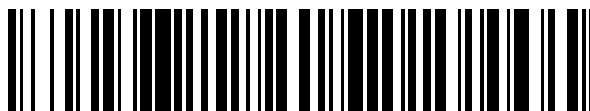


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 289**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/0525** (2010.01)

**H01M 10/0567** (2010.01)

**H01M 10/0569** (2010.01)

**H01M 4/505** (2010.01)

**H01M 4/525** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2017** **E 17179198 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019** **EP 3264512**

54 Título: **Celdas electroquímicas de baterías de litio específicas que comprenden electrolitos no acuosos a base de al menos un disolvente de carbonato de sulfona y/o carbonato y al menos un aditivo de la familia de los diésteres cíclicos**

30 Prioridad:

**01.07.2016 FR 1656313**

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

**13.02.2020**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
Bâtiment "Le Ponant D", 25 rue Leblanc  
75015 Paris , FR**

72 Inventor/es:

**LE DIGABEL, MATTHIEU;  
PENOT, NELLY y  
BILLER, AGNÈS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 742 289 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

Celdas electroquímicas de baterías de litio específicas que comprenden electrolitos no acuosos a base de al menos un disolvente de carbonato de sulfona y/o carbonato y al menos un aditivo de la familia de los diésteres cíclicos

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a celdas electroquímicas con baterías de litio específicas que comprenden electrolitos no acuosos a base de un disolvente de sulfona y de un disolvente de carbonato específicos y al menos un aditivo de la familia de los diésteres cíclicos, siendo estas baterías más específicamente baterías de ion litio.

10

Las baterías de litio son especialmente interesantes en los campos donde la autonomía es un criterio fundamental, tales como en el caso de los campos de la informática, el vídeo, la telefonía móvil, los transportes tales como los vehículos eléctricos, los vehículos híbridos, o también los campos médico, espacial, de la microelectrónica.

15

Desde un punto de vista funcional, las baterías de litio de tipo ion litio se basan en el principio del intercalado-desintercalado de litio en el interior de los materiales constituyentes de los electrodos de las celdas electroquímicas de la batería.

20

Más concretamente, la reacción subyacente a la producción de corriente (es decir, cuando la batería está en modo de descarga) aplica la transferencia, mediante un electrolito conductor de iones litio, de cationes litio procedentes de un electrodo negativo que se intercala en la red aceptora del electrodo positivo, mientras que los electrones procedentes de la reacción en el electrodo negativo alimentan el circuito exterior, al que están conectados los electrodos positivo y negativo.

25

La capacidad de almacenamiento de las baterías de ion litio está actualmente limitada por la naturaleza de los electrodos positivos utilizados, cuyo potencial está generalmente comprendido entre 3,4 y 4 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Los electrodos positivos actuales comprenden, de manera general, como materiales activos, materiales lamelares tales como LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> o compuestos con estructura de espinela, como el LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o sus derivados. Los electrodos negativos comprenden, con frecuencia, como material activo, carbono (grafito o sus derivados) o un material oxidado con estructura de espinela de tipo Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Se han realizado muchos trabajos en estos últimos años con el fin de desarrollar novedosos electrodos positivos con un potencial de 5 V, para mejorar la capacidad de las baterías y, especialmente, con óxidos de estructura de espinela de tipo LiNi Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> y LiNi<sub>0,4</sub>Mn<sub>1,6</sub>O<sub>4</sub>.

30

35

Como se ha mencionado anteriormente, los electrolitos no acuosos garantizan, en las baterías de ion Li, la transferencia de iones litio entre los electrodos positivos y negativos. Los electrolitos actuales constan generalmente de una sal de litio, como el LiPF<sub>6</sub> (hexafluorofosfato de litio) disuelto en una mezcla de disolventes orgánicos de tipo alquilcarbonatos cíclicos y lineales.

40

Estos electrolitos convencionales muestran conductividades elevadas (por ejemplo, mayor de 6 ms/cm a 20 °C) y buen comportamiento electroquímico en una ventana de potenciales escalonados de 0 a 4,2 V (expresado con respecto a Li<sup>+</sup>/Li). Más allá de 4,2 V, como se explica en J. Electrochem Soc., 138, (1991) 2864, estas soluciones electroquímicas se degradan mediante oxidación, lo que conlleva una generación de gas y un deterioro del comportamiento de la batería que se traduce en una autodescarga parcial o total y una disminución de la duración de la vida.

45

También, las investigaciones han llevado a la conceptualización de nuevos electrolitos, en los que se ha introducido un aditivo para generar o favorecer la aparición de una capa de protección en la superficie de los electrodos.

50

El aporte de aditivos tales como el anhídrido succínico (Journal of Power Sources, 236 (2013) 39), el bis(oxalato)borato de litio (LiBOB) (J. Electrochem. Soc. 160, (2013) A2005), el difluoro(oxalato)borato de litio (LiDFOB) (J. Electroanalytical Chemistry, 745, 2015, 8), la 1,3-propanosulfona (Electrochem. Commun., 9, 2007, 801), el tiofeno (J. Solid. State Electrochem, 19 (2015), 1123), para citar solo unos pocos, se ha demostrado en dispositivos provistos de un electrodo de alta tensión. Una celda electroquímica de batería de litio se describe en el documento WO2008/023951.

55

En vista de lo que existe, los autores de la presente invención se han preocupado de poner a punto novedosas celdas electroquímicas específicas que permiten suministrar una tensión importante (de al menos 4 V) que funcionan con electrolitos específicos, que muestran los comportamientos buscados en el campo de baterías mejoradas adicionalmente, a saber, una baja pérdida de capacidad, una baja autodescarga y una baja irreversibilidad.

60

**Exposición de la invención**

Los autores de la presente invención han descubierto que, mediante la adición de un aditivo específico a un electrolito que comprende un disolvente de la familia de las sulfonas y un disolvente de la familia de los carbonatos específicos en un contexto dado de electrodos, es posible responder a las necesidades anteriormente expuestas.

65

De esta manera, la invención se refiere a una celda electroquímica para baterías de litio que comprende:

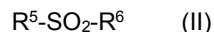
- un electrodo positivo que comprende, como material activo, un óxido litiado de la fórmula siguiente:



5 en la que  $0 < x < 1$ ;

- un electrodo negativo que comprende, como material activo, un material de carbono; y
- un electrolito dispuesto entre dicho electrodo positivo y dicho electrodo negativo que comprende:

10 \*una mezcla de un disolvente de sulfona de la fórmula siguiente (II):



15 en la que  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 7 átomos de carbono y que comprende opcionalmente uno o varios átomos de halógeno (por ejemplo, flúor), un grupo arilo que comprende opcionalmente uno o varios átomos de halógeno (por ejemplo, flúor);

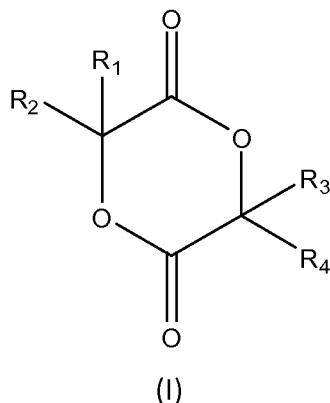
y un disolvente de carbonato de la fórmula (VII) siguiente:



20 en la que  $\text{R}^{13}$  y  $\text{R}^{14}$  representan, independientemente, entre sí, un grupo alquilo, por ejemplo, lineal, que incluye, por ejemplo, de 1 a 7 átomos de carbono;

\*al menos un aditivo que responde a la fórmula (I) siguiente:

25



30 en la que de  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_4$  representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono, de los que uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por un átomo de hidrógeno (por ejemplo, flúor);

\*al menos una sal de litio.

35 Antes de entrar más detalladamente en la descripción de la invención, los inventores establecen las siguientes definiciones.

Por electrodo positivo, se entiende, tradicionalmente, en lo que antecede y en lo sucesivo, el electrodo que actúa como cátodo, cuando la batería proporciona corriente (es decir, cuando está en proceso de descarga) y que actúa como ánodo, cuando la batería está en proceso de carga.

40 Por electrodo negativo, se entiende, tradicionalmente, en lo que antecede y en lo sucesivo, el electrodo que actúa como ánodo, cuando la batería proporciona corriente (es decir, cuando está en proceso de descarga) y que actúa como cátodo, cuando la batería está en proceso de carga.

45 Por material activo, se entiende, tradicionalmente, en lo que antecede y en lo sucesivo, el material que está directamente implicado en las reacciones de introducción y extracción de litio.

50 Con una asociación de este tipo entre los ingredientes del electrolito anteriormente mencionado con las baterías funcionando con dichos materiales activos, que permiten suministrar una tensión de al menos 4 V, los autores de la presente invención han podido poner de manifiesto una mejora significativa en el comportamiento de las baterías, especialmente en lo que respecta a la pérdida de capacidad, la autodescarga (este fenómeno se reduce significativamente con los electrolitos de la invención) y de irreversibilidad, con respecto a los electrolitos que comprenden los mismos ingredientes sin la presencia de dicho aditivo.

Como punto adicional, los electrolitos comprendidos en las baterías de la invención muestran una estabilidad con respecto a los fenómenos de oxidación, especialmente cuando se someten a potenciales superiores a 5 V expresados con respecto al par Li+/li.

5 Como se ha mencionado anteriormente, el electrolito comprende una mezcla de un disolvente de tipo sulfona de fórmula (II) como se ha definido anteriormente y un disolvente de carbonato de fórmula (VII) como se ha definido anteriormente.

10 Por ejemplo, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden representar, independientemente entre sí, un grupo metilo (-CH<sub>3</sub>), un grupo etilo (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), un grupo n-propilo (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), un grupo n-butilo (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), un grupo n-pentilo (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), un grupo n-hexilo (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), un grupo n-heptilo (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), un grupo *iso*-propilo (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), un grupo *iso*-butilo (-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

15 Los disolventes de sulfona lineales específicos pueden ser etilmetilsulfona (conocida con la abreviatura EMS), di(n-butil)sulfona, metilisopropilsulfona, etilisopropilsulfona, dietilsulfona, di-n-propilsulfona, dimetilsulfona, 2-fluorofenilmetilsulfona.

20 Ventajosamente, un disolvente de sulfona lineal especialmente adecuado es la etilmetilsulfona (que se puede denominar con la abreviatura EMS).

Como disolventes de carbonatos lineales específicos, se puede citar el carbonato de dimetilo (conocido con la abreviatura DMC), carbonato de dietilo (conocido con la abreviatura DEC), etilmetilcarbonato (conocido con la abreviatura EMC) o mezclas de los mismos.

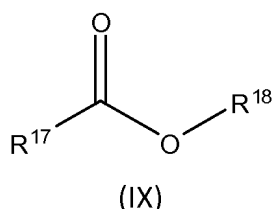
25 Aún más específicamente, el electrolito puede comprender, como disolvente(s):

- una mezcla de etilmetilsulfona y de carbonato de dimetilo (por ejemplo, en las proporciones respectivas 1:1).

30 El o los disolventes de sulfona anteriormente mencionados pueden estar comprendidos en el electrolito con un contenido del 10 al 90 % en masa con respecto a la masa total de mezcla de disolventes.

El electrolito puede comprender, además, uno o varios codisolventes, que no son disolventes tal como se han definido anteriormente.

35 En particular, el o los codisolventes pueden ser disolventes de ésteres que responden a la fórmula (IX) siguiente:

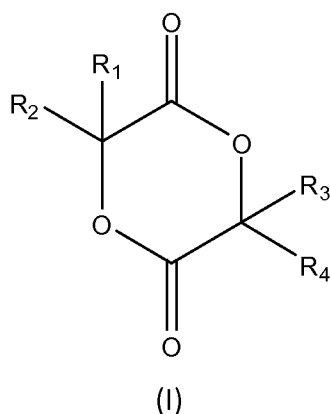


40 en la que R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 7 átomos de carbono, pudiendo sustituirse uno o varios de estos átomos de hidrógeno de dicho grupo alquilo por un átomo de halógeno, tal como un átomo de flúor.

45 A modo de ejemplos, se puede tratar de acetato de etilo (conocido con la abreviatura EA), propionato de metilo (conocido con la abreviatura Mpr), metilcetato de trimetilo (conocido con la abreviatura MTMA), etilfluoroacetato (conocido con la abreviatura EFA).

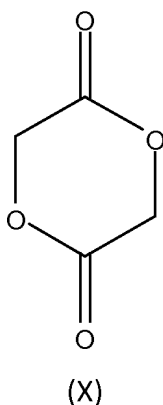
Cuando está(n) presente(s), el o los disolventes, ventajosamente presentes con un contenido del 10 al 90 % en masa con respecto a la masa total de los disolventes anteriormente mencionados.

50 Como se ha mencionado anteriormente, el electrolito incluye, como elemento esencial, un aditivo que es un compuesto de diéster cíclico de la fórmula (I) siguiente:

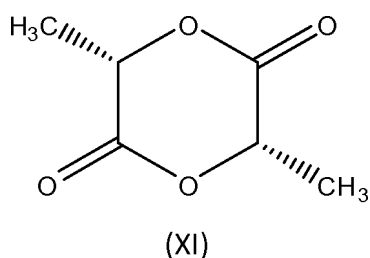


5 en la que de  $R_1$  a  $R_4$  representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono, de los que uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por un átomo de hidrógeno (por ejemplo, flúor), entendiéndose que esta fórmula cubre el conjunto de los isómeros existentes para el compuesto de fórmula (I).

10 Como ejemplo, se puede tratar de un compuesto, en el que de  $R^1$  a  $R^4$  corresponden a un átomo de hidrógeno, correspondiendo dicho compuesto al glicólido de fórmula (X) siguiente:



15 Como ejemplo, se puede tratar de un compuesto, en el que al menos dos de los grupos  $R^1$  a  $R^4$  corresponden a un grupo alquilo, por ejemplo, un grupo metilo, siendo un ejemplo específico de compuesto que responde a esta definición el láctido que responde a la fórmula (XI) siguiente:



20 Este aditivo puede estar presente en el electrolito en un contenido inferior al 10 % en masa con respecto a la masa total del electrolito, por ejemplo, un contenido del 0,1 % al 10 % en masa con respecto a la masa total del electrolito y, preferentemente, del 0,5 % al 5 % en masa con respecto a la masa total del electrolito.

25 En lo que respecta a la sal de litio, puede ser hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ ), tetrafluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), hexafluoroarsenato de litio ( $\text{LiAsF}_6$ ), trifluorometilsulfonato de litio, *bis*(oxalato)borato de litio (conocido con la abreviatura LiBOB), *bis*(trifluorometilsulfonyl)imiduro de litio (conocido con la abreviatura LiTFSI), *bis*(fluorosulfonyl)imiduro de litio (conocido con la abreviatura LiFSI), un perfluoroalquilfosfato de litio, como el de fórmula  $\text{LiP}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{F}_{6-x}$  donde  $0 \leq n \leq 10$  y  $0 \leq x \leq 6$ , *bis*(perfluoroetilsulfonyl)imiduro de litio (conocido con la abreviatura LiBETI), un perfluoroalquilfluoroborato de litio, como el de fórmula  $\text{LiB}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{F}_{4-x}$  donde  $0 \leq n \leq 10$  y  $0 \leq x \leq 4$ , *bis*(trifluorometanosulfonyl)imiduro de litio (conocido con la abreviatura LiLm), (difluorooxalato)borato de litio ( $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) o el *bis*(pentafluoroetilsulfonyl)imiduro de litio. La sal de litio se puede usar sola o en mezcla.

30

La sal de litio puede estar presente a una concentración de 0,1 mol/l a 2 mol/l.

Preferentemente, la sal de litio es  $\text{LiPF}_6$ , por ejemplo, a una concentración de 1 mol/l.

5

Los electrolitos específicos de acuerdo con la invención pueden ser 4

- un electrolito comprende una mezcla EMS-DMC (por ejemplo, en proporción másica 1:1), del glicólido (1 % en masa con respecto a la masa total del electrolito) y del  $\text{LiPF}_6$  1M.

10

Como se ha mencionado anteriormente, el electrodo positivo comprende, como material de inserción de aluminio o material activo, un óxido de litio que comprende manganeso de la fórmula siguiente:



15

en la que  $0 < x < 1$ .

Estos materiales forman parte de la categoría general de los materiales de inserción de litio, cuya tensión de descarga es superior a 4,5V expresada con respecto al par  $\text{Li}^+/\text{Li}$  y más específicamente, de los materiales de tipo material litiado con estructura de espinela, estos materiales se conocen con la denominación "espinela 5V".

20

Los óxidos de litio específicos que responden a esta definición son los de las fórmulas  $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$  o  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .

Más específicamente, los óxidos de fórmula  $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$  o  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  tienen la particularidad de presentar un potencial principal de introducción y extracción de litio de aproximadamente 4,7 V (estando expresado dicho potencial con respecto al par de referencia  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

25

Además de la presencia de un material de inserción de litio, el electrodo positivo puede comprender:

30

- al menos un material conductor electrónico;
- al menos un aglutinante para garantizar la cohesión entre dicho material de inserción de litio y dicho material conductor electrónico; y
- opcionalmente, fibras conductoras electrónicas.

35

El material conductor electrónico puede ser, preferentemente, un material de carbono, es decir, un material que comprende carbono en estado elemental.

Como material carbonado, se puede citar, el negro de carbono.

40

El aglutinante puede ser, preferentemente, un aglutinante polimérico, Entre los aglutinantes poliméricos que se pueden usar, se pueden mencionar:

\*los (co)polímeros fluorados opcionalmente conductores de protones, tales como los polímeros fluorados, tales como un politetrafluoroetileno (conocido con la abreviatura PTFE), un polifluoruro de vinilideno (conocido con la abreviatura PVDF);

45

\*los polímeros elastómeros, tales como un copolímero de estireno-butadieno (conocido con la abreviatura SBR);

\*los polímeros de la familia de las celulosas, tales como carboximetilcelulosa (conocida con la abreviatura CMC);

o

\*mezclas de los mismos.

50

Las fibras conductoras electrónicas, cuando están presentes, pueden participar, además, en el buen comportamiento mecánico del electrodo positivo y se seleccionan, a este fin, para presentar un módulo de Young muy alto. Las fibras adaptadas a esta especificidad pueden ser fibras de carbono, tales como fibras de carbono de tipo Tenax® o VGCF-H®. Las fibras de carbono Tenax® contribuyen a mejorar las propiedades mecánicas y muestran una buena conductividad eléctrica. Las fibras de carbono VGCF-H® son fibras sintetizadas por vapor y contribuyen a mejorar las propiedades térmicas y eléctricas, la dispersión y la homogeneidad.

55

El electrodo negativo comprende, como material activo, un material de carbono, como ventajosamente grafito.

60

Además de la presencia de un material activo, el electrodo negativo puede comprender:

- al menos un material conductor electrónico;
- al menos un aglutinante para garantizar la cohesión entre dicho material de inserción de litio y dicho material conductor electrónico; y
- opcionalmente, fibras conductoras electrónicas.

65

El material conductor electrónico, el aglutinante y las fibras conductoras electrónicas opcionales pueden ser del mismo tipo que las explicitadas anteriormente para el electrodo positivo.

5 Independientemente que sea para el electrodo positivo o para el electrodo negativo, pueden estar asociados a un colector de corriente, que puede estar en forma de una hoja metálica. Puede tratarse especialmente de un colector de corriente de aluminio o de cobre.

10 En las celdas de acuerdo con la invención, el electrolito de la invención se puede llevar, a las celdas electroquímicas de las baterías de litio, tales como las baterías de ion litio, para impregnar un separador, que está dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de la celda electroquímica.

15 Este separador puede ser de un material poroso, tal como un material de fibra de vidrio, un material polimérico, como polipropileno, polietileno, celulosa, adecuado para recibir el electrolito líquido en su porosidad. Más específicamente, se puede tratar de una membrana de tipo Celgard 2400®.

Las celdas electroquímicas son constituyentes de las baterías de litio.

20 También, la invención también se refiere a una batería de litio que comprende al menos una celda electroquímica tal como se ha definido anteriormente.

Estas baterías pueden adoptar una estructura de pila botón.

25 La invención se describirá ahora en referencia a los ejemplos dados a continuación que se proporcionan a título ilustrativo y no limitativo.

### Breve descripción de las figuras

La figura única es una representación, en vista en despiece ordenado, de una batería de acuerdo con la invención.

### 30 Exposición detallada de realizaciones particulares

En un primer momento, se procede a la preparación de diferentes electrolitos (Ejemplo 1).

35 En un segundo paso, se procede a la preparación de baterías de litio que comprenden dichos electrolitos preparados en el ejemplo 1 (Ejemplo 2).

#### Ejemplo 1

40 Este ejemplo ilustra la preparación de diferentes electrolitos (un electrolito de acuerdo con la invención y cinco electrolitos no de acuerdo con la invención).

#### Ejemplo 1.1-Preparación de un electrolito EC/DMC 1M LiPF<sub>6</sub> (Electrolito de referencia 1)

45 Este electrolito no de acuerdo con la invención se preparó en una caja de guantes, por disolución de LiPF<sub>6</sub> 1M (procedente de Fluorochem) en una base de disolvente compuesta de un 50 % de su masa de EC (procedente de Merck) y de 50 % de su masa en DMC (procedente de Merck).

#### Ejemplo 1.2-Preparación de un electrolito EC/DMC 1M LiPF<sub>6</sub> - 0,5 % en masa de glicólido

50 Para preparar este electrolito no de acuerdo con la invención, se añade, al electrolito del ejemplo 1.1, glicólido procedente de Sigma Aldrich como aditivo (0,5 % en masa/masa total del electrolito).

#### Ejemplo 1.3-Preparación de un electrolito EC/DMC 1M LiPF<sub>6</sub> - 1 % en masa de glicólido

55 Para preparar este electrolito no de acuerdo con la invención, se añade, al electrolito del ejemplo 1.1, glicólido procedente de Sigma Aldrich como aditivo (1 % en masa/masa total del electrolito).

#### Ejemplo 1.4-Preparación de un electrolito EC/DMC 1M LiPF<sub>6</sub> - 2 % en masa de glicólido

60 Para preparar este electrolito no de acuerdo con la invención, se añade, al electrolito del ejemplo 1.1, glicólido procedente de Sigma Aldrich como aditivo (2 % en masa/masa total del electrolito).

#### Ejemplo 1.5-Preparación de un electrolito EMS/DMC 1M LiPF<sub>6</sub> (Electrolito de referencia 2)

65 Este electrolito no de acuerdo con la invención se preparó en una caja de guantes, por disolución de LiPF<sub>6</sub> 1M (procedente de Fluorochem) en una base de disolvente compuesta de un 50 % de su masa de EMS (procedente de

TCI Europe) y de 50 % de su masa en DMC (procedente de Merck).

#### **Ejemplo 1.6-Preparación de un electrolito EMS/DMC 1M LiPF<sub>6</sub> - 1 % en masa de glicólido**

- 5 Para preparar este electrolito de acuerdo con la invención, se añade, al electrolito del ejemplo 1.5, glicólido procedente de Sigma Aldrich como aditivo (1 % en masa/masa total del electrolito).

#### **Ejemplo 2-Preparación de baterías de litio**

- 10 Este ejemplo ilustra la preparación de baterías de litio de tipo pila botón 2032 con los electrolitos preparados en el ejemplo 1 anterior, comprendiendo cada una de estas baterías, como se ilustra en la vista en despiece ordenado 1 adjunta en el anexo, los elementos siguientes:

- 15 - un electrodo positivo 7 de 16 mm de diámetro y una capacidad de 1,17 mAh/cm<sup>2</sup>, compuesto de una hoja de aluminio cuya cara superior está recubierta de una mezcla compuesta de 90 % en masa de material activo LiNi<sub>0,4</sub>Mn<sub>1,6</sub>O<sub>4</sub>, 5 % en masa de carbono de tipo super P y de 5 % en masa de aglutinante PVDF;
- un electrodo negativo 11 de 16 mm de diámetro y una capacidad de 1,4 mAh/cm<sup>2</sup>, compuesto de una hoja de cobre, cuya cara en contacto con el separador (cara inferior) está recubierta de un material activo compuesto de 96 % en masa de grafito, 1 % en masa de aglutinante CMC, 2 % en masa de aglutinante SBR y 1 % en masa de negro de carbono de tipo Super P;
- 20 - entre dicho electrodo positivo y dicho electrodo negativo, dos separadores 9 empapados de electrolito (respectivamente, un separador Celgard 2400 y un separador Viledon de 16,5 mm de diámetros);
- del lado del electrodo positivo, respectivamente, una cuña 5, una junta de estanqueidad 3 y una tapa inferior 1; y
- 25 - del lado del electrodo negativo, respectivamente, una cuña 13, un resorte 15 y una tapa superior 17.

La preparación de las baterías consiste en la aplicación de las operaciones siguientes.

30 El ensamblaje se realiza en una caja de guantes bajo atmósfera de argón por superposición sucesiva de una tapa inferior provista de una junta de estanqueidad, una cuña de acero inoxidable, de un disco de electrodo positivo (material activo encima), de dos discos de separador empapados con el electrolito a evaluar (volumen introducido de 150 µl), de un disco de electrodo negativo (material activo debajo), una cuña de acero inoxidable, un resorte y una tapa superior.

35 El conjunto se engasta por presión en una caja de guantes.

#### **Ejemplo 3-Determinación de los comportamientos de las baterías preparadas en el ejemplo 2**

40 En este ejemplo, las baterías preparadas de acuerdo con el ejemplo 2 se someten a ensayos para determinar la pérdida de capacidad, la autodescarga e irreversibilidad de estas baterías.

##### **Ejemplo 3.1-Protocolo experimental**

45 Las baterías preparadas en el ejemplo 2 se someten a una secuencia de ciclación a 45 °C según un régimen C establecido sobre la base de la capacidad del electrodo positivo. La secuencia se desarrolla de la siguiente forma:

- \*2 preciclos a un régimen de carga de C/5 y de descarga de D/5, comprendiendo cada ciclo sucesivamente una carga de hasta 4,8 V, un mantenimiento a 4,8 V durante 10 minutos después una descarga hasta 3,5 V;
- \*50 ciclos a un régimen de carga de 1C y de descarga de D, comprendiendo cada ciclo sucesivamente una carga de hasta 4,8 V, un mantenimiento a 4,8 V durante 10 minutos después una descarga hasta 3,5 V;
- 50 \*un ciclo a un régimen de carga de C/5 y de descarga de D/5, comprendiendo sucesivamente una carga de hasta 4,8 V, un mantenimiento a 4,8 V durante 10 minutos después un periodo de seguimiento en abandono (habitualmente denominado OCV) durante 72 horas después una descarga hasta 3,5 V; y
- \*un ciclo a un régimen de carga de C/5 y de descarga de D/5, comprendiendo sucesivamente una carga de hasta 4,8 V, un mantenimiento a 4,8 V durante 10 minutos, después una descarga hasta 3,5 V.

##### **Ejemplo 3.2-Determinación de la pérdida de capacidad**

60 Al final de esta secuencia, la pérdida de capacidad se determina como la pérdida de capacidad entre la primera descarga (después de los 2 ciclos de formación) y la 50ª descarga en régimen C.



<i>Electrolito</i>	<i>Pérdida de capacidad (%)</i>
Ejemplo 1.1	17,6
Ejemplo 1.2	10,8
Ejemplo 1.3	10,6
Ejemplo 1.4	12,5
Ejemplo 1.5	13,6
Ejemplo 1.6	10,2

**Ejemplo 3.3-Determinación de la autodescarga:**

5 La autodescarga se determina por el porcentaje de capacidad perdida entre el inicio y la finalización del periodo de 72 h de OCV.

<i>Electrolito</i>	<i>Autodescarga en 72 horas (%)</i>
Ejemplo 1.1	21,9
Ejemplo 1.2	16,0
Ejemplo 1.3	15,8

Ejemplo 1.4	19,6
Ejemplo 1.5	29,9
Ejemplo 1.6	13,7

10 Estos resultados muestran la eficacia de las baterías de la invención sobre las propiedades de autodescarga, y especialmente con los electrolitos de tipo sulfonas.

**Ejemplo 3.4-Determinación de la irreversibilidad**

15 La irreversibilidad se determina por el porcentaje de capacidad perdida entre las dos últimas cargas a un régimen C/5 (antes y después de la autodescarga).

<i>Electrolito</i>	<i>Irreversibilidad (%)</i>
Ejemplo 1.1	6,5
Ejemplo 1.2	2,4
Ejemplo 1.3	4,6
Ejemplo 1.4	5,0
Ejemplo 1.5	5,7
Ejemplo 1.6	4,5

## REIVINDICACIONES

1. Celda electroquímica de batería de litio que comprende:

- 5 - un electrodo positivo que comprende, como material activo, un óxido litiado de la fórmula siguiente:



en la que  $0 < x < 1$ ;

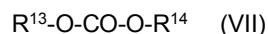
- 10 - un electrodo negativo que comprende, como material activo, un material de carbono; y  
- un electrolito dispuesto entre dicho electrodo positivo y dicho electrodo negativo, que comprende:

\*como disolventes, una mezcla de un disolvente de sulfona de la fórmula siguiente (II):



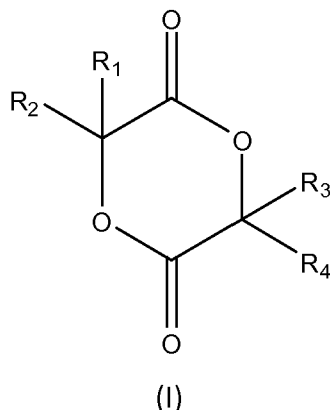
en la que  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 7 átomos de carbono y que comprende eventualmente uno o varios átomos de halógeno, un grupo arilo que comprende eventualmente uno o varios átomos de halógeno;

20 y un disolvente de carbonato de la fórmula (VII) siguiente:



en la que  $\text{R}^{13}$  y  $\text{R}^{14}$  representan, independientemente, entre sí, un grupo alquilo;

25 \*al menos un aditivo que responde a la fórmula (I) siguiente:



30 en la que de  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_4$  representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono, de los que uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por un átomo de hidrógeno;

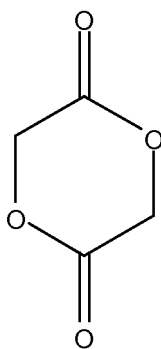
\*al menos una sal de litio.

35 2. Celda según la reivindicación 1, en la que el disolvente de sulfona es etilmetilsulfona.

3. Celda según las reivindicaciones 1 o 2, en la que el disolvente de carbonato es carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etilmetilcarbonato o mezclas de los mismos.

40 4. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el electrolito comprende, como disolventes, una mezcla de etilmetilsulfona y de carbonato de dimetilo (por ejemplo, en las proporciones respectivas 1:1).

5. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que, para el aditivo,  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^4$  corresponden a un átomo de hidrógeno, correspondiendo dicho compuesto al glicólido de fórmula (X) siguiente:

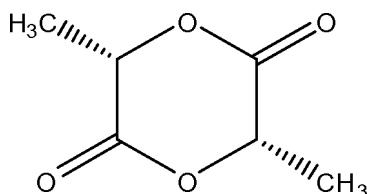


(X)

6. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que, para el aditivo, al menos dos de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> corresponden a un grupo alquilo.

5

7. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6, en la que el aditivo responde a la fórmula (XI) siguiente:



(XI)

10 8. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal de litio es hexafluorofosfato de litio (LiPF<sub>6</sub>), perclorato de litio (LiClO<sub>4</sub>), tetrafluoroborato de litio (LiBF<sub>4</sub>), hexafluoroarsenato de litio (LiAsF<sub>6</sub>), trifluorometilsulfonato de litio, *bis*(oxalato)borato de litio, *bis*(trifluorometilsulfonyl)imiduro de litio, *bis*(fluorosulfonyl)imiduro de litio, un perfluoroalquilfosfato de litio, como el de fórmula LiP(C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)F<sub>6-x</sub> donde 0 ≤ n ≤ 10 y 0 ≤ x ≤ 6, *bis*(perfluoroetilsulfonyl)imiduro de litio, un perfluoroalquilfluoroborato de litio, como el de fórmula LiB(C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)F<sub>4-x</sub> donde 0 ≤ n ≤ 10 y 0 ≤ x ≤ 4, *bis*(trifluorometanosulfonyl)imiduro de litio, (difluorooxalato)borato de litio (LiBF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) o *bis*(pentafluoroetilsulfonyl)imiduro de litio.

15

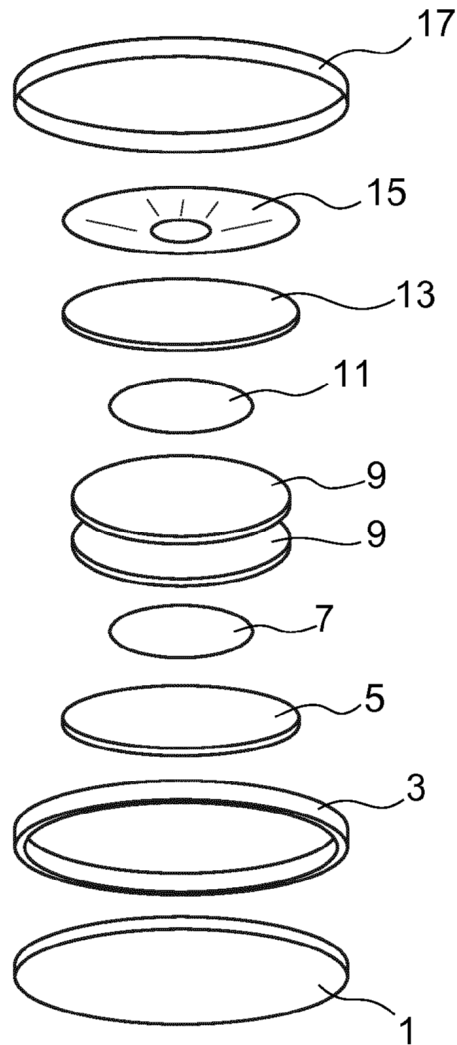
9. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal de litio es LiPF<sub>6</sub>.

20 10. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el electrolito es un electrolito que comprende una mezcla EMS-DMC (por ejemplo, en proporción másica 1:1), del glicólido (1 % en masa con respecto a la masa total del electrolito) y del LiPF<sub>6</sub> 1M.

25 11. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material activo del electrodo positivo es el óxido de fórmula LiNi<sub>0,4</sub>Mn<sub>1,6</sub>O<sub>4</sub>.

12. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material activo del electrodo negativo es grafito.

30 13. Batería de litio que comprende al menos una celda electroquímica tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.



**FIGURA ÚNICA**