

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 944 984**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2017** **PCT/EP2017/068709**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2018** **WO18019804**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2017** **E 17743030 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2023** **EP 3488483**

54 Título: **Electrólitos líquidos para baterías de litio**

30 Prioridad:

25.07.2016 EP 16181016

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

27.06.2023

73 Titular/es:

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.
(100.0%)

Viale Lombardia, 20
20021 Bollate (MI), IT

72 Inventor/es:

PETRICCI, SILVIA RITA;
MACCONE, PATRIZIA SERENELLA;
DAMEN, LIBERO;
HAMON, CHRISTINE y
ORIANI, ANDREA VITTORIO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 944 984 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

Electrólitos líquidos para baterías de litio

5 Remisión a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud europea n.º 16181016.3 presentada el 25 de julio de 2016.

10 Campo técnico

La presente invención se refiere a un electrolito líquido novedoso a usar en baterías de litio, comprendiendo dicho electrolito una sal de litio y un polímero de (per)fluoropoliéter (PFPE).

15 Antecedentes técnicos

Los electrolitos no acuosos para pilas secundarias, de forma destacable baterías de litio, típicamente comprenden una sal de litio disuelta en un disolvente basado en carbonato. Sin embargo, los disolventes basados en carbonato habitualmente tienen un bajo punto de ignición y son fácilmente inflamables y, por lo tanto, provocan graves problemas con respecto a la seguridad de las baterías.

Para superar dicho problema, en la técnica se han divulgado combinaciones de disolventes que comprenden disolventes basados en carbonato con uno o más disolventes menos inflamables.

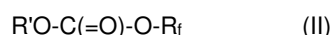
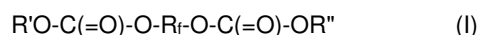
Por ejemplo, el documento US 2011/0020700 (ASAHI GLASS COMPANY LIMITED) divulga un electrolito no acuoso para una pila secundaria, que comprende una sal de litio, al menos un hidrofluoroéter y al menos un compuesto que comprende un grupo funcional carbonato en una cantidad de como mucho un 10 % en volumen basado en la cantidad total del electrolito.

El documento US 2010/0047695 (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY; UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA) divulga un electrolito para su uso en una pila electroquímica de iones de litio que comprende una mezcla de un carbonato de etileno (EC), un carbonato de etil metilo (EMC), un codisolvente fluorado, un aditivo ignirretardante y una sal de litio. El codisolvente fluorado se selecciona de líquidos fluorados que tienen bajo peso molecular.

En la técnica se han divulgado polímeros de (per)fluoropoliéter (PFPE) como aditivos para composiciones electrolíticas, por ejemplo, en el documento US 20020127475 (AUSIMONT S.P.A.).

Más recientemente, el documento WO 2014/062898 (THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL) divulgó una composición de electrolito tanto líquida como sólida para baterías. En algunas realizaciones, la composición es una composición de electrolito líquida que comprende: (a) un sistema de disolvente homogéneo que comprende un perfluoropoliéter (PFPE) y poli(óxido de etileno) (PEO); y (b) una sal de iones de metal alcalino disuelta en el sistema de disolvente. En general, se dice que las composiciones se preparan combinando PFPE, PEO, sal de metal alcalino y opcionalmente un fotoiniciador, en ausencia de disolvente adicional. En el ejemplo 2, se dice que una mezcla líquida de PFPE/PEO se prepara añadiendo directamente un 10 % en peso de sal de litio a mezclas de PFPE, PFPE/PEO y PEO y agitando a temperatura ambiente durante aproximadamente 12 horas. Sin embargo, no se describen datos de la caracterización de dichas mezclas en esta solicitud de patente.

El documento WO 2014/204547 (THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL; THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) divulga composiciones de electrolito líquidas o sólidas que comprenden: (a) un sistema de disolvente homogéneo que comprende un fluoropolímero que tiene uno o dos grupos carbonato terminales acoplados covalentemente al mismo; y (b) una sal de metal alcalino disuelta en dicho sistema de disolvente. Los carbonatos de fluoropolímero incluyen compuestos que tienen las siguientes fórmulas (I) o (II):



en donde R_f es un fluoropolímero que tiene un peso molecular promedio en peso de 0,2, 0,4 o de 0,5 a 5, 10 o 20 kg/mol y R' y R'' se selecciona cada uno independientemente de grupos alifáticos, aromáticos o alifáticos y aromáticos mixtos.

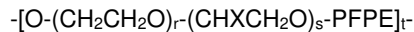
Un reciente artículo de las publicaciones menciona mezclas de perfluoropoliéter terminado en alcohol etoxilado y LiTFSI como electrolitos para baterías de litio (DEVAUX, Didier, *et al.* Conductivity of carbonate- and perfluoropolyether-based electrolytes in porous separators. Journal of Power Sources. 20/05/2016, vol. 323, pág.158-165.). Sin embargo, en las conclusiones, los autores afirmaron que la conductividad del electrolito basado en PFPE_{E10H} neto, es decir, el perfluoropoliéter terminado en alcohol etoxilado, es de dos a tres órdenes de magnitud menor que la conductividad de

un electrólito tradicional que contiene LiPF₆ como sal de litio en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo como disolvente.

El documento US 20160028114 (SEEO INC.) divulga conjuntos de electrodo para su uso en pilas electroquímicas. De acuerdo con dos realizaciones diferentes, el católito fluorado incluye una mezcla de perfluoropoliéteres, que tienen cada uno

- uno o dos grupos uretano terminales acoplados covalentemente a los mismos, o

- uno o dos grupos carbonato cíclicos terminales acoplados covalentemente a los mismos. De acuerdo con otra realización, este documento divulga un copolímero alterno basado en PFPE y PEO, obtenido haciendo reaccionar un PFPE-diol (nucleófilo) con una molécula de PEG electrófila, y que tiene la siguiente fórmula general:



en donde r es de 1 a 10 000; s es de 1 a 10 000; y t es de 1 a 10 000.

Sin embargo, este documento no proporciona ningún ejemplo de polímeros que siga la fórmula anterior e incluso menos de sus propiedades cuando se usan como electrólito en una batería.

Sumario de la invención

El solicitante es muy consciente de que el carbonato de dimetilo es un líquido inflamable y, por tanto, su uso como disolvente en electrólitos líquidos, de forma destacable para baterías de litio, debe evitarse o al menos debe usarse en pequeña concentración.

El solicitante ha afrontado el problema de proporcionar composiciones novedosas a usar como electrólitos líquidos para baterías de litio, libres de problemas tales como inflamabilidad y erosión de los electrodos, pero que muestren buena conductividad.

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción de realizaciones

Para el propósito de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones:

- el uso de paréntesis alrededor de símbolos o números que identifican las fórmulas, por ejemplo, en expresiones como "polímero P", etc., tiene el simple propósito de distinguir mejor el símbolo o número del resto del texto y, por tanto, dicho paréntesis puede omitirse también;
- el acrónimo "PFPE" significa "(per)fluoropoliéter" y, cuando se usa como sustantivo, pretende indicar la forma singular o la plural, dependiendo del contexto;
- el término "(per)fluoropoliéter" pretende indicar poliéter fluorado completa o parcialmente fluorado;
- el término "separador" pretende indicar un material polimérico, que separa eléctrica y físicamente electrodos de polaridades opuestas en una pila electroquímica y es permeable a iones que fluyen entre ellos.

Preferiblemente, dicha cadena (R_{pf}) es una cadena de fórmula -O-D-(CFX[#])_{z1}-O(R_f)(CFX^{*})_{z2}-D^{*}-O-

en donde

z1 y z2, iguales o diferentes entre sí, son iguales a o mayores de 1;

X[#] y X^{*}, iguales o diferentes entre sí, son -F o -CF₃, con la condición de que cuando z1 y/o z2 sean mayores de 1, X[#] y X^{*} sean -F;

D y D^{*}, iguales o diferentes entre sí, son una cadena de alquileo que comprende de 1 a 6 e incluso más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, estando dicha cadena de alquilo opcionalmente sustituida con al menos un grupo perfluoroalquilo que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;

(R_f) comprende, preferiblemente consiste en, unidades repetitivas R^o, seleccionándose dichas unidades repetitivas independientemente del grupo que consiste en:

(i) -CFXO-, en donde X es F o CF₃;

(ii) -CFXCFXO-, en donde X, igual o diferente cada vez que aparece, es F o CF₃, con la condición de que al menos uno de X sea -F;

(iii) -CF₂CF₂CW₂O-, en donde cada W, igual o diferente entre sí, es F, Cl, H;

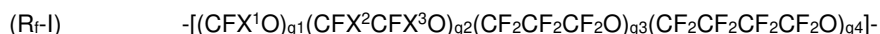
(iv) -CF₂CF₂CF₂CF₂O-;

(v) -(CF₂)_j-CFZ-O- en donde j es un número entero de 0 a 3 y Z es un grupo de fórmula general -O-R_(f-a)-T, en donde R_(f-a) es una cadena de fluoropolioxialqueno que comprende varias unidades repetitivas de 0 a 10, eligiéndose dichas unidades repetitivas entre las siguientes: -CFXO-, -CF₂CFXO-, -CF₂CF₂CF₂O-, -CF₂CF₂CF₂CF₂O-, siendo cada X independientemente F o CF₃ y siendo T un grupo perfluoroalquilo C₁-C₃.

Preferiblemente, z₁ y z₂, iguales o diferentes entre sí, son de 1 a 10, más preferiblemente de 1 a 6 e incluso más preferiblemente de 1 a 3.

Preferiblemente, D y D*, iguales o diferentes entre sí, son una cadena de fórmula -CH₂-, -CH₂CH₂- o -CH(CF₃)-

Preferiblemente, la cadena (R_f) sigue la siguiente fórmula:



en donde

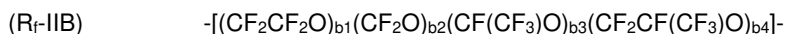
- X¹ se selecciona independientemente de -F y -CF₃,
- X², X³, iguales o diferentes entre sí y cada vez que aparecen, son independientemente -F, -CF₃, con la condición de que al menos uno de X sea -F;
- g₁, g₂, g₃, y g₄, iguales o diferentes entre sí, son independientemente números enteros ≥0, de modo que g₁+g₂+g₃+g₄ esté en el intervalo de 2 a 300, preferiblemente de 2 a 100; si al menos dos de g₁, g₂, g₃ y g₄ son diferentes de cero, las diferentes unidades repetitivas en general se distribuyen estadísticamente a lo largo de la cadena.

Más preferiblemente, la cadena (R_f) se selecciona de cadenas de fórmula:



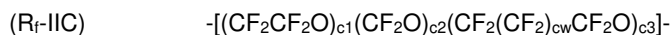
en donde:

- a₁ y a₂ son independientemente números enteros ≥0 de modo que el peso molecular promedio en número esté entre 400 y 10 000, preferiblemente entre 400 y 5000; tanto a₁ como a₂ son preferiblemente diferentes de cero, estando la relación de a₁/a₂ preferiblemente comprendida entre 0,1 y 10;



en donde:

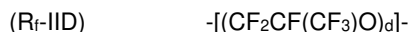
b₁, b₂, b₃, b₄, son independientemente números enteros ≥0 de modo que el peso molecular promedio en número esté entre 400 y 10 000, preferiblemente entre 400 y 5000; preferiblemente b₁ es 0, b₂, b₃, b₄ son >0, siendo la relación de b₄/(b₂+b₃) ≥1;



en donde:

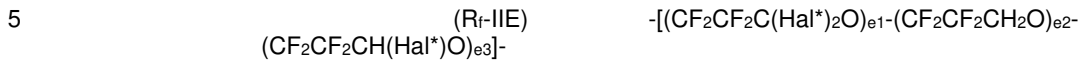
cw = 1 o 2;

c₁, c₂, y c₃ son independientemente números enteros ≥0 elegidos de modo que el peso molecular promedio en número esté entre 400 y 10 000, preferiblemente entre 400 y 5000; preferiblemente c₁, c₂ y c₃ son todos >0, siendo la relación de c₃/(c₁+c₂) en general menor de 0,2;



en donde:

d es un número entero >0 de modo que el peso molecular promedio en número esté entre 400 y 10 000, preferiblemente entre 400 y 5000;



en donde:

- Hal*, igual o diferente cada vez que aparece, es un halógeno seleccionado de átomos de flúor y cloro, preferiblemente un átomo de flúor;
- e1, e2, y e3, iguales o diferentes entre sí, son independientemente números enteros ≥0 de modo que la suma (e1+e2+e3) esté comprendida entre 2 y 300.

Aún más preferiblemente, la cadena (R_f) sigue la fórmula (R_f-III) siguiente:



en donde:

- a1 y a2 son números enteros >0 de modo que el peso molecular promedio en peso esté entre 400 y 10 000, preferiblemente entre 400 y 5000, estando la relación de a1/a2 en general comprendida entre 0,1 y 10, más preferiblemente entre 0,2 y 5.

En dicha cadena (R_a), las unidades repetitivas que tienen j3 y j4 como índices pueden distribuirse aleatoriamente o pueden disponerse para formar bloques.

Los polímeros P están disponibles en el mercado de Solvay Specialty Polymers (Italia) y pueden obtenerse de acuerdo con el método divulgado en el documento WO 2014/090649 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.) .

Preferiblemente, dicho al menos un polímero P está en una cantidad de un 10 a un 85 % en peso, basado en el peso total de la composición C.

Preferiblemente, dicha sal de litio se selecciona del grupo que comprende LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, bis(oxalato)borato de litio ("LiBOB"), LiN(CF₃SO₂)₂(LiTFSI), LiN(C₂F₅SO₂)₂, Li[N(CF₃SO₂)(R_fSO₂)]_n siendo R_f C₂F₅, C₄F₉, CF₃OCF₂CF₂, LiAsFs, LiC(CF₃SO₂)₃, 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazol de litio (LiTDI) y combinaciones o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, la composición C comprende dicha al menos una sal de litio en una concentración mayor de 0,5 moles/litro, más preferiblemente de 0,5 a 2 moles/litro.

Cuando está presente, dicho al menos un disolvente es un disolvente no acuoso.

Preferiblemente, dicho disolvente no acuoso se selecciona del grupo que comprende carbonatos alifáticos y cíclicos opcionalmente fluorados, éteres alifáticos y cíclicos, glimas, líquidos iónicos y mezclas de los mismos. Siendo más preferidos los carbonatos alifáticos y cíclicos.

Más preferiblemente, dicho carbonato alifático se selecciona del grupo que comprende, preferiblemente que consiste en, carbonato de dimetilo, carbonato de etilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de metil-n-propilo, carbonato de etil-n-propilo, carbonato de metilisopropilo, carbonato de etil-n-propilo, carbonato de etilisopropilo, carbonato de diisopropilo, carbonato de 3-fluoropropilmetilo y mezclas de los mismos. Siendo más preferidos el carbonato de etilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y carbonato de metiletilo.

También están incluidas por la presente invención realizaciones en donde se usa carbonato de dimetilo (DMC) como disolvente en la composición líquida de acuerdo con la presente invención, a pesar de que, sin embargo, se reemplaza preferiblemente con diferentes disolventes para evitar problemas de inflamabilidad.

Más preferiblemente, dicho carbonato cíclico se selecciona del grupo que comprende, preferiblemente que consiste en, carbonato de propileno, carbonato de etileno (EC), carbonato de fluoroetileno, carbonato de butileno, 4-cloro-1,3-dioxolan-2-ona, 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona, 4-trifluorometil-1,3-dioxolan-2-ona, carbonato de dimetilvinileno, carbonato de vinileno y mezclas de los mismos. Siendo más preferidos el carbonato de etileno y carbonato de fluoroetileno.

Más preferiblemente, dicho al menos un disolvente se selecciona de carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC) y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, dicho al menos un disolvente está en una cantidad de un 1 a un 80 % en peso, más preferiblemente de un 5 a un 70 % en peso e incluso más preferiblemente de un 10 a un 70 % en peso, basado en el peso total de dicha composición C.

- 5 Pueden añadirse ingredientes adecuados adicionales a dicha composición (C). Las cantidades de dichos ingredientes adicionales pueden ajustarse en una base caso por caso por los expertos en la materia de dispositivos electroquímicos.

Los ingredientes adicionales adecuados (también denominados aditivos) se seleccionan del grupo que comprende: disolventes, agentes supresores de presión de vapor, agentes que evitan la sobrecarga, agentes deshidratantes, agentes desoxidantes, agentes que forman superficies de contacto de electrolitos sólidos (SEI) y similares.

10 Preferiblemente, cada uno de dichos ingredientes adicionales se usa en una cantidad de un 0,01 a un 5 % en peso basado en el peso total de la composición C.

15 Preferiblemente, los disolventes adecuados se seleccionan del grupo que comprende ésteres de ácido carboxílico, tales como propionato de alquilo, malonato de dialquilo y acetato de alquilo; éster cíclico, tal como gamma-butirolactona; sulfonato cíclico tal como propanosulfona; sulfonato de alquilo; fosfato de alquilo; y mezclas de los mismos.

20 Preferiblemente, los agentes supresores de presión de vapor adecuados se seleccionan del grupo que comprende alcano fluorado que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_3$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{H}$, $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{H}$ y mezclas de los mismos.

25 Preferiblemente, dichos agentes que evitan la sobrecarga se seleccionan del grupo que comprende bifenilo, alquilbifenilo, terfenilo, terfenilo parcialmente hidrogenado, ciclohexil benceno, t-butilbenceno, t-amilbenceno, éter difenílico, dibenzofurano, 2-fluorobifenilo, o-ciclohexilfluorobenceno, p-ciclohexilfluorobenceno, 2,4-difluoroanisol, 2,5-difluoroanisol, 2,6-difluoroanisol y mezclas de los mismos.

30 Preferiblemente, dichos agentes deshidratantes se seleccionan del grupo que comprende sulfato de magnesio, hidrato de calcio, hidrato de sodio, hidrato de potasio, hidrato de litio y aluminio y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, dicha composición C se prepara mezclando conjuntamente dicho polímero P y dicha al menos una sal de litio.

35 Al menos un disolvente como los descritos anteriormente también puede añadirse a la mezcla que comprende al menos un polímero P y al menos una sal de litio.

Típicamente, en primer lugar se disuelve la sal de litio en el al menos un disolvente como se define anteriormente y después se añade polímero P a la mezcla.

40 Al menos un ingrediente adicional como los descritos anteriormente también puede añadirse a la mezcla que comprende al menos un polímero P, al menos una sal de litio y al menos un disolvente.

Los materiales activos adecuados para el ánodo (electrodo negativo) se seleccionan del grupo que consiste en:

- 45
- carbonos grafiticos que pueden intercalar litio, que típicamente existen en formas tales como polvos, copos, fibras o esferas (por ejemplo, microesferas de mesocarbono) que albergan litio;
 - metal litio;
- 50
- composición de aleación de litio, incluyendo de forma destacable las descritas en el documento US 6203944 (3M INNOVATIVE PROPERTIES) y/o en el documento WO 00/03444 (MINNESOTA MINING);
 - titanatos de litio, representados en general por la fórmula $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; estos compuestos en general se consideran materiales de inserción de "deformación cero", que tienen un bajo nivel de expansión física tras la captación de los iones móviles, es decir Li^+ ;
- 55
- aleaciones de litio-silicio, en general conocidos como siliciuros de litio con altas relaciones de Li/Si, en particular siliciuros de litio de fórmula $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$;
- 60
- aleaciones de litio-germanio, incluyendo fases cristalinas de fórmula $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$.

El ánodo puede contener aditivos que serán conocidos por los expertos en la materia. Entre ellos, puede hacerse mención de forma destacable de negro de carbono, grafeno o nanotubos de carbono. Como apreciarán los expertos en la materia, el electrodo negativo puede estar en cualquier forma conveniente incluyendo láminas, placas, varillas,

65

pastas o como un material compuesto hecho formando un recubrimiento del material del electrodo negativo sobre un colector de corriente conductor u otro soporte adecuado.

5 Materiales de cátodo representativos (electrodo positivo) para baterías secundarias incluyen materiales compuestos que comprenden un aglutinante polimérico (PB), un material de electrodo el polvo y, opcionalmente, un aditivo que confiere electroconductividad y/o un agente modificador de la viscosidad.

El material activo para el electrodo positivo preferiblemente comprende un calcogenuro metálico compuesto representado por una fórmula general de LiMY_2 , en donde M indica al menos una especie de metales de transición tales como Co, Ni, Fe, Mn, Cr y V; e Y indica un calcógeno, tal como O o S. Entre estos, se prefiere usar un óxido metálico compuesto basado en litio representado por una fórmula general de LiMO_2 , en donde M es igual que anteriormente. Ejemplos preferidos de los mismos pueden incluir: LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), y LiMn_2O_4 con estructura de espinela.

15 Como alternativa, en el caso de formar un electrodo positivo para una batería secundaria de iones de litio, el material activo puede comprender un material electroactivo basado en oxianión de metal de transición litiado o parcialmente litiado de fórmula $M1M2(JO_4)_{E_{1-f}}$.

en donde

M1 es litio, que puede estar parcialmente sustituido por otro metal alcalino que representa menos de un 20 % de los metales M1.

25 M2 es un metal de transición en el nivel de oxidación de +2 seleccionado de Fe, Mn, Ni o mezclas de los mismos, que puede estar parcialmente sustituido por uno o más metales adicionales en niveles de oxidación entre +1 y +5 y que representa menos de un 35 % de los metales M2, incluyendo 0.

JO₄ es cualquier oxianión en donde J es P, S, V, Si, Nb, Mo o una combinación de los mismos.

30 E es un anión fluoruro, hidróxido o cloruro.

f es la fracción molar del oxianión JO₄, en general comprendida entre 0,75 y 1.

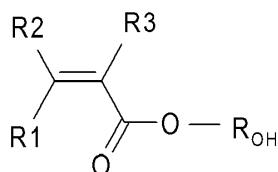
35 El material electroactivo M1M2(JO4)_tE_{1-t} como se define anteriormente está preferiblemente basado en fosfato y puede tener una estructura de olivina ordenada o modificada.

Más preferiblemente, el material activo es un material electroactivo basado en fosfato de fórmula $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{PO}_4$ en donde $0 \leq x \leq 1$, en donde x es preferiblemente 1 (es decir, fosfato de litio y hierro de fórmula LiFePO_4).

40 Cuando se usa un material activo que muestra una conductividad electrónica limitada, tal como LiCoO_2 o LiFePO_4 , el electrodo positivo preferiblemente también contiene un aditivo que confiere electroconductividad, para mejorar la conductividad de un electrodo de material compuesto resultante. Ejemplos de dicho aditivo que confiere electroconductividad pueden incluir: materiales carbonosos, tales como negro de carbono, polvo fino y fibra de grafito, y polvo fino o fibra de metales, tales como níquel y aluminio.

En cuanto al aglutinante polimérico (PB), pueden usarse polímeros bien conocidos en la técnica que incluyen, preferiblemente, polímeros de fluoruro de vinilideno (VDF) e incluso más particularmente, polímeros de VDF que comprenden unidades repetitivas derivadas de VDF y de un 0,01 a un 5 % en moles de unidades repetitivas derivadas de al menos un monómero (met)acrílico [monómero (MA)] de fórmula:

50



en donde

55 cada uno de R1, R2, R3, iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado C₁-C₃, y

R_{OH} es un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarbonado C₁-C₅ que comprende al menos un grupo hidroxilo.

60 Para condensadores eléctricos de doble capa, la sustancia activa preferiblemente comprende partículas finas o fibra, tal como carbono activado, fibra de carbono activado, nanotubos de carbono, grafeno, sílice o partículas de alúmina.

que tienen un diámetro promedio de partícula (o fibra) de 0,05-100 μm y un área superficial específica de 100-3000 m^2/g , es decir, que tiene un diámetro de partícula (o fibra) relativamente pequeño y un área superficial específica relativamente grande en comparación con las de sustancias activas para baterías.

- 5 El separador para una pila electroquímica de la presente invención puede ser ventajosamente un separador de material compuesto eléctricamente aislante adecuado para su uso en una pila electroquímica.

Típicamente, el separador comprende una capa de sustrato [capa S] que está recubierta/impregnada de composición C de acuerdo con la presente invención.

- 10 La expresión "capa de sustrato [capa S]" por la presente pretende indicar un sustrato de monocapa que consiste en una sola capa o un sustrato multicapa que comprende al menos dos capas adyacentes entre sí.

- 15 La capa S puede ser una capa de sustrato no poroso o una capa de sustrato poroso. Si la capa de sustrato es un sustrato multicapa, la capa externa de dicho sustrato puede ser una capa de sustrato no poroso o una capa de sustrato poroso.

- 20 Por la expresión "capa de sustrato poroso", por la presente se pretende indicar una capa de sustrato que contiene poros de dimensiones delimitadas.

- La capa S típicamente tiene una porosidad ventajosamente de al menos un 5 %, preferiblemente de al menos un 10 %, más preferiblemente de al menos un 20 % o al menos un 40 % y ventajosamente de como mucho un 90 %, preferiblemente de como mucho un 80 %, por ejemplo, medido mediante métodos basados en la relación de peso/densidad o usando métodos de absorción de líquidos o gases, por ejemplo, de acuerdo con la American Society for Testing and Materials (ASTM) D-2873 o métodos equivalentes conocidos por los expertos en la materia.

- 25 El grosor de la capa S no está particularmente limitado y es típicamente de 3 a 100 micrómetros, preferiblemente de 5 y 50 micrómetros.

- 30 La capa S puede fabricarse mediante cualquier sustrato poroso o tela habitualmente usada para un separador en un dispositivo electroquímico, por ejemplo, que comprende al menos un material seleccionado del grupo que consiste en tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteréter cetona, poliéter sulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), polietileno naftaleno, poli(fluoruro de vinilideno), poli(óxido de etileno), poli(acrilonitrilo),

- 35 polietileno, polipropileno, polímeros fluorados tales como PVDF y PTFE (politetrafluoroetileno), o sus mezclas. Preferiblemente, la capa S se fabrica de polietileno o polipropileno.

- 40 De forma ventajosa, el conjunto de la presente invención es para su uso en un dispositivo electroquímico, que se selecciona preferiblemente de baterías, incluyendo baterías secundarias alcalinas o alcalinotérreas en baterías secundarias de Na, Li, Al, Ca, Mg, K, siendo las baterías de litio más preferidas; condensadores eléctricos de doble capa (también denominados "supercondensadores"); y ventanas electrocrómicas.

- 45 La invención en este documento se ilustrará a continuación en mayor detalle por medio de los ejemplos contenidos en la siguiente sección experimental; los ejemplos son simplemente ilustrativos y de ninguna manera deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención, que se define por las reivindicaciones adjuntas.

Sección experimental

50 Materiales

Los siguientes se obtuvieron de Sigma-Aldrich:

- 55 carbonato de etileno (EC)
carbonato de dimetilo (DMC)
bis(trifluorometano)sulfonimida de litio (LiTFSI)
60 hexafluorofosfato de litio (LiPF₆)

Los siguientes se obtuvieron de Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A.:

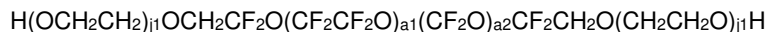
- 65 Fluorolink® ZDOL (peso molecular promedio en número $M_n = 1000$) - polímero de PFPE no alcoxilado

Fluorolink® E10-H (peso molecular promedio en número Mn = 1700) - polímero de PFPE que tiene un grado de etoxilación menor de 2

Solef® 5130 PVDF

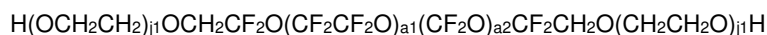
Los siguientes se prepararon como se describe en este documento a continuación:

P(I): poli(etoxi)perfluoropoliéter que sigue la fórmula:



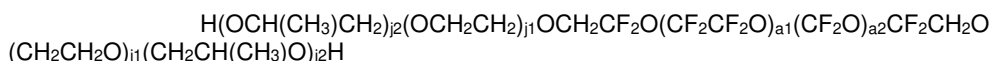
en donde $j1 = 7$, la relación de $a1/a2 = 1,2$, el peso molecular promedio en número (Mn) = 2200 y $F = 1,8$, se fabricó de acuerdo con el procedimiento divulgado en la solicitud de patente internacional WO 2014/090649 mencionada anteriormente y es representativo del PFPE divulgado en el documento de la técnica anterior US 7.098.173 (GENERAL MOTORS CORPORATION) citado anteriormente.

P(II): poli(etoxi)perfluoropoliéter que sigue la fórmula:



en donde $j1 = 5$, la relación de $a1/a2 = 1,2$, el peso molecular promedio en número (Mn) = 2.000 y $F = 1,8$, se fabricó de acuerdo con el procedimiento divulgado en el documento WO 2014/090649.

P(III): polímero de poli(etoxi-propoxi)perfluoropoliéter que sigue la fórmula:



en donde $j1 = 8,5$, $j2 = 4,5$, la relación de $a1/a2 = 1,2$, el peso molecular promedio en número (Mn) = 2900 y $F = 1,8$, se fabricó de acuerdo con el procedimiento divulgado en el documento WO 2014/090649 citado anteriormente.

Ensayo de inflamabilidad y combustibilidad

Las propiedades de inflamabilidad y combustibilidad del polímero P(I) y el polímero P(II) se ensayaron en Innovhub (IT).

El ensayo de inflamabilidad se realizó evaluando el punto de ignición de los polímeros de acuerdo con UNI EN ISO 3680-2005. El punto de ignición de un material volátil es la temperatura más baja a la que los vapores del material se prenderán, dada una fuente de ignición. El valor del punto de ignición se usa típicamente para distinguir los líquidos inflamables (tales como gasolina) de líquidos combustibles. Se descubrió que tanto el polímero P(I) como el polímero P(II) no eran inflamables.

El ensayo de combustibilidad se realizó de acuerdo con ASTM D4206-96 y el ensayo de combustibilidad mantenida se realizó de acuerdo con el párrafo 32.5.2 del Manual de ensayos y criterios de ADR p.348, Naciones Unidas (5.^a edición revisada, 2009).

Se descubrió que tanto el polímero P(I) como el polímero P(II) no mantenían la combustibilidad.

Ejemplo 1 - Evaluación de la miscibilidad con LP30

Se prepararon formulaciones líquidas mezclando con agitación a temperatura ambiente P(I) o P(II) con electrolito LP30 convencional (LiPF₆ 1 M en EC/DMC 1/1 en peso) en la relación:

formulación A: P(I)/LP30 = 1/4 en peso

formulación A: P(II)/LP30 = 1/4 en peso

Se prepararon formulaciones comparativas siguiendo el mismo procedimiento:

formulación C1(*): Fluorolink® ZDOL/LP30 = 1/4 en peso
y

formulación C2(*): Fluorolink® E10-H/LP30 = 1/5 en peso.

El aspecto físico de cada formulación se evaluó por inspección visual. Los resultados se presentan en la siguiente tabla 1.

Los valores de conductividad iónica para cada formulación preparada como se describe anteriormente se midieron a 25 °C en una cubeta de conductividad de acero inoxidable a través de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) que cubre un intervalo de frecuencia de 200 mHz a 200 kHz con una amplitud de perturbación de ± 5 mV. Los valores promedio medidos en tres cubetas individuales para cada temperatura se presentan en la tabla 1.

La conductividad iónica de electrolito LP convencional también se midió para comparación.

Tabla 1

Formulación	Aspecto	Conductividad a 25 °C (mS/cm)
A	Transparente - 1 fase	6,8
B	Transparente - 1 fase	5,6
C1(*)	2 fases	n/p
C2(*)	2 fases	n/p
LP30(*)	Transparente - 1 fase	11
(*) comparación		
n/p = evaluación no realizada		

Tanto Fluorolink® ZDOL (añadido en la composición comparativa C1) como Fluorolink® E-10H (añadido en la composición comparativa C2) no resultó miscible con LP30, también a una concentración de un 5 % en peso.

Los resultados anteriores también mostraron que las formulaciones A y B de acuerdo con la presente invención tienen una conductividad en la misma magnitud de LP30 convencional.

Ejemplo 2 - Evaluación de la miscibilidad con LiTFSI

Se prepararon formulaciones líquidas disolviendo a temperatura ambiente y con agitación LiTFSI en polímero de PFPE puro:

formulación D: LiTFSI 20 % (p/p) (1,1 M) en P(I)

formulación E: LiTFSI 20 % (p/p) (1,1 M) en P(II)

Se prepararon formulaciones comparativas siguiendo el mismo procedimiento:

formulación F(*): LiTFSI 20 % (p/p) (1,1 M) en Fluorolink® ZDOL

formulación G(*): LiTFSI 20 % (p/p) (0,9 M) en EC/DMC 1/1 en peso

El aspecto físico de cada formulación se evaluó por inspección visual. Los resultados se presentan en la siguiente tabla 2.

Los valores de conductividad iónica para cada formulación preparada como se describe anteriormente se midieron a 25 °C en una cubeta de conductividad de acero inoxidable a través de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) que cubre un intervalo de frecuencia de 200 mHz a 200 kHz con una amplitud de perturbación de ± 5 mV. Los valores promedio medidos en tres cubetas individuales para cada temperatura se presentan en la tabla 2.

Tabla 2

Formulación	Aspecto
D	Transparente - 1 fase
E	Transparente - 1 fase
F(*)	2 fases
G(*)	Transparente - 1 fase
n/p = no realizado	

Los resultados anteriores muestran que no se observaban sedimentos o separación de fases en las formulaciones de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 3 - Evaluación de la conductividad de mezclas con carbonato de etileno y LiTFSI

Se prepararon formulaciones de electrolito mezclando con agitación a temperatura ambiente LiTFSI al 20 % en peso en mezclas preparadas usando carbonato de etileno (EC) y uno de P(I), P(II) y P(III) en una relación en peso de 1/1, 3/1 y 5/1.

Los valores de conductividad iónica para cada formulación preparada como se describe anteriormente se midieron a 25 °C y a 55 °C en una cubeta de conductividad de acero inoxidable a través de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) que cubre un intervalo de frecuencia de 200 mHz a 200 kHz con una amplitud de perturbación de ± 5 mV. Los valores promedio medidos en tres cubetas individuales para cada temperatura se presentan en la tabla 3.

Tabla 3

Polímero	Temperatura (°C)	Conductividad (mS/cm)		
		LiTFSI 20 % (p/p) en polímero/EC 1/1 (p/p)	LiTFSI 20 % (p/p) en polímero /EC 1/3 (p/p)	LiTFSI 20 % (p/p) en polímero /EC 1/5 (p/p)
P(I)	25	2,7	3,3	4,4
	55	4,9	6,5	9,2
P(II)	25	2,1	3,5	4,6
	55	4,8	8,2	8,9
P(III)	25	1,1	1,0	3,7
	55	3,1	2,5	8,8

Se descubrió que los valores de conductividad eran aceptables y estaban dentro del mismo orden de magnitud en comparación con el electrolito LP30 convencional, mientras se proporcionaba la ventaja de que no era inflamable.

Ejemplo 4 - Evaluación del número de transporte de Li

Con el objetivo de evaluar los números de transferencia de Li^+ , se realizó un experimento de polarización potencioestática (PP). El electrolito desempeña una función importante en regir el funcionamiento de baterías de iones de litio y son deseables electrolitos con número de transferencia de Li^+ que se aproxima a la unidad, es decir, 1, para evitar el gradiente de concentración durante los ciclos de carga y descarga.

El electrolito se colocó entre dos electrodos de Li reversibles (pila simétrica de Li-Li). Se midió la corriente inicial portada por todos los iones y la corriente estacionaria portada exclusivamente por los iones de Li^+ . La polarización usada fue 10 mV.

El número de transferencia de la corriente de Li^+ se definió por la relación de las dos corrientes.

El número de transporte de litio se evaluó a 25 °C para las siguientes formulaciones:

formulación L: LiTFSI 20 % (p/p) en P(II)/EC 1/1 (p/p)

formulación M: LiTFSI 20 % (p/p) en P(I)/EC 1/1 (p/p)

y para el electrolito LP30 convencional como comparación. Los resultados se presentan en la siguiente tabla 4.

Tabla 4

Formulación	Número de transporte de Li (I_{ss}/I_o)
L	0,64
M	0,61
LP30(*)	0,55
(*) comparación	

Los datos anteriores muestran una mayor movilidad de los iones de litio en las formulaciones de acuerdo con la presente invención, en comparación con el electrolito LP30 convencional.

Ejemplo 5 - Ensayo a baja temperatura

Se prepararon formulaciones de electrolito mezclando con agitación a temperatura ambiente LiTFSI 1 M con los siguientes componentes:

formulación N(*) como comparación: LiTFSI 1 M con carbonato de etileno (EC) puro

formulación O: LiTFSI 1 M con P(II) puro

formulación P: LiTFSI 1 M con una mezcla P(II)/EC en una relación 1/1 en peso

formulación Q: LiTFSI 1 M con una mezcla P(II)/EC en una relación 1/5 en peso

Todas las formulaciones de electrolito eran líquidas a 23 °C y se almacenaron a 4 °C durante una noche.

El aspecto físico de cada formulación se evaluó por inspección visual:

las formulaciones O, P y Q de acuerdo con la presente invención eran transparentes y solamente una sola fase era visible;

la formulación comparativa N(*) se congeló.

Ejemplo 6 - Ensayo en una batería con LiFePO₄

Las siguientes formulaciones:

LiTFSI 20 % (p/p) en P(II)/EC 1/1 (p/p) [formulación R] y

LiTFSI 20 % (p/p) en P(II)/EC 1/5 (p/p) [formulación S]

preparadas como se divulga anteriormente en el ejemplo 3 se ensayaron en una batería de Li/LiFePO₄.

Se preparó un electrodo de LiFePO₄ (grosor de 50 micrómetros, 0,51 mAh/cm²) mezclando un 82 % de LiFePO₄, un 10 % de carbono conductor y un 8 % de Solef®5130 PVDF como aglutinante. Se cortaron electrodos circulares (diámetro de 12 mm) y se ensayaron en pilas de botón usando metal litio como contraelectrodo, sin la adición de electrolito líquido. Se aplicó un protocolo de ensayo que aumentaba progresivamente la tasa C de C/20 a C/2, a T = 55 °C. Los valores de corte fueron 4,0 - 2,5 V frente a Li.

Los resultados se presentan para las dos formulaciones de electrolito líquido en la siguiente tabla 5.

Tabla 5

N.º de ciclo	Tasa C de descarga	Capacidad de descarga específica (mAh/g)	
		Formulación R	Formulación S
2	C/20	168	156
4	C/10	155	151
7	C/5	148	146
12	C/2	139	141
17	C	135	139
22	2C	131	134
27	5C	98	119

La tasa C es una medida de la tasa a la que una batería se descarga con respecto a su capacidad máxima. Por ejemplo, tasa "C/20" significa que la corriente de descarga descargará la toda la batería en 20 horas.

La capacidad de descarga específica es la relación entre el rendimiento de capacidad de una batería y el peso de LiFePO₄ en el electrodo ensamblado, a una determinada corriente de descarga (especificada como tasa C) desde un estado de carga de un 100 por ciento hasta el voltaje de límite inferior.

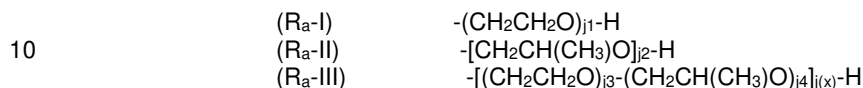
La eficacia culómbica es la relación de la producción de carga por parte de la batería (etapa de descarga) al consumo de carga (etapa de carga).

- 5 Los resultados anteriores mostraron buenos funcionamientos de las baterías preparadas con la formulación de electrolito de acuerdo con la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición líquida C que comprende:

- 5 (a) de un 5 a un 90 % en peso basado en el peso total de la composición C de al menos un polímero de (per)fluoropolíéter [polímero P] que comprende al menos una cadena de (per)fluoropolioxialquileo [cadena (R_{pt})] que tiene dos extremos de cadena, en donde al menos un extremo de cadena comprende una cadena [cadena (R_a)] que sigue una de las siguientes fórmulas (R_{a-I}) a (R_{a-III}):



en donde

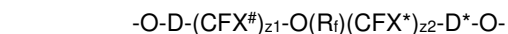
- 15 j_1 y j_2 , cada uno independientemente, son un número entero de 4 a 10;
 j_3 , j_4 y $j(x)$ son números enteros de 1 a 25, y la suma de j_3 y j_4 es de 4 a 10;

(b) al menos una sal de litio;

(c) opcionalmente al menos un disolvente no acuoso; y

- 20 (d) opcionalmente al menos un ingrediente adicional.

2. La composición líquida C de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha cadena (R_{pt}) es una cadena de fórmula



en donde

z_1 y z_2 , iguales o diferentes entre sí, son iguales a o mayores de 1;

$X^{\#}$ y X^* , iguales o diferentes entre sí, son $-F$ o $-CF_3$,

- 30 con la condición de que cuando z_1 y/o z_2 sean mayores de 1, $X^{\#}$ y X^* sean $-F$;

D y D^* , iguales o diferentes entre sí, son una cadena de alquileo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, estando dicha cadena de alquileo opcionalmente sustituida con al menos un grupo perfluoroalquilo que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;

- 35 (R_f) comprende unidades repetitivas R° , seleccionándose dichas unidades repetitivas independientemente del grupo que consiste en:

(i) $-CFXO-$, en donde X es F o CF_3 ;

(ii) $-CFXCFXO-$, en donde X , igual o diferente cada vez que aparece, es F o CF_3 , con la condición de que al menos uno de X sea $-F$;

- 40 (iii) $-CF_2CF_2CW_2O-$, en donde cada W , igual o diferente entre sí, es F , Cl , H ;

(iv) $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$;

(v) $-(CF_2)_j-CFZ-O-$ en donde j es un número entero de 0 a 3 y Z es un grupo de fórmula general $-O-R_{(f-a)}-T$, en donde $R_{(f-a)}$ es una cadena de fluoropolioxialquileo que comprende varias unidades repetitivas de 0 a 10, eligiéndose dichas unidades repetitivas entre las siguientes: $-CFXO-$, $-CF_2CFXO-$, $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$, siendo cada X

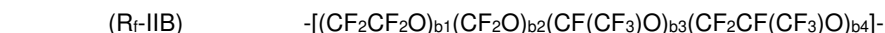
- 45 independientemente F o CF_3 y siendo T un grupo perfluoroalquilo C_1-C_3 .

3. La composición líquida C de acuerdo con la reivindicación 2, en donde dicha cadena (R_f) se selecciona de cadenas de fórmula:



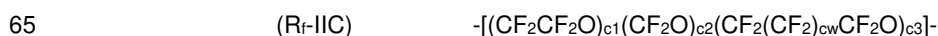
en donde:

a_1 y a_2 son independientemente números enteros ≥ 0 de modo que el peso molecular promedio en número esté entre 400 y 10 000; tanto a_1 como a_2 son diferentes de cero, estando comprendida la relación de a_1/a_2 entre 0,1 y 10;



- 60 en donde:

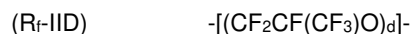
b_1 , b_2 , b_3 , b_4 , son independientemente números enteros ≥ 0 de modo que el peso molecular promedio en número esté entre 400 y 10 000;



en donde:

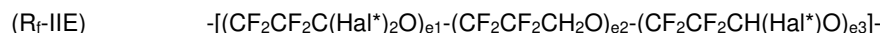
$cw = 1$ o 2 ;

$c1$, $c2$, y $c3$ son independientemente números enteros ≥ 0 elegidos de modo que el peso molecular promedio en número esté entre 400 y 10 000;



en donde:

d es un número entero >0 de modo que el peso molecular promedio en número esté entre 400 y 10 000;



en donde:

- Hal^* , igual o diferente cada vez que aparece, es un halógeno seleccionado de átomos de flúor y cloro;

- $e1$, $e2$, y $e3$, iguales o diferentes entre sí, son independientemente números enteros ≥ 0 de modo que la suma ($e1+e2+e3$) esté comprendida entre 2 y 300.

4. La composición líquida C de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho al menos un polímero P está en una cantidad de un 10 a un 85 % en peso basado en el peso total de la composición C.

5. La composición líquida C de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha sal de litio se selecciona del grupo que comprende: $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, bis(oxalato)borato de litio, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $Li[N(CF_3SO_2)(R_FSO_2)]_n$ siendo R_F C_2F_5 , C_4F_9 , $CF_3OCF_2CF_2$, $LiAsF_6$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazol de litio y combinaciones o mezclas de los mismos.

6. La composición líquida C de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha al menos una sal de litio está en una concentración mayor de 0,5 moles/litro, más preferiblemente de 0,5 a 2 moles/litro.

7. La composición líquida C de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho al menos un disolvente se selecciona del grupo que comprende carbonatos alifáticos y cíclicos opcionalmente fluorados, éteres alifáticos y cíclicos, glicinas, líquidos iónicos y mezclas de los mismos.

8. La composición líquida C de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho al menos un disolvente está en una cantidad de un 1 a un 80 % en peso basado en el peso total de dicha composición C.

9. La composición líquida C de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichos ingredientes adicionales se seleccionan del grupo que comprende: ésteres de ácido carboxílico, éster cíclico, sulfonato cíclico, sulfonato de alquilo, fosfato de alquilo, mezclas de los mismos, agentes supresores de presión de vapor, agentes que evitan la sobrecarga, agentes deshidratantes, agentes desoxidantes, agentes que forman superficies de contacto de electrolitos sólidos (SEI).

10. La composición líquida C de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde cada uno de dichos ingredientes adicionales está en una cantidad de un 0,01 a un 5 % en peso basado en el peso total de la composición C.

11. Un conjunto que comprende al menos un ánodo, al menos un cátodo, un separador y un electrolito líquido que comprende la composición C como se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 10.

12. Un dispositivo electroquímico que comprende el conjunto de acuerdo con la reivindicación 11.

13. El dispositivo electroquímico de acuerdo con la reivindicación 12, en donde dicho dispositivo electroquímico se selecciona del grupo que comprende baterías secundarias alcalinas o alcalinotérreas en baterías secundarias de Na, Li, Al, Ca, Mg, K; condensadores eléctricos de doble capa; y ventanas electrocrómicas.