

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/036682 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 10/40**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010894
- (22) Internationales Anmeldedatum:
1. Oktober 2003 (01.10.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 47 675.6 12. Oktober 2002 (12.10.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GMBH** [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BÖSE, Olaf** [DE/DE]; Fliederstrasse 2, 30167 Hannover (DE). **PETERKORD, Katja** [DE/DE]; Laportestrasse 12, 30449 Hannover (DE).
- (74) Anwalt: **KULIK, Angelika**; c/o Solvay Pharmaceuticals GMBH, Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF POLYFLUORIDE POLYETHERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYFLUORPOLYETHERN

(57) Abstract: Disclosed is the use of polyfluoride polyethers of general formula (I) $X-CF_2O(CF_2O)_m-(CF_2CF_2O)_n-CF_2X$, wherein X represents H, F, C1 to C5 alkyl, or partly fluorinated or perfluorinated C1 to C5 alkyl, or COOR, R representing C1 to C5 alkyl, partly fluorinated or perfluorinated C1 to C5 alkyl, or OR, R representing C1 to C5 alkyl, partly fluorinated or perfluorinated C1 to C5 alkyl, and m and n represent a number between 0 and 5, and the mixtures thereof as a flame retardant in solvent mixtures for conducting salts in electrolyte systems used for rechargeable batteries.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Polyfluorpolyethern der allgemeinen Formel (I) $X-CF_2O(CF_2O)_m-(CF_2CF_2O)_n-CF_2X$, worin X = H, F, C1 bis C5-alkyl oder teil- oder perfluoriertes C1 bis C5-alkyl oder COOR mit R gleich C1 bis C5-alkyl, teil- oder perfluoriertes C1 bis C5-alkyl oder OR mit R gleich C1 bis C5-alkyl, teil- oder perfluoriertes C1 bis C5-alkyl, m und n eine Zahl von 0 bis 5 bedeuten und deren Gemischen, als Flammschutzmittel in Lösungsmittelgemischen für Leitsalze in Elektrolytsysteme für wiederaufladbare Batterien.



WO 2004/036682 A2

Verwendung von Polyfluorpolyethern

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine neue Verwendung für Polyfluorpolyether und deren Gemische, sowie Gemische die ein oder mehrere Polyfluorpolyether enthalten, als schwerentflammbare Lösungsmittel für Elektrolyte in wiederaufladbaren Batterien.

Es ist bekannt, daß man organische Lösungsmittel mit stark polarisierenden Heteroatomen, z. B. Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, zur Herstellung aprotischer Elektrolytlösungen verwendet. Häufig werden Alkylcarbonate oder Alkylencarbonate (EP-A 0 643 433) oder Pyrocarbonate (US-A 5,427,874) eingesetzt.

Alkylacetate, substituierte Acetamide, Sulfoxide, Nitrile, Glykolether und Ether sind ebenfalls geeignet (EP-A 0 385 724).

Als Kriterium der Anwendbarkeit als geeignete Lösungsmittel sind ein hoher Flammpunkt und hohe Explosionsgrenzen zu nennen.

Wiederaufladbare Lithiumbatterien müssen einem hohen Sicherheitsstand genügen, da kritische Betriebszustände wie Überladen, Überentladen oder Kurzschluß, die durchaus zur Öffnung der Zelle unter Feuererscheinung führen können, vermieden werden müssen.

Wenig entflammbar beziehungsweise wenig zur Bildung explosiver Gemische neigend sind schwerflüchtige, allerdings leider auch hochviskose Lösungsmittel wie Propylencarbonat oder Ethylencarbonat.

Aufgrund der hohen Viskosität ist die elektrische Leitfähigkeit der mit diesen Lösungsmitteln hergestellten Elektrolytlösungen z. B. bei tieferen Temperaturen gering.

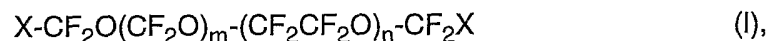
Außerdem sind in solchen Lösungen sowohl die Ionenwanderung als auch andere Stofftransportvorgänge verlangsamt. Zum Erzielen höherer Leitfähigkeiten verwendet man daher Lösungsmittelgemische, die eine niedrigviskose Komponente als "Verdünner" aufweisen. Geeignete niedrigviskose Verbindungen sind z. B. 1,2-Dimethoxyethan oder lineare Alkylcarbonate wie Dimethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat und Diethylcarbonat.

Nachteil dieser Verbindungen sind jedoch die kleinen Dielektrizitätskonstanten sowie deren Flüchtigkeit und dem damit verbundenen Zünd- und Explosionsverhalten.

Zur Erhöhung der Sicherheit der Batterien wird daher der Zusatz von flammhemmenden phosphor- oder halogenhaltigen Additiven empfohlen. So wurden fluorierte Ether und Perfluoralkane für das Elektrolytsystem von Lithiumbatterien vorgeschlagen (EP 0 807 986, EP 0 631 339, JP-A 7-249432). Derartige Verbindungen sind zwar thermisch und chemisch stabil, sie sind jedoch nicht gut mit batterieüblichen Lösungsmitteln mischbar oder haben ein schlechtes Lösevermögen für die üblichen Lithiumleitsalze.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Lösungsmittelgemisch für Leitsalze zur Verfügung zu stellen, mit dem die Sicherheit der Elektrolytlösungen und der damit gefüllten Batterien erhöht wird.

Erfindungsgemäß verwendet man polyfluorierte Polyether der Formel I



worin

- X H, F, C1 bis C5-alkyl oder
 teil- oder perfluoriertes C1-C5-alkyl oder
 COOR mit R gleich C1 bis C5-alkyl, teil- oder perfluoriertes C1 bis C5-alkyl oder
 OR mit R gleich C1 bis C5-alkyl, teil- oder perfluoriertes C1 bis C5-alkyl
- m eine Zahl von 0 bis 5
- n eine Zahl von 0 bis 5

ist oder deren Gemische, als eine Mischungskomponente in Elektrolytlösungen.

Die Difluormethylen- und die Tetrafluorethylengruppierungen können zufällig oder alternierend angeordnet oder verteilt sein.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Elektrolytssystem zur Erhöhung der Sicherheit von wiederaufladbaren Batterien, insbesondere Lithiumbatterien, das Verbindungen der Formel I in einer wirksamen Menge von 1 bis 80 Vol.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Vol.-%, insbesondere 40 bis 60 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Elektrolytsystems enthält. Hierbei sind Verbindungen der Formel I, in der X gleich H oder F, m und n eine Zahl von 0 bis 3 bedeuten, bevorzugt.

Es wurde festgestellt, daß die Verbindungen der Formel I in den Elektrolytlösungen insbesondere als Flammenschutzmittel wirken.

Die genannten Polyfluorpolyether der Formel I können als Einzelsubstanz in Kombination mit anderen Lösungsmitteln oder als Gemisch von Ethern in Kombination mit anderen Lösungsmitteln für die Herstellung der Elektrolytlösungen eingesetzt werden.

Aufgrund ihrer niedrigen Viskosität lassen sie sich auch als "Verdüner" für die hochviskosen polaren Komponenten verwenden.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die genannten Polyfluorpolyether mit den für Elektrolytlösungen üblichen Lösungsmitteln gut mischbar sind.

Es wurde gefunden, daß Elektrolytlösungen, die sowohl stark polare Komponenten, z. B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat, niedrigviskose Solventien, z. B. Dimethylcarbonat und Leitsalz enthalten, durch Zusatz der Verbindung gemäß Formel I dem Sicherheitsstandard für wiederaufladbare Batterien Rechnung tragen.

Als Leitsalze werden bevorzugt Lithium-Salze verwendet. Gut brauchbar sind beispielsweise Lithiumhexafluorphosphat, Lithiumtetrafluorborat, Lithiumhexafluoroarsenat, Lithium-bisoxalato-borat sowie Lithiumsalze von Sulfonylimiden, beispielsweise das Lithiumsalz des Bis-(trifluormethansulfonyl)imids und von Sulfonylmethiden, beispielsweise das Lithiumsalz des Tris-(trifluormethansulfonyl)methids.

Üblicherweise liegen die Leitsalze in einer Konzentration von mindestens 0,5 mol/l im Lösungsmittel vor. Leitsalzkonzentrationen von etwa 1 mol/l werden angestrebt. Die Sättigungskonzentration gibt die obere Grenze der Leitsalzkonzentration an.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern jedoch nicht einschränken.

Beispiele

Beispiel 1:

Zur Herstellung eines Lösungsmittelgemisches wurden 40 ml Dimethylcarbonat und 60 ml einer Mischung aus $\text{HF}_2\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$, $\text{HF}_2\text{COCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ und $\text{HF}_2\text{CO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$ vermischt. Das entstandene Lösungsmittelgemisch war einphasig.

Beispiel 2:

Zur Herstellung eines weiteren Lösungsmittelgemisches wurden 30 ml Dimethylcarbonat, 10 g Ethylencarbonat und 60 ml einer Mischung aus $\text{HF}_2\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$, $\text{HF}_2\text{COCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ und $\text{HF}_2\text{CO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$ vermischt. Das entstandene Lösungsmittelgemisch war einphasig.

Beispiel 3:

Zur Herstellung eines Elektrolyten wurden 30 ml Dimethylcarbonat, 10 g Ethylencarbonat und 60 ml einer Mischung aus $\text{HF}_2\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$, $\text{HF}_2\text{COCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ und $\text{HF}_2\text{CO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$ vermischt. In diesem Lösungsmittelgemisch wurden 7,6 g Lithiumhexafluorphosphat vollständig gelöst.

Beispiel 4:

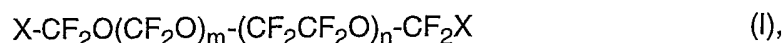
Zur Herstellung eines Elektrolyten wurden 30 ml Dimethylcarbonat, 10 g Ethylencarbonat und 60 ml einer Mischung aus $\text{HF}_2\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$, $\text{HF}_2\text{COCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$ und $\text{HF}_2\text{CO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$ vermischt. In diesem Lösungsmittelgemisch wurden 14,3 g Lithium N,N-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid vollständig gelöst.

Beispiel 5:

Es wurde versucht, die in den Beispielen 1, 2, 3 und 4 beschriebenen Lösungsmittelgemische und Elektrolyte mit offener Flamme zu entzünden. Die beschriebenen Lösungsmittelgemische und Elektrolyte erwiesen sich als nicht entflammbar.

Patentansprüche

1. Verwendung von Polyfluorpolyethern der Formel (I)



worin

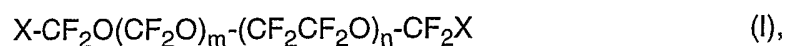
X H, F, C1- bis C5-alkyl oder
 teil- oder perfluoriertes C1 bis C5-alkyl oder
 COOR mit R gleich C1 bis C5-alkyl, teil- oder perfluoriertes C1 bis C5-alkyl oder
 OR mit R gleich C1 bis C5-alkyl, teil- oder perfluoriertes C1 bis C5-alkyl

m eine Zahl von 0 bis 5

n eine Zahl von 0 bis 5

bedeuten oder deren Gemische, als Flammenschutzmittel in Lösungsmittelgemischen für
 Leitsalze in Elektrolytsysteme für wiederaufladbare Batterien.

2. Verwendung nach Anspruch 1 von Ethern der allgemeinen Formel I



worin

X H oder F und

m eine Zahl von 0 bis 3

n eine Zahl von 0 bis 3

bedeuten oder deren Gemische als Flammenschutzmittel in Lösungsmittelgemischen für
 Leitsalze.

3. Verwendung von Ethern nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ether der Formel I in Mengen von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtvolumen des Elektrolytsystems, im Lösungsmittelgemisch enthalten sind.