorprendente, a saber una mejora sustancial de la duración de vida útil, que se multiplica por 10.

REIVINDICACIONES

1. Película de material compuesto que comprende una capa denominada capa N y una capa denominada capa P, caracterizada por que:
- 5 * cada una de las capas P y N está constituida por una solución sólida de una sal de litio en un material polimérico, siendo la sal de litio la misma en las dos capas, siendo el contenido en material polimérico de al menos un 60% en peso, y siendo el contenido en sal de litio del 5 al 25% en peso;
- 10 * la capa P contiene del 35 al 60% en peso de polímero solvatante seleccionado entre los poli(óxido de etileno), del 25 al 60% en peso de polímero no solvatante seleccionado entre los poli(sulfuro de vinilideno) y los copolímeros de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno, del 5 al 20% en peso de sal de litio, y del 0 al 10% en peso de un aditivo, siendo la relación en peso de los dos polímeros tal que el polímero solvatante forme una red continua;
- 15 * la capa N contiene del 60 al 85% en peso de polímero solvatante seleccionado entre los poli(óxido de etileno), del 0 al 12% en peso de polímero no solvatante seleccionado entre los poli(sulfuro de vinilideno) y los copolímeros de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno, del 15 al 25% en peso de sal de litio, y del 0 al 15% en peso de un aditivo, siendo la relación en peso de los dos polímeros tal que el polímero solvatante forme una red continua, y el polímero no solvatante no forme una red continua.
- 20 2. Película de material compuesto según la reivindicación 1, caracterizada por que la sal de litio se selecciona entre LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiC_4BO_8 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$, LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.
- 25 3. Película de material compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución sólida que constituye una y/u otra de las capas N y P contiene un aditivo.
4. Película de material compuesto según la reivindicación 3, caracterizado por que el aditivo se selecciona del grupo constituido por MgO , TiO_2 , SiO_2 , BaTiO_3 o Al_2O_3 .
- 30 5. Película de material compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que, la capa N tiene un grosor de 1 a 30 μm y la capa P tiene un grosor de 5 a 20 μm .
6. Película de material compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que las proporciones respectivas de polímero solvatante y de polímero no solvatante en la capa P se selecciona de tal manera que los dos polímeros formen una red co-continua.
- 35 7. Película de material compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero solvatante de la capa P es idéntico al de la capa N.
- 40 8. Película de material compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero no solvatante de la capa P es idéntico al de la capa N.
9. Batería que comprende una película de electrolito colocada entre un electrodo positivo y un electrodo negativo constituida por una película de litio o de una aleación de litio, caracterizada por que:
- 45 - la película de electrolito es una película de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8;
- la capa N de la película de material compuesto es adyacente al electrodo negativo y la capa P de la película de material compuesto es adyacente al electrodo positivo, estando dicho electrodo positivo en contacto con un colector de corriente.
- 50 10. Procedimiento de preparación de una película de material compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que se prepara una composición que contiene los constituyentes de la capa P, y una composición que contiene los constituyentes de la capa N, se extruye cada una de las composiciones para formar las dos capas, después se ensamblan las dos capas por laminado en caliente.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la composición destinada a formar la capa P se extruye con la ayuda de una extrusora de doble tornillo, y la composición destinada a formar la capa N se extruye con la ayuda de una extrusora de un solo tornillo o de doble tornillo.
- 60