

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 283**

51 Int. Cl.:
H01M 6/16 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04819548 .1**
96 Fecha de presentación: **19.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1685612**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.08.2006**

54 Título: **BATERÍA DE LITIO CON CAPACIDAD DE DESCARGA ELEVADA.**

30 Prioridad:
21.11.2003 US 719425

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.01.2012

73 Titular/es:
Eveready Battery Company, Inc.
533 Maryville University Drive
St Louis, Missouri 63141, US

72 Inventor/es:
MARPLE, Jack, W.

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 372 283 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

Batería de litio con capacidad de descarga elevada

Antecedentes

5 Esta invención se refiere a pilas de baterías electroquímicas, particularmente pilas con un electrodo negativo de litio y un electrodo positivo de disulfuro de hierro.

10 Las baterías de litio (baterías que contienen litio metálico como material activo del electrodo negativo) se están volviendo cada vez más populares como fuentes portátiles de energía para dispositivos electrónicos que tengan requisitos de funcionamiento de alta potencia. Las baterías de litio para el consumidor común incluyen baterías de litio/dióxido de manganeso (LiMnO_2) y litio/disulfuro de hierro (Li/FeS_2), que tienen tensiones nominales de 3,0 y 1,5 voltios por pila, respectivamente.

Los fabricantes de baterías se esfuerzan continuamente en diseñar baterías con más capacidad de descarga. Esto puede lograrse reduciendo al mínimo el volumen de la pila que ocupa la cubierta, que incluye el cierre hermético y la válvula, aumentando por lo tanto al máximo el volumen interno disponible para los materiales activos. Sin embargo, siempre habrá limitaciones prácticas para el volumen interno máximo.

15 Otro planteamiento es modificar el diseño interno de la pila y los materiales para aumentar la capacidad de descarga. Cómo lograrlo de la mejor manera puede depender al menos en parte de los requisitos de descarga de los dispositivos que han de funcionar mediante las baterías. Para dispositivos con requisitos de baja potencia, la cantidad de materiales activos tiende a ser muy importante, mientras que para dispositivos con requisitos de alta potencia, las eficiencias de descarga tienden a ser más importantes. Las baterías de litio se usan a menudo en
20 dispositivos de alta potencia, ya que son capaces de eficiencias de descarga excelentes durante la descarga de alta potencia.

En general, la eficiencia de descarga de la batería disminuye rápidamente con una potencia de descarga creciente. Por lo tanto, para una alta potencia, es una prioridad proporcionar una alta eficiencia de descarga. Esto significa a menudo usar diseños que contiene menos materiales activos, sacrificando de este modo la capacidad durante
25 descargas de baja potencia y bajo régimen. Por ejemplo, para una buena eficiencia de descarga a alta potencia, es deseable una alta superficie interfacial entre el electrodo negativo (ánodo) y el electrodo positivo (cátodo) con relación al volumen de los electrodos. Esto se logra a menudo usando un montaje de electrodos enrollados en espiral, en el que bandas de electrodos delgados relativamente largas se enrollan conjuntamente en una bobina. A menos que las composiciones de los electrodos tengan una alta conductividad eléctrica, tales electrodos largos y
30 delgados necesitan típicamente un colector de corriente que se prolongue a lo largo de mucha de la longitud y anchura de la banda del electrodo. La alta superficie interfacial de los electrodos también significa que se necesita más material de separador, para aislar eléctricamente entre ellos los electrodos positivo y negativo. Ya que a menudo se fijan para las pilas las dimensiones externas máximas, o por normas de la industria o por el tamaño y forma de los compartimentos en el equipo, aumentar la superficie interfacial significa también tener que reducir la
35 cantidad de materiales activos del electrodo que pueden usarse.

Para las baterías que tienen la finalidad de usarse para alta y baja potencia, es menos deseable reducir la cantidad de materiales activos para aumentar al máximo las prestaciones de alta potencia que para baterías que tienen la finalidad de usarse solamente para alta potencia. Por ejemplo, las baterías de Li/FeS_2 de 1,5 voltios de tamaño AA (tamaño FR6) tienen la finalidad de usarse en aplicaciones de alta potencia, tales como flash de fotografía y cámaras digitales, así como en repuestos generales para baterías alcalinas de Zn/MnO_2 de 1,5 voltios de tamaño AA, que se usan a menudo en dispositivos de potencia inferior. En tales situaciones, es importante aumentar al máximo tanto la eficiencia en descargas de alta potencia como la capacidad de entrada de la pila. Aunque es generalmente deseable aumentar al máximo la capacidad de entrada de la pila en cualquier pila, la importancia relativa de hacer esto es mayor en pilas para usos de potencia inferior.

45 Para aumentar al máximo las entradas de material activo en la pila y mitigar por tanto los efectos de aumentar la superficie interfacial, es deseable usar materiales de separador que ocupen el volumen interno más pequeño posible en la pila. Hay limitaciones prácticas para hacer esto. El separador debe ser capaz de resistir los procedimientos de fabricación de las pilas sin daño, proporcionar un aislamiento eléctrico adecuado y transporte iónico entre el ánodo y el cátodo, y hacer esto sin desarrollar defectos que den como resultado cortocircuitos internos entre el ánodo y el
50 cátodo cuando la pila se somete tanto a condiciones normales como anormales previstas de manipulación, transporte, almacenamiento y uso.

Las propiedades del separador pueden modificarse de varias maneras para mejorar su resistencia, y la resistencia al daño. Los ejemplos se describen en las patentes de EE.UU. nº 5.952.120, 6.368.742, 5.667.911 y 6.602.593. Sin embargo, los cambios realizados para aumentar la resistencia pueden afectar también negativamente a las
55 prestaciones del separador, basado en parte en factores tales como la química de la pila, el diseño y características de los electrodos, el procedimiento de fabricación de la pila, el uso deseado de la pila, las condiciones previstas de almacenamiento y uso, etc.

Para ciertas químicas de la pila, aumentar al máximo las cantidades de materiales activos en la pila puede ser más difícil. En las baterías de litio, cuando el material activo del cátodo reacciona con el litio para dar lugar a los productos de reacción con un volumen total mayor que el de los agentes reaccionantes, el hinchamiento del montaje de electrodos crea fuerzas adicionales en la pila. Estas fuerzas pueden provocar el pandeo de la cubierta de la pila y cortocircuitos a través del separador. Las soluciones posibles para estos problemas incluyen usar materiales fuertes (a menudo más gruesos) para la cubierta de la pila, y componentes inertes dentro de la pila, limitando más el volumen interno disponible para los materiales activos en pilas con tales materiales activos, comparado con pilas con productos de reacción con un volumen inferior. Para pilas de Li/FeS₂, otra solución posible, descrita en la patente de EE.UU. n° 4.379.815, es equilibrar la expansión del cátodo y la contracción del ánodo mezclando otro material activo con el FeS₂. Tales materiales activos para el cátodo incluyen CuO, Bi₂O₃, Pb₂Bi₂O₅, Pb₃O₄, CoS₂ y sus mezclas. Sin embargo, añadir otros materiales activos a la mezcla del cátodo puede afectar a las características eléctricas y de descarga de la pila.

Como los fabricantes de baterías están tratando continuamente de mejorar la capacidad de descarga, también están trabajando continuamente para mejorar otras características de las baterías, tales como la seguridad y fiabilidad; hacer las pilas más resistentes a los cortocircuitos internos puede contribuir a ambas cosas. Como está claro de la discusión anterior, los cambios que se hacen para mejorar la resistencia a los cortocircuitos internos pueden ser contraproducentes para aumentar al máximo la capacidad de descarga. Los documentos de patente EP-A-1296389, US-B1-6287719, EP-A-1097962, y US-A-5229227 constituyen documentos adicionales de la técnica anterior para la presente invención.

En vista de lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar una pila de batería de litio con una capacidad de descarga aumentada. Otro objeto de la invención es proporcionar una pila de batería de litio con una alta densidad de energía (capacidad de descarga interfacial con relación al volumen interfacial de los electrodos). Otro objeto de la invención es proporcionar una pila de Li/FeS₂ con una alta superficie interfacial de electrodos, que tiene una capacidad de descarga aumentada durante una descarga a baja potencia, sin sacrificar la eficiencia de descarga durante una descarga a alta potencia, preferiblemente una con una capacidad de descarga aumentada tanto durante descargas a alto régimen como a bajo régimen. Aún otro objeto de la invención es proporcionar una pila de Li/FeS₂ con una capacidad interfacial del cátodo aumentada, y que tenga tanto una densidad de energía mejorada como una buena resistencia a cortocircuitos internos.

Sumario

Los objetos anteriores se satisfacen, y las desventajas anteriores de la técnica anterior se superan, mediante la presente invención.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención se dirige a una pila de batería electroquímica que comprende una cubierta; una banda de electrodo negativo que comprende litio metálico, una banda de electrodo positivo que comprende una mezcla de material activo, y un electrolito que comprende al menos una sal disuelta en un electrolito no acuoso dispuestos dentro de la cubierta; y un separador dispuesto entre los electrodos negativo y positivo; teniendo la pila un cociente entre una capacidad interfacial del cátodo y un volumen interfacial del montaje de electrodos de al menos 710 mAh/cm³.

Otro aspecto de la presente invención está dirigido a una pila de batería electroquímica que comprende una cubierta; un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito dispuestos dentro de la cubierta; y un separador dispuesto entre los electrodos negativo y positivo. La cubierta comprende un recipiente cilíndrico con un extremo inferior integral cerrado, un extremo superior abierto inicialmente, una pared lateral que se prolonga entre los extremos inferior y superior, y una tapa dispuesta en el extremo superior para cerrar la pila; el electrodo negativo está en forma de banda con dos superficies principales que se oponen, y comprende litio metálico; el electrodo positivo está en forma de banda con dos superficies principales que se oponen, y comprende una mezcla de material activo, comprendiendo el material activo más de 50% en peso de disulfuro de hierro; el electrolito comprende una o más sales disueltas en un disolvente orgánico no acuoso; los electrodos negativo y positivo y el separador forman un montaje de electrodos cilíndrico enrollado en espiral, con una superficie exterior radial dispuesta de forma adyacente a una superficie interna de la pared lateral del recipiente; el montaje de electrodos tiene un volumen interfacial; el electrodo positivo tiene una capacidad interfacial; el cociente entre la capacidad interfacial del electrodo positivo y el volumen interfacial del montaje de electrodos es al menos de 710 mAh/cm³; y el separador es una membrana microporosa que comprende polietileno, con una dirección en la dirección de la máquina y una dirección transversal, un grosor medio inferior a 22 µm y una resistencia a la tracción de al menos 9,81 N/cm (1,0 kgf/cm) tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal.

Otro aspecto de la presente invención está dirigido a una pila de batería electroquímica que comprende una cubierta; un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito dispuestos dentro de la cubierta; y un separador dispuesto entre los electrodos negativo y positivo. La pila es una pila de Li/FeS₂ de tipo FR6 cilíndrica, con un montaje de electrodos enrollados en espiral que tiene un volumen interfacial del montaje de electrodos; la pila tiene una capacidad interfacial de al menos 3500 mAh; el separador es una membrana microporosa que comprende polietileno, y tiene un grosor medio inferior a 22 µm, una resistencia a la tracción de al menos 2,0 kgf/cm tanto en la

dirección de la máquina como en la dirección transversal, una tensión de ruptura dieléctrica de al menos 2400 voltios, un tamaño de poros eficaz máximo de 0,08 μm a 0,20 μm , y una superficie específica BET de 4,0 a 15 m^2/g .

Aún otro aspecto de la presente invención está dirigido a una pila de batería electroquímica que comprende una cubierta; un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito dispuestos dentro de la cubierta; y un separador dispuesto entre los electrodos negativo y positivo. La pila es una pila de Li/FeS₂ de tipo FR6 cilíndrica, con un montaje de electrodos enrollados en espiral que tiene un volumen interfacial del montaje de electrodos; el separador es una membrana microporosa que comprende polietileno, y tiene un grosor medio inferior a 22 μm , una resistencia a la tracción de al menos 2,0 tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal, una tensión de ruptura dieléctrica de al menos 2400 voltios, y un tamaño de poros eficaz máximo de 0,08 μm a 0,20 μm ; el electrodo positivo comprende un material activo que comprende al menos 95 por ciento en peso de disulfuro de hierro; y la pila es capaz de proporcionar una capacidad de descarga de al menos 2950 mAh cuando se descarga continuamente a 200 mA hasta 1,0 voltios, y una capacidad de descarga de al menos 2600 mAh cuando se descarga continuamente a 1000 mA hasta 1,0 voltios.

Estas y otras características, ventajas y objetos de la presente invención se comprenderán y se apreciarán adicionalmente por los expertos en la técnica, mediante referencia a la memoria descriptiva, reivindicaciones y dibujos adjuntos siguientes.

A menos que se especifique de otra manera, como se usa en la presente invención, las expresiones descritas a continuación se definen como sigue:

- Material activo – uno o más compuestos químicos que son parte de la reacción de descarga de una pila, y contribuyen a la capacidad de descarga de la pila, que incluyen impurezas y pequeñas cantidades de otros restos presentes;
- Mezcla de material activo – una mezcla de materiales sólidos de electrodo, que excluyen los colectores de corriente y conductores del electrodo, que contiene el material activo del electrodo;
- Capacidad, descarga – la capacidad real suministrada por una pila durante la descarga, expresada generalmente en amperios-hora (Ah) o miliamperios-hora (mAh);
- Capacidad, de entrada – la capacidad teórica de un electrodo, que es igual al peso de cada material activo en el electrodo multiplicado por la capacidad específica teórica de ese material activo, en la que la capacidad específica teórica de cada material activo se determina conforme al siguiente cálculo:

$$\left[\frac{96.487 \text{ amperios-segundo/mol}}{\text{número de gramos/mol de material activo}} \right] \times \left[\frac{\text{número de electrones/mol de material activo}}{3600 \text{ segundos/hora}} \right] \times (1000 \text{ miliamperios-hora/amperio-hora})$$

(por ejemplo, Li = 3862,0 mAh/g, S = 1672,0 mAh/g, FeS₂ = 893,6 mAh/g, CoS₂ = 871,3 mAh/g, CF_x = 864,3 mAh/g, CuO = 673,8 mAh/g, C₂F = 623,0 mAh/g, FeS = 609,8 mAh/g, CuS = 560,7 mAh/g, Bi₂O₃ = 345,1 mAh/g, MnO₂ = 308,3 mAh/g, Pb₂Bi₂O₅ = 293,8 mAh/g y FeCuS₂ = 292,1 mAh/g);

- Capacidad, interfacial de la pila – la menor de las capacidades del electrodo negativo y positivo;
- Capacidad, interfacial del electrodo – la contribución total de un electrodo a la capacidad de descarga teórica de la pila, basado en el(los) mecanismo(s) de reacción global de descarga de la pila y la cantidad total de material activo contenido dentro de la parte de la mezcla de material activo adyacente al material activo del electrodo opuesto, asumiendo una reacción completa de todo el material activo, generalmente expresada en Ah o mAh (en la que solamente una de las dos superficies principales de una banda de electrodo es adyacente al material activo del electrodo opuesto, solamente el material activo sobre esa cara del electrodo – o el material sobre esa cara de una lámina sólida de colector de corriente o el material de la mitad del grosor de un electrodo sin una lámina sólida de colector de corriente – está incluido en la determinación de la capacidad interfacial);
- Montaje de electrodos – la combinación del electrodo negativo, electrodo positivo, y separador, así como cualquier material aislante, sobreenvoltura, cinta, etc., que se incorpore, pero excluyendo cualquier conductor eléctrico independiente fijado al material activo, mezcla de materiales activos o colector de corriente;
- Carga del electrodo – peso seco de mezcla de material activo por unidad de superficie de electrodo, expresado generalmente en gramos por centímetro cuadrado (g/cm^2);
- Empaquetamiento de electrodo - peso seco de mezcla de material activo por unidad de superficie del electrodo, dividido entre el peso seco de mezcla de material activo teórico por unidad de superficie del electrodo, basado en las densidades reales de los materiales sólidos de la mezcla, expresado generalmente como tanto por ciento;

- Electrodos plegados – bandas de electrodo que están combinadas en un montaje mediante plegamiento, con las longitudes de las bandas o paralelas o cruzándose una con otra;
- Altura interfacial, del montaje de electrodos – la altura media, paralela al eje longitudinal de la pila, de la superficie interfacial de los electrodos en el montaje;
- 5 • Volumen interfacial, del montaje de electrodos – el volumen dentro de la cubierta de la pila, definido por la superficie transversal, perpendicular al eje longitudinal de la pila, en la superficie interna de la(s) pared(es) del recipiente y la altura interfacial del montaje de electrodos;
- Nominal – un valor, especificado por el fabricante, que es representativo de lo que puede esperarse para esa característica o propiedad;
- 10 • Tanto por ciento de descarga – el porcentaje de la capacidad nominal que se retira de una pila durante la descarga;
- Electrodos enrollados en espiral – bandas de electrodo que están combinadas dentro de un montaje, mediante enrollamiento a lo largo de sus longitudes o anchuras, por ejemplo, alrededor de un mandril o núcleo central; y
- 15 • Volumen hueco, del montaje de electrodos – el volumen de huecos del montaje de electrodos por unidad de altura interfacial, determinado restando la suma de los volúmenes de los componentes no porosos del montaje de electrodos y las partes sólidas de los componentes porosos del montaje de electrodos contenidos dentro de la altura interfacial del volumen interfacial del montaje de electrodos (los separadores microporosos, películas aislantes, cintas, etc., se asume que son no porosos e incompresibles, y el
- 20 volumen de un electrodo poroso se determina usando las densidades reales de los componentes y el volumen real total), expresado generalmente en cm^3/cm .

Descripción breve de los dibujos

En los dibujos:

La figura 1 es una realización de la pila de batería electroquímica de la invención; y

- 25 La figura 2 es una gráfica que muestra los resultados de ensayos de impacto sobre pilas FR6 descargadas parcialmente, como función del volumen de huecos por unidad de altura del montaje de electrodos dentro de la altura interfacial.

Descripción

- 30 La pila de batería de la invención tiene un ánodo que comprende litio metálico como material activo de electrodo negativo. El ánodo y el cátodo están ambos en forma de bandas, que están unidas conjuntamente en un montaje de electrodos, para proporcionar una superficie interfacial alta con relación a los volúmenes de los electrodos que contienen el material activo. Cuanto mayor sea la superficie interfacial, menor será la densidad de corriente, y mejor la capacidad de la pila para suministrar una alta potencia de descarga. La pila tiene también un cociente alto entre la capacidad interfacial del cátodo y el volumen interfacial del montaje de electrodos – al menos $710 \text{ mAh}/\text{cm}^2$. Esto
- 35 significa que el volumen de materiales activos en el montaje de electrodos es alto, para proporcionar una alta capacidad de descarga. El alto volumen de materiales activos puede lograrse controlando diversas variables, que incluyen: el cociente entre la capacidad de entrada interfacial y la capacidad de entrada total, el volumen del colector de corriente del cátodo, la concentración de material activo del cátodo en la mezcla del cátodo, y el volumen de separador en el montaje de electrodos.
- 40 La invención se comprenderá mejor mediante referencia a la figura 1, que muestra una realización de una pila conforme a la invención. La pila 10 es una pila de batería de Li/FeS_2 cilíndrica de tipo FR6. La pila 10 tiene una cubierta que incluye un envase 12 con un extremo inferior cerrado y un extremo superior abierto que está cerrado con una tapa de la pila 14 y una junta 16. El envase 12 tiene un reborde o paso de diámetro reducido cerca del extremo superior, para sostener la junta 16 y la tapa 14. La junta 16 se comprime entre el envase 12 y la tapa 14 para cerrar herméticamente un ánodo 18, un cátodo 20 y un electrolito dentro de la pila 10. El ánodo 18, el cátodo 20
- 45 y un separador 26 están enrollados en espiral conjuntamente en un montaje de electrodos. El cátodo 20 tiene un colector de corriente metálico 22, que se prolonga desde el extremo superior del montaje de electrodos, y está conectado con la superficie interna de la tapa 14 con un resorte de contacto 24. El ánodo 18 está conectado eléctricamente a la superficie interna del envase 12 mediante una lengüeta metálica (no mostrada). Se coloca un cono aislante 46 alrededor de la parte periférica de la parte superior del montaje de electrodos, para impedir que el colector de corriente del cátodo 22 haga contacto con el envase 12, y el contacto entre el borde inferior del cátodo 20 y la parte inferior del envase 12 se impide mediante la prolongación del separador 26 que se pliega hacia el interior y un disco inferior aislante eléctrico 44 que se coloca en la parte inferior del envase 12. La pila 10 tiene una
- 50 tapa terminal distinta 40, que se sujeta mediante el borde superior del envase 12 rizado hacia el interior y la junta 16.

- El envase 12 sirve como terminal de contacto negativo. Dispuesto entre el reborde periférico de la tapa terminal 40 y la tapa de la pila 14 está un dispositivo de coeficiente positivo de temperatura (PTC) 42, que limita sustancialmente el flujo de corriente en condiciones eléctricas abusivas. La pila 10 incluye también una válvula para la liberación de la presión. La tapa de la pila 14 tiene una abertura que comprende un hueco central de válvula 28 que se proyecta hacia el interior, con un orificio de válvula 30 en la parte inferior del hueco 28. La abertura está sellada mediante una bola de válvula 32 y un manguito termoplástico de paredes delgadas 34, que está comprimido entre la pared vertical del hueco de válvula 28 y la periferia de la bola de válvula 32. Cuando la presión interna de la pila sobrepasa un nivel predeterminado, la bola de válvula 32, o tanto la bola 32 como el manguito 34, son forzados hacia afuera de la abertura, para liberar los gases a presión de la pila 10.
- El recipiente de la pila es a menudo un envase metálico con una parte inferior cerrada integral, aunque también puede usarse en vez de un envase un tubo metálico que está abierto inicialmente en ambos extremos. El envase es generalmente de acero, niquelado al menos sobre el exterior para proteger el exterior del envase de la corrosión. El tipo de chapeado puede variar para proporcionar diversos grados de resistencia a la corrosión, o para proporcionar el aspecto deseado. El tipo de acero dependerá en parte del modo en que está formado el recipiente. Para envases embutidos, el acero puede ser recocido por difusión, de bajo carbono, calmado con aluminio, SAE 1006 o equivalente, con un tamaño de granos de ASTM 9 a 11, y de forma de granos de equiaxiales a ligeramente alargados. Pueden usarse otros aceros, tales como aceros inoxidable, para satisfacer necesidades especiales. Por ejemplo, cuando el envase está en contacto eléctrico con el cátodo, puede usarse un acero inoxidable para conseguir una resistencia mejorada a la corrosión por el cátodo y el electrolito.
- La tapa de la pila es típicamente metálica. Puede usarse acero niquelado, pero a menudo es deseable acero inoxidable, especialmente cuando la tapa está en contacto eléctrico con el cátodo. La complejidad de la forma de la tapa también será un factor en la selección del material. La tapa de la pila puede tener una tapa sencilla, tal como un disco grueso y plano, o puede tener una forma más compleja, tal como la tapa mostrada en la figura 1. Cuando la tapa tiene una forma compleja como la de la figura 1, puede usarse un acero inoxidable de recocido blando de tipo 304, con tamaño de granos de ASTM 8-9, para proporcionar la resistencia a la corrosión deseada y facilidad para el conformado del metal. Las tapas conformadas pueden estar también chapeadas, por ejemplo con níquel.
- La tapa terminal debe tener una buena resistencia a la corrosión por el agua en el entorno ambiental, buena conductividad eléctrica y, cuando sea visible en baterías para el consumidor, un aspecto atractivo. Las tapas terminales están fabricadas a menudo de acero laminado en frío niquelado o acero que se ha niquelado después de conformar las tapas. Cuando los terminales están situados sobre válvulas para la liberación de la presión, las tapas terminales tienen generalmente uno o más orificios para facilitar la purga de la pila.
- La junta está hecha de cualquier material termoplástico adecuado que proporcione las propiedades de sellado deseadas. La selección del material está basada en parte en la composición del electrolito. Los ejemplos de materiales adecuados incluyen polipropileno, poli(sulfuro de fenileno), copolímero de tetrafluoruro-perfluoroalquil vinil éter, poli(tereftalato de butileno), y sus combinaciones. Los materiales para juntas preferidos incluyen polipropileno (por ejemplo, PRO-FAX® 6524 de Basell Polyolefins, Wilmington, DE, EE.UU), poli(tereftalato de butileno) (por ejemplo, CELANEX® PBT, calidad 1600 A, de Ticona-US, Summit, NJ, EE.UU.) y poli(sulfuro de fenileno) (por ejemplo, TECHTRON® PPS de Boedeker Plastics, Inc., Shiner, TX, EE.UU.). Pueden añadirse también pequeñas cantidades de otros polímeros, cargas inorgánicas de refuerzo y/o compuestos orgánicos a la resina de base de la junta.
- La junta puede estar revestida con un sellante para proporcionar el mejor cierre hermético. El terpolímero de etileno propileno dieno (EPDM) es un material sellante adecuado, pero pueden usarse otros materiales adecuados.
- El manguito de válvula está hecho de un material termoplástico que es resistente a un flujo frío a altas temperaturas (por ejemplo, 75°C). El material termoplástico comprende una resina de base tal como etileno-tetrafluoroetileno, poli(tereftalato de butileno), poli(sulfuro de fenileno), polilftalamida, etileno-clorotrifluoroetileno, clorotrifluoroetileno, perfluoroalcoxialcano, perfluoroetileno polipropileno fluorado y poliéter éter cetona. Son preferidos copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(tereftalato de butileno) (PBT) y polilftalamida. La resina puede modificarse añadiendo una carga termoestabilizante para proporcionar un manguito de válvula con las características deseadas de sellado y purga a altas temperaturas. El manguito puede estar moldeado por inyección a partir del material termoplástico. El TEFZEL® HT2004 (resina ETFE con 25 por ciento en peso de una carga de vidrio cortado).
- La bola de válvula puede estar hecha de cualquier material adecuado que sea estable en contacto con los contenidos de la pila, y proporcione las características deseadas de sellado y purga de la pila. Pueden usarse vidrios o metales, tales como acero inoxidable.
- El ánodo comprende una banda de litio metálico, al que a veces se hace referencia como lámina de litio. La composición del litio puede variar, aunque para litio de calidad de baterías la pureza es siempre alta. El litio puede estar aleado con otros metales, tales como aluminio, para proporcionar las prestaciones eléctricas deseadas de la pila. La lámina de litio-aluminio de calidad para baterías, que contiene 0,5% en peso de aluminio, está disponible en Chemetall Foote Corp., Kings Mountain, NC, EE.UU.

El ánodo puede tener un colector de corriente, dentro o sobre la superficie del litio metálico. Como en la pila de la figura 1, puede no ser necesario un colector de corriente distinto, ya que el litio tiene una alta conductividad eléctrica, pero puede estar incluido un colector de corriente, por ejemplo, para mantener la continuidad eléctrica dentro del ánodo durante la descarga, mientras se consume el litio. Cuando el ánodo incluye un colector de corriente, puede estar hecho de cobre debido a su conductividad, pero pueden usarse otros metales conductores mientras que sean estables dentro de la pila.

Una banda metálica delgada sirve a menudo como un conductor eléctrico, o lengüeta, que conecta el ánodo con uno de los terminales de la pila (el envase en el caso de la pila FR6 mostrada en la figura 1). La banda metálica está hecha a menudo de níquel o de acero níquelado, y se fija directamente al litio. Esto puede lograrse incrustando un extremo del conductor dentro de una parte del ánodo, o prensando simplemente un extremo del conductor sobre la superficie de la lámina de litio.

El cátodo está en forma de una banda que comprende un colector de corriente y una mezcla que incluye uno o más materiales electroquímicamente activos, usualmente en forma de partículas. El disulfuro de hierro (FeS_2) es un material activo preferido. En una pila de Li/FeS_2 , el material activo comprende más de 50 por ciento en peso de FeS_2 . El cátodo puede contener también uno o más materiales activos adicionales, dependiendo de las características eléctricas y de descarga de la pila deseadas. El material activo del cátodo adicional puede ser cualquier material activo de cátodo adecuado. Los ejemplos incluyen Bi_2O_3 , C_2F , CF_x , $(\text{CF})_n$, CoS_2 , CuO , CuS , FeS , FeCuS_2 , MnO_2 , $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y S. Más preferiblemente, el material activo para un cátodo de pila de Li/FeS_2 comprende al menos 95 por ciento en peso de FeS_2 , aún más preferiblemente al menos 99 por ciento en peso de FeS_2 , y lo más preferiblemente FeS_2 es el único material activo del cátodo. El FeS_2 de calidad para baterías, con una pureza de al menos 95 en peso, está disponible en American Minerals, Inc., Camden, NJ, EE.UU; Chemical GmbH, Viena, Austria; y Kyanite Mining Corp., Dillwyn, VA, EE.UU.

Además del material activo, la mezcla del cátodo contiene otros materiales. Se usa generalmente un aglutinante para mantener unidos los materiales en forma de partículas, y adherir la mezcla al colector de corriente. Puede añadirse uno o más materiales conductores tales como metal, grafito, y negro de humo en polvo para proporcionar una conductividad eléctrica mejorada a la mezcla. La cantidad de material conductor usado puede depender de factores tales como la conductividad eléctrica del material activo y aglutinante, el grosor de la mezcla sobre el colector de corriente, y el diseño del colector de corriente. Pueden usarse también pequeñas cantidades de diversos aditivos para mejorar la fabricación del cátodo y las prestaciones de la pila. Los siguientes son ejemplos de materiales de la mezcla de material activo para cátodos de pilas de Li/FeS_2 . Grafito: grafito sintético de calidades KS-6 y TIMREX® MX15 de Timcal America, Westlake, OH, EE.UU. Negro de humo: negro de acetileno de calidad C55 de Chevron Phillips Company LP, Houston, TX, EE.UU. Aglutinante: copolímero de etileno/propileno (PEPP) fabricado por Polymont Plastics Corp., (anteriormente Polysar, Inc.), y disponible en Harwick Standard Distribution Corp., Akron, OH, EE.UU; poli(óxido de etileno) no iónico soluble en agua (POE): POLYOX® de Dow Chemical Company, Midland, MI, EE.UU.; y copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) de calidad G1651, de Kraton Polymers, Houston, TX. Aditivos: politetrafluoroetileno (PTFE) micronizado FLUO HT® fabricado por Micro Powders Inc., Tarrytown, NY, EE.UU. (disponible comercialmente en Dar-Tech Inc., Cleveland, OH, EE.UU.), y sílice pirógena de calidad AEROSIL® 200 de Degussa Corporation Pigment Group, Ridgefield, NJ.

El colector de corriente puede estar dispuesto dentro, o incrustarse dentro de la superficie del cátodo, o la mezcla del cátodo puede revestir una o ambas caras de una banda metálica delgada. El aluminio es un material usado comúnmente. El colector de corriente puede prolongarse más allá de la parte del cátodo que contiene la mezcla del cátodo. Esta parte que se prolonga del colector de corriente puede proporcionar una superficie útil para hacer contacto con el conductor eléctrico conectado al terminal positivo. Es deseable mantener un mínimo de volumen de la parte que se prolonga del colector de corriente, para tener lo más posible del volumen interno de pila disponible para los materiales activos y el electrolito.

Un método preferido para fabricar cátodos de FeS_2 es revestir mediante rodillos una suspensión de mezcla de material activo en un disolvente orgánico altamente volátil (por ejemplo, tricloroetileno) sobre ambas caras de una hoja de lámina de aluminio, secar el revestimiento para retirar el disolvente, calandrar la lámina revestida para compactar el revestimiento, cortar la lámina revestida a la anchura deseada, y cortar bandas del material del cátodo cortado a lo ancho a la longitud deseada. Es deseable usar materiales de cátodo con tamaños de partícula pequeños, para reducir al mínimo el riesgo de perforar el separador. Por ejemplo, el FeS_2 se tamiza preferiblemente a través de una criba de 230 mallas ($62 \mu\text{m}$) antes del uso.

El cátodo está conectado eléctricamente al terminal positivo de la pila. Esto puede lograrse con un conductor eléctrico, a menudo en forma de una banda metálica delgada o un resorte, como se muestra en la figura 1. El conductor está hecho a menudo de acero inoxidable níquelado.

El separador es una membrana microporosa delgada que es permeable a los iones y no conductora eléctricamente. Es capaz de contener al menos algo de electrolito dentro de los poros del separador. El separador está dispuesto entre las superficies adyacentes del ánodo y cátodo para aislar eléctricamente los electrodos uno del otro. Partes del separador pueden aislar también otros componentes en contacto eléctrico con los terminales de la pila para impedir

cortocircuitos internos. Los bordes del separador se prolongan a menudo más allá de los bordes de al menos un electrodo para asegurar que el ánodo y el cátodo no hagan contacto eléctrico, incluso si no están perfectamente alineados el uno con el otro. Sin embargo, es deseable reducir al mínimo la cantidad del separador que se prolonga más allá de los electrodos.

- 5 Para proporcionar unas buenas prestaciones de descarga de alta potencia, es deseable que el separador tenga las características (poros con una dimensión menor de al menos 0,005 μm y una dimensión mayor de no más de 5 μm a través, una porosidad en el intervalo de 30 a 70 por ciento, una resistencia específica por superficie desde 2 hasta 15 $\Omega\text{-cm}^2$, y una tortuosidad inferior a 2,5) descritas en la patente de EE.UU. n° 5.290.414, expedida el 1 de marzo de 1994, e incorporada por la presente mediante referencia. Los materiales de separador adecuados deben también ser lo suficientemente fuertes para resistir los procedimientos de fabricación de las pilas, así como la presión que puede ejercerse sobre el separador durante la descarga de la pila sin roturas, grietas, agujeros u otros espacios que se desarrollen, que puedan dar como resultado un cortocircuito interno.

- 10 Para reducir al mínimo el volumen de separador total en la pila, el separador debe ser lo más delgado posible, preferiblemente inferior a 25 μm de grosor, y más preferiblemente no más de 22 μm de grosor, tal como 20 μm o 16 μm . Los separadores tan delgados como 10 μm o menos pueden usarse si tienen propiedades adecuadas. El grosor que se necesita dependerá en parte de la resistencia del material del separador y de la magnitud y situación de las fuerzas que se puedan ejercer sobre el separador donde proporcione un aislamiento eléctrico.

- 15 Varias características además del grosor pueden afectar la resistencia del separador. Una de éstas es la resistencia a la tracción. Es deseable una alta resistencia a la tracción, preferiblemente al menos 800, más preferiblemente al menos 1000 kg de fuerza por centímetro cuadrado (kgf/cm^2). Debido a los procedimientos de fabricación usados típicamente para fabricar separadores microporosos, la resistencia a la tracción es típicamente mayor en la dirección de la máquina (MD) que en la dirección transversal (TD). La resistencia a la tracción mínima que se necesita puede depender en parte del diámetro de la pila. Por ejemplo, para una pila de tipo FR6, la resistencia a la tracción preferida es de al menos 1500 kgf/cm^2 en la dirección de la máquina y al menos de 1200 kgf/cm^2 en la dirección transversal, y para una pila de tipo FR03 la resistencia a la tracción preferida en las direcciones de la máquina y transversal son 1300 y 1000 kgf/cm^2 , respectivamente. Si la resistencia a la tracción es demasiado baja, la fabricación y las fuerzas internas de la pila pueden causar roturas u otros agujeros. En general, cuanto mayor sea la resistencia a la tracción, mejor desde el punto de vista de la resistencia. Sin embargo, si la resistencia a la tracción es demasiado alta, otras propiedades deseables del separador pueden verse afectadas de manera negativa.

- 20 La resistencia a la tracción puede expresarse también en kgf/cm , la cual puede calcularse a partir de la resistencia a la tracción en kgf/cm^2 , multiplicando la última por el grosor del separador en cm. La resistencia a la tracción en kgf/cm también es útil para identificar propiedades deseadas relacionadas con la resistencia del separador. Por lo tanto, es deseable que el separador tenga una resistencia a la tracción de al menos 1,0 kgf/cm , preferiblemente de al menos 1,5 kgf/cm , y más preferiblemente de al menos 1,75 kgf/cm tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal. Para pilas con diámetros superiores a aproximadamente 0,45 pulgadas (11,4 mm), una resistencia a la tracción de al menos 2,0 kgf/cm es lo más preferible.

- 25 Otro indicador de la resistencia del separador es la tensión de ruptura dieléctrica. Preferiblemente, la tensión de ruptura dieléctrica media será de al menos 2000 voltios, más preferiblemente de al menos 2200 voltios. Para pilas cilíndricas con un diámetro superior a aproximadamente 0,45 pulgadas (11,4 mm), la tensión de ruptura dieléctrica media es lo más preferiblemente de al menos 2400 voltios. Si la tensión de ruptura dieléctrica media es demasiado baja, es difícil retirar pilas con fiabilidad con separadores defectuosos o dañados mediante ensayos eléctricos (por ejemplo, retención de una tensión alta aplicada al montaje de electrodos antes de la adición de electrolito) durante la fabricación de la pila. Es deseable que la ruptura dieléctrica sea lo más alta posible sin dejar de lograr otras propiedades deseadas del separador.

- 30 El tamaño de poros eficaz medio es otro de los indicadores más importantes de la resistencia del separador. Aunque poros grandes son deseables para aumentar al máximo el transporte de iones a través del separador, si los poros son muy grandes el separador será propenso a la penetración y a los cortocircuitos entre los electrodos. El tamaño de poros eficaz máximo preferido es desde 0,08 μm hasta 0,40 μm , más preferiblemente no superior a 0,20 μm .

- 35 La superficie específica BET está relacionada también con el tamaño de los poros, así como con el número de poros. En general, las prestaciones de descarga de la pila tienden a ser mejores cuando el separador tiene una superficie específica más alta, pero la resistencia del separador tiende a ser inferior. Es deseable que la superficie específica BET no sea superior a 40 m^2/g , pero también es deseable que sea al menos de 15 m^2/g , más preferiblemente al menos de 25 m^2/g .

- 40 Para unas buenas prestaciones de descarga de la pila a alto régimen y alta potencia, es deseable una baja resistencia específica por superficie. Los separadores más delgados tienden a tener resistencias más bajas, pero el separador debe ser también lo suficientemente fuerte, limitando cuán delgado puede ser el separador. Preferiblemente, la resistencia específica por superficie no es superior a 4,3 $\Omega\text{-cm}^2$, más preferiblemente no superior a 4,0 $\Omega\text{-cm}^2$, y lo más preferiblemente no superior a 3,5 $\Omega\text{-cm}^2$.

Las membranas de separador para uso en baterías de litio están fabricadas a menudo de polipropileno, polietileno o polietileno de peso molecular ultra-alto, siendo preferible el polietileno. El separador puede ser una única capa de membrana microporosa orientada de manera biaxial, o dos o más capas pueden estratificarse conjuntamente para proporcionar la resistencia a la tracción deseada en direcciones ortogonales. Es preferida una única capa para reducir el coste al mínimo. Un separador microporoso de polietileno orientado de manera biaxial de una única capa adecuado, está disponible en Tonen Chemical Corp., disponible en EXXON Mobile Chemical Co., Macedonia, NY, EE.UU. El separador de calidad Setela F20DHI tiene un grosor nominal de 20 μm , y el de calidad Setela 16MMS tiene un grosor nominal de 16 μm .

Las bandas de ánodo, cátodo y separador se combinan conjuntamente en un montaje de electrodos. El montaje de electrodos puede ser un diseño de enrollado en espiral, tal como el que se muestra en la figura 1, hecho enrollando bandas alternas de cátodo, separador, ánodo, y separador alrededor de un mandril, que se extrae del montaje de electrodos cuando el enrollado se ha completado. Al menos una capa de separador y/o al menos una capa de película eléctricamente aislante (por ejemplo, polipropileno) envuelve generalmente la parte exterior del montaje de electrodos. Esto sirve para varios propósitos: ayuda a mantener unido el montaje y puede usarse para ajustar la anchura o diámetro del montaje a la dimensión deseada. El extremo del separador u otra capa de película exterior pueden sujetarse con un trozo de cinta adhesiva o mediante termosellado.

Aparte de enrollarse en espiral, el montaje de electrodos puede formarse plegando conjuntamente las bandas de electrodos y separador. Las bandas pueden alinearse a lo largo de sus longitudes, y plegarse luego en forma de acordeón, o el ánodo y una banda de electrodo pueden extenderse de manera perpendicular al cátodo y otra banda de electrodo, y los electrodos plegarse de manera alterna uno a través del otro (orientados de manera ortogonal), formando en ambos casos una pila de capas de ánodo y cátodo alternos.

El montaje de electrodos se inserta dentro del recipiente contenedor. En el caso de un montaje de electrodos enrollados en espiral, ya sea en un recipiente cilíndrico o prismático, las superficies principales de los electrodos son perpendiculares a la(s) pared(es) del recipiente (en otras palabras, el núcleo central del montaje de electrodos es paralelo a un eje longitudinal de la pila). Los montajes de electrodos plegados se usan típicamente en pilas prismáticas. En el caso de un montaje de electrodos plegados en forma de acordeón, el montaje está orientado de tal modo que las superficies planas de los electrodos en los extremos opuestos de la pila de capas de electrodos son adyacentes a los lados opuestos del recipiente. En estas configuraciones, la mayor parte de la superficie total de las superficies principales del ánodo es adyacente a la mayor parte de la superficie total de las superficies principales del cátodo, a través del separador, y las partes extremas de las superficies principales de los electrodos son adyacentes a la pared lateral del recipiente. De este modo, la expansión del montaje de electrodos, debido a un aumento de los grosores combinados del ánodo y el cátodo, está constreñida por la(s) pared(es) lateral(es) del recipiente.

En la pila de batería de la invención, se usa un electrolito no acuoso, que contiene agua sólo en muy pequeñas cantidades como contaminante (por ejemplo, no más de aproximadamente 500 partes por millón en peso, dependiendo de la sal que se use para el electrolito). Puede usarse cualquier electrolito no acuoso adecuado para uso con litio y material activo del cátodo. El electrolito contiene una o más sales para electrolito disueltas en un disolvente orgánico. Para una pila de Li/FeS_2 , los ejemplos de sales adecuadas incluyen bromuro de litio, perclorato de litio, hexafluorofosfato de litio, hexafluorofosfato de potasio, hexafluoroarseniato de litio, trifluorometanosulfonato de litio y yoduro de litio; y los disolventes orgánicos adecuados incluyen uno o más de los siguientes: carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, formiato de metilo, γ -butirolactona, sulfolano, acetonitrilo, 3,5-dimetilisoxazol, N,N-dimetilformamida y éteres. La combinación de sal/disolvente proporcionará una conductividad electrolítica y eléctrica suficiente para satisfacer los requisitos de descarga de la pila a lo largo del intervalo de temperatura deseado. Los éteres son deseables a menudo debido a su viscosidad generalmente baja, buena capacidad de humectación, buenas prestaciones de descarga a baja temperatura y buenas prestaciones de descarga a alto régimen. Esto es particularmente cierto en pilas de Li/FeS_2 porque los éteres son más estables que con cátodos de MnO_2 , de modo que pueden usarse cantidades mayores de éteres. Los éteres adecuados incluyen, pero no están limitados a, éteres acíclicos tales como 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, di(metoxietil) éter, triglima, tetraglima y dietil éter; y éteres cíclicos tales como 1,3-dioxolano, tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano y 3-metil-2-oxazolidinona.

Pueden ajustarse un ánodo, cátodo, y composiciones y cantidades de electrolito específicos para proporcionar las características deseadas de fabricación, prestaciones y almacenamiento de la pila.

La pila puede cerrarse y sellarse usando cualquier procedimiento adecuado. Tales procedimientos pueden incluir, pero no están limitados a, engaste, reembutición, sellado mediante un anillo o collar metálico "colleting" y sus combinaciones. Por ejemplo, para la pila de la figura 1, se forma un reborde en el envase después de insertar los electrodos y el cono aislante, y la junta y el montaje de la tapa (que incluye la tapa de la pila, el resorte de contacto y el manguito de válvula) se colocan en el extremo abierto del envase. La pila se sostiene por el reborde mientras la junta y el montaje de la tapa se empujan hacia abajo contra el reborde. El diámetro de la parte superior del envase por encima del reborde se reduce con un collar segmentado para sujetar la junta y el montaje de la tapa. Después

de dispensar el electrolito dentro de la pila a través de las aberturas del manguito de válvula y la tapa, se inserta una bola de válvula dentro del manguito para cerrar herméticamente la abertura de la tapa de la pila. Se colocan un dispositivo PTC y una tapa terminal en la pila, sobre la tapa de la pila, y el borde superior del envase se dobla hacia adentro con una matriz de engaste para retener la junta, el montaje de la tapa, dispositivo PTC y tapa terminal, y completar el sellado del extremo abierto del envase mediante la junta.

La descripción anterior es particularmente relevante para pilas cilíndricas de Li/FeS₂, tales como de los tipos FR6 y FR03, como se define en las normas internacionales IEC 60086-1 y IEC 60086-2, publicadas por la International Electrotechnical Commission, Ginebra, Suiza. Sin embargo, la invención puede adaptarse también a otros tamaños y formas de pilas, y a pilas con otros diseños de montaje de electrodos, cubierta, cierre hermético y válvula para la liberación de la presión.

Las características de la invención y sus ventajas se ilustran adicionalmente en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Se fabricaron pilas cilíndricas de Li/FeS₂ de tipo FR6 con montajes de electrodos enrollados en espiral, con diversos volúmenes huecos del montaje de electrodos por centímetro de altura interfacial del montaje de electrodos, a lo largo de un intervalo de aproximadamente 0,373 a aproximadamente 0,455 cm³/cm. Los volúmenes huecos se variaron para ajustar el volumen de los huecos dentro de la mezcla de material activo que revestía el cátodo. Esto se hizo con diversas combinaciones de formulaciones de mezcla, grosor y empaquetamiento. El material de separador usado en todas las pilas fue un material de polipropileno microporoso altamente cristalino, orientado de manera uniaxial, con un grosor nominal de 25 μm.

Ejemplo 2

Se prepararon muestras de las pilas del ejemplo 1 para ensayo. Para cada grupo con un volumen hueco dado por unidad de altura, algunas pilas permanecieron sin descargar y algunas pilas se descargaron al 50% (descargadas a un régimen de 200 mA durante el tiempo que se necesita para retirar 50 por ciento de la capacidad nominal). Las pilas sin descargar y las pilas descargadas al 50% se ensayaron según un ensayo de impacto, y se siguió la temperatura externa de cada una de las pilas, durante el ensayo y durante seis horas después del ensayo.

Para el ensayo de impacto, se coloca una muestra de pila sobre una superficie plana, se coloca una barra de 15,8 mm de diámetro a través del centro de la muestra, y se deja caer una masa de 9,1 kg desde una altura de 61 ± 2,5 cm sobre la muestra. La muestra de pila es impactada estando su eje longitudinal paralelo a la superficie plana y perpendicular al eje longitudinal de la barra de 15,8 mm de diámetro que está situada a través del centro de la pila. Cada muestra se somete solamente a un único impacto.

Ninguna de las pilas sin descargar tuvo una temperatura externa que pasara de 170°C. Se representó el tanto por ciento de pilas descargadas al 50% cuya temperatura externa pasara de 170°C. En la figura 2 se muestra la mejor curva que se ajusta a los puntos representados, en la que el volumen hueco por unidad de altura (en cm³/cm) está en el eje x, y el tanto por ciento de pilas con una temperatura externa por encima de 170°C está en el eje y.

Los resultados del ensayo de impacto muestran que según disminuye el volumen hueco del montaje de electrodos, aumenta el tanto por ciento de pilas con una temperatura externa que pasan de 170°C. De la gráfica de la figura 2, se predeciría que 0% de las pilas con un volumen hueco de aproximadamente 0,45 cm³/cm de altura interfacial tienen una temperatura externa por encima de 170°C, y sobre 60% con un volumen hueco de aproximadamente 0,37 cm³/cm se predeciría que pasaran de 170°C. Las temperaturas externas altas se atribuyeron a daños en el separador que dieron como resultado en cortocircuitos internos que generaron calor.

Un examen posterior de ambas pilas de Li/FeS₂ de tipo FR6 después de diferentes niveles de descarga, reveló que un aumento neto del volumen de electrodos total de la pila FR6, que se hace mayor según transcurre la descarga, provoca que las bandas de electrodos se curven y deformen, y que el núcleo central del montaje de electrodos se colapse, cuando las pilas se descargan al 50%. En comparación, un examen similar de pilas Li/MnO₂ con electrodos enrollados en espiral, mostró un pequeño cambio, si apreciable, en el montaje de electrodos, al 50% de descarga. La diferencia entre los volúmenes de materiales activos y los volúmenes de los productos de la reacción de descarga, proporciona una explicación de la diferencia en los efectos de la descarga en los montajes de electrodos enrollados en espiral para pilas Li/FeS₂ frente a pilas Li/MnO₂.

Ejemplo 3

Se fabricaron cuatro lotes de pilas FR6, cada uno con un separador de un material diferente. En la tabla 1 se proporciona una descripción de los materiales de separador, y en la tabla 2 se resumen propiedades típicas de separadores, determinadas mediante los métodos descritos más adelante. El material de separador usado para el lote A es el mismo que el usado en las pilas del ejemplo 1. Cada pila contenía aproximadamente 1,60 g de electrolito, consistiendo el electrolito en 9,14 por ciento en peso de sal de LiI en una mezcla de disolventes de 1,3 dioxolano, 1,2-dimetoxietano y 3,5-dimetilisoxazol (63,05:27,63:0,18 en peso).

Tabla 1

Lote A	Lote B	Lote C	Lote D
Polipropileno microporoso orientado de manera uniaxial altamente cristalino, de 25 μm de grosor	Polipropileno microporoso orientado de manera uniaxial altamente cristalino, de 20 μm de grosor	Poliétileno microporoso de peso molecular ultra-alto orientado de manera biaxial amorfo, de 20 μm de grosor	Poliétileno microporoso orientado de manera biaxial amorfo, de 20 μm de grosor

Tabla 2

Propiedad (unidades)	Lote A	Lote B	Lote C	Lote D
Porosidad (%)	38	38	42	40
Tamaño de poros eficaz máximo (μm)	0,10	0,06	0,38	0,10
Tensión de ruptura dieléctrica (V)	2700	2200	1600	2625
Resistencia a la tracción, TD (kgf/cm^2)	190	162	844	1336
Resistencia a la tracción, TD (kgf/cm)	0,475	0,324	1,688	2,672
Resistencia a la tracción, MD (kgf/cm^2)	1687	2671	1541	1828
Resistencia a la tracción, MD (kgf/cm)	4,218	5,342	3,082	3,656
Alargamiento de rotura, TD (%)	1000	790	440	320
Alargamiento de rotura, MD (%)	120	54	260	225
Resistencia específica por superficie ($\Omega\text{-cm}^2$)	4,59	2,71	3,06	2,90
Superficie específica BET (m^2/g)	44,0	48,9	16,2	36,4

- 5 Se usó el mismo diseño de pila para todos los lotes A-D. El diseño de pila fue uno con mayores cantidades de materiales activos, una mayor concentración de FeS_2 en la mezcla del cátodo, y una superficie interfacial de electrodos aumentada, así como un cociente de capacidad de entrada total ánodo:cátodo inferior que para las pilas del ejemplo 1 con un cociente entre el volumen hueco del montaje de electrodos y la altura interfacial de aproximadamente 0,452, dando como resultado un aumento de 22 por ciento en la capacidad interfacial de la pila.

Ejemplo 4

- 10 Las pilas de cada lote del ejemplo 3 se descargaron al 50%, y se sometieron luego al ensayo de impacto. El tanto por ciento de pilas que pasaron de 170°C en el ensayo fue de 20% para el lote A, 80% para el lote B y 0% para los lotes C y D.

Aumentando la capacidad interfacial 22 por ciento comparado con pilas del ejemplo 1 con un cociente entre el volumen hueco del montaje de electrodos y la altura interfacial de aproximadamente 0,452, el tanto por ciento de

pilas que pasaron de 170°C en el ensayo de impacto aumentó desde 0% hasta 20%. Las pilas del lote A tuvieron una cantidad reducida de espacio hueco para acomodar un aumento neto de volumen de los productos de la reacción de descarga comparado con el volumen de los materiales activos sin reaccionar, aumentando los efectos negativos de la descarga en el montaje de electrodos de Li/FeS₂ observados en el ejemplo 2.

- 5 El grosor reducido del material de separador en el lote B comparado con el lote A contribuyó a un aumento adicional del tanto por ciento de pilas que pasaron de 170°C en el ensayo de impacto, desde 20% a 80%.

Aunque los grosores de los materiales de separador en los lotes C y D fueron los mismos que el grosor del separador del lote B, no hubo pilas ni en el lote C ni en el lote D que pasaran de 170°C en el ensayo de impacto. Los resultados para los lotes C y D fueron comparables a los de las pilas del ejemplo 1 con un cociente entre el volumen hueco del montaje de electrodos y la altura interfacial de aproximadamente 0,452, aunque el volumen hueco dentro del cátodo y el grosor del material de separador se redujeron ambos en los lotes C y D.

Ejemplo 5

15 Se usaron tres lotes de pilas FR6 para comparar las prestaciones reales de pilas FR6 en ensayos de descarga a un régimen relativamente bajo y a un régimen alto. El primer lote fue el lote D del ejemplo 3. Las características del lote D se resumen en la tabla 3.

20 Las pilas de los lotes E y F se fabricaron conforme a la técnica anterior. Las pilas del lote F fueron como las del ejemplo 1 con un cociente entre el volumen hueco del montaje de electrodos y la altura interfacial de aproximadamente 0,452. Las características de los lotes E y F se muestran en la tabla 3. En el lote E se usó el mismo material de separador que en el lote F, pero en el lote E se modificó la composición de la mezcla del cátodo, y la capacidad interfacial de la pila aumentó 18% comparado con el lote F. El uso de un separador más delgado (20 µm de grosor) en el lote D permitió un aumento de 22% en la capacidad interfacial de la pila comparado con el lote F.

Tabla 3

Característica	Lote D	Lote E	Lote F
Ánodo	Li-Al	Li-Al	Li-Al
Grosor de la lámina de Li (cm)	0,01524	0,01524	0,01524
Anchura de la lámina de Li (cm)	3,899	3,899	3,861
Longitud de la lámina de Li cortada (cm)	31,50	30,48	30,61
Peso de la lámina de Li (g)	0,99	0,97	0,95
Capacidad de entrada de Li/pila (mAh)	3859	3735	3664
Capacidad interfacial del ánodo/pila (mAh)	3600	3485	3470
Cátodo			
Grosor del colector de corriente de Al (cm)	0,00254	0,00254	0,00254
Volumen del colector de corriente (cm ³)	0,3313	0,3199	0,3186
Revestimiento seco (% en peso): FeS ₂	92,00	92,00	92,75
Negro de acetileno	1,40	1,40	2,5
Grafito	4,00 de MX15	4,0 de MX15	2,25 de KS6
Aglutinante	2,00 de SEBS	2,0 de SEBS	2,00 de PEPP
Otros	0,3 de PTFE	0,3 de PTFE	0,05 de PEO
Otros	0,3 de sílice	0,3 de sílice	
Densidad real del revestimiento (g/cm ³)	4,115	4,115	4,116
Grosor del revestimiento (cada lado) (cm)	0,0080	0,0080	0,0072

Característica	Lote D	Lote E	Lote F
Carga del revestimiento (mg/cm ²)	21,26	21,26	16,98
Empaquetamiento del revestimiento (%)	64	64	57
Anchura del revestimiento (cm)	4,077	4,077	4,039
Longitud del cátodo (revestimiento) (cm)	29,85	28,83	28,96
Peso del revestimiento/pila (g)	5,17	5,00	3,97
Capacidad de entrada del cátodo/pila (mAh)	4250	4110	3290
Capacidad interfacial del cátodo/pila (mAh)	4005	3877	3105
Separador (2 piezas/pila)			
Material	PE de 20 µm	PP de 25 µm	PP de 25 µm
Longitud/pieza (cm)	39,5	39	39
Anchura/pieza (cm)	44	44	44
Volumen total (cm ³)	0,431	0,425	0,532
Montaje de electrodos			
Diámetro del mandril de enrollado (cm)	0,4	0,4	0,4
Volumen de sobreenvoltura (cm ³)	0,124	0,124	0,124
Altura interfacial (cm)	3,899	3,899	3,861
Envase	Acero niquelado	Acero niquelado	Acero niquelado
Grosor (cm)	0,0241	0,0241	0,0241
Diámetro exterior (cm)	1,392	1,392	1,379
Diámetro interior (cm)	1,344	1,344	1,331
Pila			
Volumen hueco interno (%)	10	10	12
Capacidad de entrada de ánodo/cátodo	0,95	0,95	1,18
Capacidad interfacial (mAh)	3600	3485	3105
Capacidad del cátodo/volumen interfacial (mAh/cm ³)	724	701	578

Ejemplo 6

Se descargaron pilas de cada uno de los lotes D, E y F, continuamente a 200 mA hasta 1,0 V, y continuamente a 1000 mA hasta 1,0 V. La tabla 4 compara los resultados.

Tabla 4

ensayo	Lote D	Lote E	Lote F
200 mA	3040 mAh	2890 mAh	2417 mAh
1000 mA	2816 mAh	2170 mAh	2170 mAh

Las propiedades del material de separador siguientes se determinan conforme a los métodos correspondientes. A menos que se especifique de otra manera, todas las propiedades descritas son como se determinan a temperatura ambiente (20-25°C).

- 5
- La resistencia a la tracción se determinó usando una máquina universal de ensayos Instron modelo 1123, conforme a ASTM D882-02. Las muestras se cortaron a 0,50 pulgadas (1,27 cm) por 1,75 pulgadas (4,45 cm). La separación inicial de las mordazas fue de 1 pulgada (2,54 cm), y la velocidad de la tensión de alargamiento fue de 2 pulgadas (5,08) por minuto. La resistencia a la tracción se calculó como fuerza aplicada dividida entre la superficie transversal inicial (la anchura de la muestra perpendicular a la fuerza aplicada multiplicado por el grosor de la muestra).
- 10
- Se determinó el diámetro de poros efectivo máximo en imágenes producidas con un aumento de 30.000 veces, usando un microscopio electrónico de barrido, y que cubren una superficie de 4 μm x 3 μm . Para cada muestra de separador, se produjo una imagen de ambas superficies principales. Sobre cada imagen, se midieron los poros más grandes para determinar el diámetro circular más grande que se ajustaría dentro de la pared del poro (el diámetro eficaz máximo de los poros individuales). El diámetro de poros efectivo
- 15
- máximo de la muestra se calculó haciendo la media de los diámetros de poros efectivos máximos de los dos poros más grandes sobre cada cara (es decir, la media de cuatro poros individuales).
- La porosidad se determinó (1) cortando una muestra del separador, (2) pesando la muestra, (3) midiendo la longitud, anchura, y grosor de la muestra, (3) calculando la densidad a partir del peso y las mediciones, (4) dividiendo la densidad calculada entre la densidad teórica de la resina polimérica del separador, proporcionada por el fabricante del separador, (5) multiplicando el dividendo por 100, y (5) restando este valor a 100.
- 20
- La tensión de ruptura dieléctrica se determinó colocando una muestra del separador entre dos polos de acero inoxidable, cada uno de 2 cm de diámetro y con un extremo plano circular, y aplicando una tensión creciente a través de los polos, usando una máquina de ensayos de alta tensión (hipot) Quadtech modelo Sentry 20, y registrando la tensión visualizada (la tensión a la que la corriente forma un arco a través de la muestra).
- 25
- El alargamiento de rotura se determinó usando una máquina universal de ensayos Instron modelo 1123, conforme a ASTM D882-02. Las muestras se cortaron a 0,50 pulgadas (1,27 cm) por 1,75 pulgadas (4,45 cm). La separación inicial de las mordazas fue de 1 pulgada (2,54 cm), y la velocidad de la tensión de alargamiento fue de 2 pulgadas (5,08) por minuto. El alargamiento de rotura se calculó restando la longitud inicial de la muestra a la longitud de rotura de la muestra, dividiendo el resto entre la longitud inicial de la muestra, y multiplicando el dividendo por 100 por ciento.
- 30
- La resistencia específica por superficie (ASR) se determinó para muestras de separador suspendidas en un electrolito, entre dos electrodos de platino, usando un medidor de conductancia-resistencia modelo 34 de Yellow Springs Instrument, Yellow Springs, OH, EE.UU., para realizar medidas de resistencia. La disolución de electrolito usada fue una sal de Lil al 9,14% en peso, en una mezcla de disolventes de 1,3-dioxolano, 1,2-dimetoxietano y 3,5-dimetilisoxazol (63,05:27,63:0,18 en peso). Todos los ensayos de hicieron en una atmósfera de menos de 1 parte por millón de agua y de menos de 100 partes por millón de oxígeno. Se sumergió en la disolución de electrolito un soporte para muestras eléctricamente no conductor, diseñado para sujetar la muestra de separador dejando expuesta una superficie de separador de 1,77 cm^2 , de modo que la parte del soporte para sujetar la muestra estaba colocado a medio camino entre los dos electrodos de platino, a una distancia de 0,259 cm. Se midió la resistencia entre los electrodos. Se retiró el soporte del electrolito, se insertó una muestra de separador en el soporte, y el soporte se hizo bajar lentamente dentro de la disolución del electrolito hasta el mismo nivel fijado, de modo que la muestra estuvo completamente cubierta con electrolito, sin burbujas de gas atrapadas en la muestra. Se midió la resistencia. La ASR se calculó usando la fórmula:
- 35
- 40
- 45

$$ASR = A (R_2 - R_1 + \rho L/A)$$

en la que A es la superficie de la muestra de separador expuesta, R_2 es el valor de resistencia con la película presente, R_1 es el valor de resistencia sin la película, L es el grosor de la muestra de separador y ρ es la conductividad del electrolito usado.

- 50
- Se determinó la superficie específica por el método BET, usando un analizador de adsorción de gas TriStar de Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, EE.UU. Una muestra de 0,1 g a 0,2 g del separador se cortó en trozos inferiores a 1 cm^2 para caber en el soporte de muestras, la muestra se desgasificó con una corriente de nitrógeno, a 70°C durante 1 hora, y se llevó a cabo un análisis de distribución de tamaño de poros, usando nitrógeno como el gas adsorbente, y recogiendo isotermas completas de adsorción/desorción.
- 55

REIVINDICACIONES

- 1.- Una pila de batería electroquímica de litio que comprende una cubierta; una banda de electrodo negativo que comprende litio metálico, una banda de electrodo positivo que comprende una mezcla de material activo en la que el material activo comprende más de 50% en peso de disulfuro de hierro; y un electrolito que comprende al menos una sal disuelta en un electrolito no acuoso dispuesto dentro de la cubierta, en la que la sal del electrolito está disuelta en un disolvente orgánico; y un separador dispuesto entre los electrodos negativo y positivo, caracterizada porque el separador es una membrana microporosa y tiene un grosor inferior a 25 μm , y una resistencia a la tracción de al menos 9,81 N/cm (1,0 kgf/cm) tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal; teniendo la pila un cociente entre la capacidad interfacial del cátodo y el volumen interfacial del montaje de electrodos de al menos 710 mAh/cm³; en la que la capacidad interfacial del cátodo es la contribución total de un electrodo a la capacidad teórica de descarga de la pila, basado en el(los) mecanismo(s) de reacción global de descarga de la pila y la cantidad total de material activo contenido dentro de la parte de la mezcla de material activo adyacente al material activo del electrodo opuesto, y en la que el volumen interfacial del montaje de electrodos es el volumen dentro de la cubierta de la pila definido por la superficie transversal, perpendicular al eje longitudinal de la pila, en la superficie interna de la(s) pared(es) del recipiente y la altura interfacial del montaje de electrodos.
- 2.- La pila definida en la reivindicación 1, en la que el material activo del electrodo comprende al menos 95 por ciento en peso de disulfuro de hierro.
- 3.- La pila definida en la reivindicación 1, en la que el cociente entre la capacidad interfacial del cátodo y el volumen interfacial del montaje de electrodos es de al menos 720 mAh/cm³.
- 4.- La pila definida en la reivindicación 1, en la que:
- la cubierta comprende un recipiente con un extremo cerrado, un extremo abierto inicialmente cerrado mediante una tapa, y una pared lateral que se prolonga entre los extremos cerrado e inicialmente abierto;
 - el electrodo negativo está en forma de al menos una lámina con dos superficies principales que se oponen;
 - el electrodo positivo está en forma de al menos una lámina con dos superficies principales que se oponen; y
 - los electrodos negativo y positivo están dispuestos dentro del recipiente con una parte de al menos una superficie principal de la lámina del electrodo negativo adyacente a una parte de al menos una superficie principal de la lámina del electrodo positivo a través del separador, y al menos algunos segmentos de partes adyacentes de los electrodos negativo y positivo son paralelos a un eje longitudinal de la pila.
- 5.- La pila definida en la reivindicación 4, en la que los electrodos negativo y positivo y el separador forman un montaje de electrodos enrollados en espiral.
- 6.- La pila definida en la reivindicación 5, en la que el recipiente tiene forma cilíndrica, y el montaje de electrodos tiene una superficie exterior radial dispuesta de forma adyacente a una superficie interna de la pared lateral del recipiente.
- 7.- La pila definida en la reivindicación 5, en la que el recipiente tiene forma prismática, y el montaje de electrodos tiene una superficie exterior dispuesta de forma adyacente a una superficie interna de la pared lateral del recipiente.
- 8.- La pila definida en la reivindicación 1, en la que el separador tiene un grosor inferior a 22 μm .
- 9.- La pila definida en la reivindicación 1, en la que la resistencia a la tracción del separador es de al menos 14,7 N/cm (1,5 kgf/cm).
- 10.- La pila definida en la reivindicación 1, en la que el separador tiene una tensión de ruptura dieléctrica de al menos 2000 voltios.
- 11.- La pila definida en la reivindicación 1, en la que el separador tiene un tamaño de poros eficaz máximo desde 0,08 μm hasta 0,40 μm .
- 12.- La pila definida en la reivindicación 11, en la que tamaño de poros eficaz máximo es no superior a 0,20 μm .
- 13.- La pila definida en la reivindicación 1, en la que la membrana microporosa comprende polietileno.

- 14.- La pila definida en la reivindicación 1, que comprende una cubierta; un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito dispuestos dentro de la cubierta; y un separador dispuesto entre los electrodos negativo y positivo; en la que:
- 5 (a) la cubierta comprende un recipiente cilíndrico con un extremo inferior integral cerrado, un extremo superior abierto inicialmente, una pared lateral que se prolonga entre los extremos inferior y superior, y una tapa dispuesta en el extremo superior para cerrar la pila;
- (b) el electrodo negativo está en forma de una banda con dos superficies principales que se oponen, y comprende litio metálico;
- 10 (c) el electrodo positivo está en forma de una banda con dos superficies principales que se oponen y comprende una mezcla de material activo, comprendiendo el material activo más de 50% en peso de disulfuro de hierro;
- (d) el electrolito comprende una o más sales disueltas en un disolvente orgánico no acuoso;
- 15 (e) los electrodos negativo y positivo y el separador forman un montaje de electrodos enrollados en espiral, con una superficie exterior radial dispuesta de manera adyacente a una superficie interna de la pared lateral del recipiente;
- (f) el montaje de electrodos tiene un volumen interfacial;
- (g) el electrodo positivo tiene una capacidad interfacial;
- (h) el cociente entre la capacidad interfacial del electrodo positivo y el volumen interfacial del montaje de electrodos es de al menos 710 mAh/cm^3 ; y
- 20 (i) el separador es una membrana microporosa que comprende polietileno, con una dirección en la dirección de la máquina y una dirección transversal, un grosor medio inferior a $22 \text{ }\mu\text{m}$ y una resistencia a la tracción de al menos $9,81 \text{ N/cm}$ ($1,0 \text{ kgf/cm}$) tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal.
- 15.- La pila definida en la reivindicación 14, en la que el material activo comprende al menos 95% en peso de disulfuro de hierro.
- 25 16.- La pila definida en la reivindicación 14, en la que la resistencia a la tracción del separador es de al menos $117,72 \text{ N/cm}^2$ (1200 kgf/cm^2) tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal.
- 17.- La pila definida en la reivindicación 14, en la que el cociente entre la capacidad interfacial del cátodo y el volumen interfacial del montaje de electrodos es de al menos 720 mAh/cm^3 .
- 30 18.- La pila definida en la reivindicación 15, en la que el separador tiene una tensión de ruptura dieléctrica de al menos 2200 voltios.

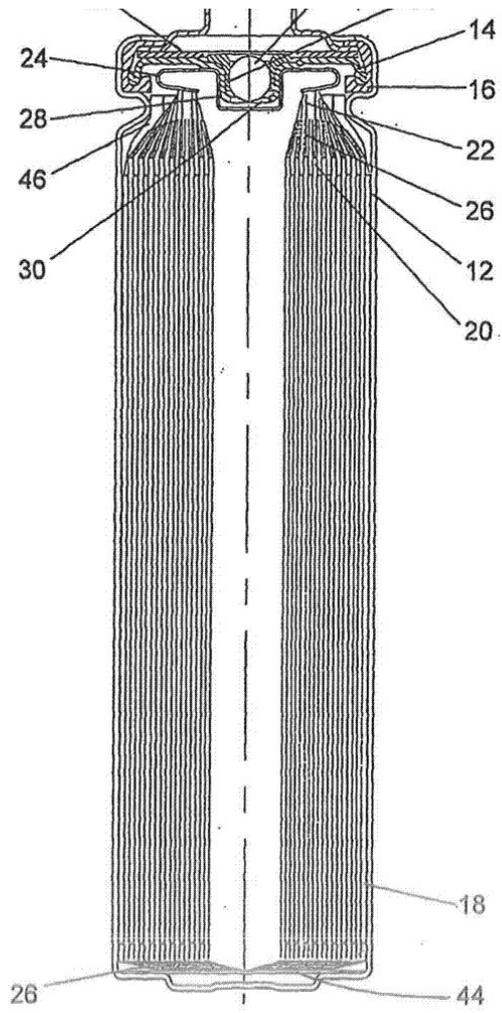


FIGURA 1

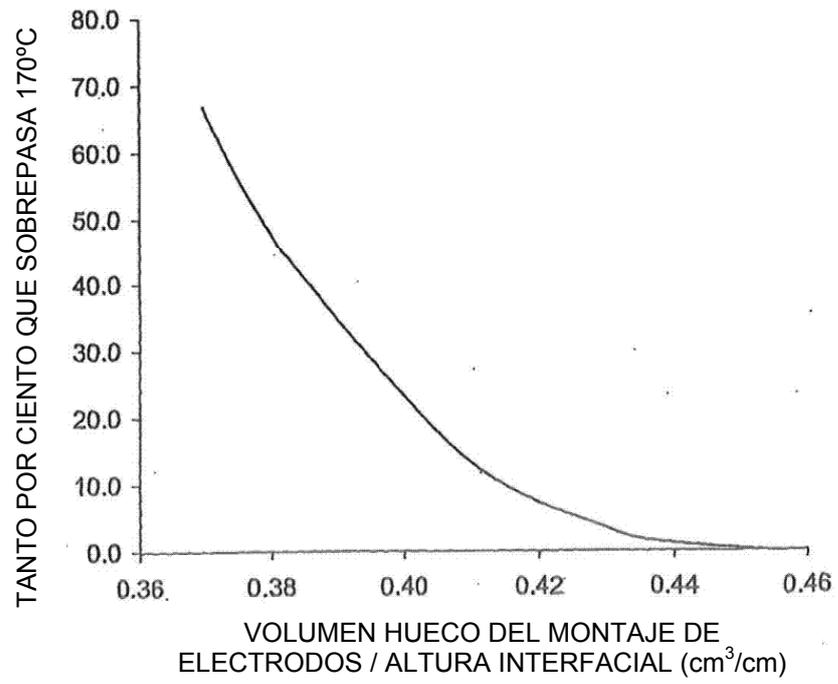


FIGURA 2