

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 333**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 6/16 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2014 PCT/EP2014/051564**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14118138**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2014 E 14702222 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2951877**

54 Título: **Composición electrolítica para células electroquímicas**

30 Prioridad:

04.02.2013 GB 201301921

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

25.01.2018

73 Titular/es:

**LECLANCHÉ S.A. (100.0%)
42 Avenue des Sports
1400 Yverdon-les-Bains, CH**

72 Inventor/es:

**BUQA, HILMI;
PETTINGER, KARL-HEINZ;
HOLZAPFEL, MICHAEL y
BLANC, PIERRE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 651 333 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

Composición electrolítica para células electroquímicas

5 El campo de la invención se refiere a un electrolito de célula electroquímica, a una célula electroquímica que comprende este electrolito de célula electroquímica, a un método para fabricar una célula electroquímica y al uso del electrolito de célula electroquímica y la célula electroquímica como se describe en las reivindicaciones independientes respectivas.

10 **Antecedentes de la invención**

Más allá de la electrónica de consumo, las baterías de iones de litio están creciendo en popularidad para aplicaciones estacionarias como el almacenamiento de energía renovable, la nivelación de superficie, los motores híbridos diésel grandes, aplicaciones militares, vehículos eléctricos híbridos (VEH-s) y aplicaciones aeroespaciales debido a su alta densidad de energía.

15 El electrolito es un componente crítico en las células electroquímicas, ya que permite su funcionamiento mediante la conducción de iones para el equilibrio de cargas en la carga/descarga. El electrolito no es termodinámicamente estable en la superficie del ánodo y el cátodo en el estado cargado de la batería. Una batería de iones de litio solo puede funcionar correctamente ya que hay una interfaz de electrolito sólido (IES) formada en la superficie del ánodo de grafito que permite la conducción del Li⁺ evitando al mismo tiempo que el electrolito difunda a la superficie del ánodo. En la superficie del cátodo también hay una IES formada, que, sin embargo, no se ha investigado tan bien.

20 Puede usarse titanato de litio (LTO, Li₄Ti₅O₁₂) como un material de ánodo alternativo en lugar del grafito. Permite obtener baterías de litio muy seguras que no va a incendiarse ni explotar en caso de un problema térmico o un cortocircuito. Las células de titanato de litio también muestran un tiempo de vida de calendario y de ciclos alto. Esto se debe a varias razones. Una de estas razones es que solo se forma una IES muy delgada o incluso ninguna en absoluto. El electrolito se considera generalmente estable al potencial de trabajo de un ánodo de titanato de litio, pero esto es cuestionable con respecto a los resultados que se describen a continuación.

25 Las baterías de litio muestran un desprendimiento de gas significativo durante el primer ciclo (el denominado ciclo de formación). Este desprendimiento de gas se debe a la formación de IES en el ánodo de grafito. Una vez formada la IES no se desprenderá gas durante los ciclos adicionales. Esto es debido al hecho de que la reducción potencial de trazas de electrolito en la superficie de grafito crea generalmente productos sólidos o líquidos que se disuelven en el electrolito o se depositan en/sobre la IES. Pero no hay desprendimiento de gases que puedan acumularse.

30 La situación es diferente en células que contienen un ánodo de titanato de litio. En este caso se produce una reacción muy ligera en los ciclos continuos en el curso de los cuales se desprenden los productos gaseosos, estos son solo ligeramente solubles en el electrolito y, por tanto, se acumulan. Estos gases son en su mayoría hidrógeno, CO, C_xH_y, CO₂. Pueden formar una presión interna en una célula con un una carcasa dura o hinchamiento en el caso de una célula de bolsa. Ambos fenómenos son indeseables y pueden conducir a problemas de seguridad y a una estabilidad de ciclos limitada, respectivamente. El problema del desprendimiento de gas aumenta con el tamaño y la capacidad de la célula.

35 El mecanismo exacto para el desprendimiento de estos gases no se conoce exactamente, pero se cree que los disolventes de electrolito se reducen por los iones Ti³⁺ en la superficie del titanato de litio en un mecanismo catalítico. Esto está respaldado por el hecho de que la formación de gas aumenta cuando el titanato está completamente cargado y también para temperaturas más altas (difusión más fácil del disolvente, reacción más rápida) (Y. Qin, Z. Chen, I. Belharouak y K. Amina (PI): "*Mechanism of LTO Gassing and potential solutions*", Argonne National Laboratory, póster de la 2011 DOE Annual Peer Review Meeting). En el curso de esta reducción se separaron átomos de hidrógeno y se produce hidrógeno gaseoso. Normalmente, todos los electrolitos contienen carbonato de etileno. Puede esperarse que la molécula de carbonato de etileno también produzca CO₂, CO y etileno como productos de reacción gaseosos, que se encuentran eficazmente en la mezcla de gas desprendido. El carbonato de dimetilo, siguiendo este mecanismo, podría desprenderse como CO, CO₂ y metano tras la reducción catalítica en la superficie de titanato de litio. Siguiendo el mecanismo de reacción propuesto (Y. Qin, Z. Chen, I. Belharouak y K. Amina (PI): "*Mechanism of LTO Gassing and potential solutions*", Argonne National Laboratory, póster de la 2011 DOE Annual Peer Review Meeting) no queda claro si el carbonato de dimetilo podría generar hidrógeno.

40 También se ha demostrado que la cantidad de gas desprendido depende del componente de sal del electrolito. Por ejemplo, mediante el uso de LiBF₄, se desprende menos gas en comparación con LiPF₆. Sin embargo, la razón de este fenómeno no está clara (Y. Qin, Z. Chen y K. Amine: "*Functionalized Surface Modification agents to Suppress Gassing Issue of Li₄Ti₅O₁₂-based Lithium-Ion Chemistry*", Argonne National Laboratory, FY 2011 Annual Progress Report, 321-324).

65 Se conocen diferentes enfoques en el estado de la técnica para reducir la formación de gas de baterías de litio a

base de titanato de litio:

1.) Un enfoque es el uso de un ciclo de formación con un potencial más alto. Mediante el uso de este método, el potencial del ánodo de titanato de litio se empuja por debajo de 1,0 V y se fuerza la formación de una IES en la superficie de titanato. Durante los ciclos continuos, por tanto, el contacto directo entre el disolvente de electrolito y la superficie de titanato se reduce.

2.) Un enfoque adicional implica el uso de aditivos en el electrolito que forman una IES, como carbonato de vinileno (VC), propanosulfona (PS). Por tanto, se forma una IES y el contacto directo entre el disolvente de electrolito y la superficie de titanato se reduce.

3.) Otro enfoque más sería la modificación de la superficie de LTO mediante la adición de aditivos funcionales que reaccionan directamente con el LTO.

Un ejemplo de estos enfoques es la patente US 7875395 B2. Este documento desvela la reducción de gases en una célula electroquímica mediante el uso de carbonato de vinileno como aditivo de electrolito con posible adición de 1,3-propano sulfona en el momento de carga/descarga inicial. También se desvela el uso de carbonatos cíclicos distintos del carbonato de vinileno, así como carbonatos lineales.

Zhang et al. ("*Develop Electrolyte Additives (ANL)*", Argonne National Laboratory, *FY 2011 Annual Progress Report*, 359-363) también usan aditivos de electrolito como un método eficiente para mejorar el funcionamiento y las propiedades de seguridad de la célula, sin cambiar significativamente la composición del electrolito. Sin embargo, están a favor de los aditivos que promueven la formación de una IES.

Qin et al. ("*Functionalized Surface Modification agents to Suppress Gassing Issue of Li4Ti5O12-based Lithium-Ion Chemistry*", véase anteriormente) propusieron la modificación de la superficie de LTO mediante un aditivo de clorosilano, conduciendo a una reducción significativa del gas.

Todos estos enfoques, sin embargo, padecen efectos secundarios: Con respecto al primero y al segundo enfoque, una IES gruesa aumenta la resistencia óhmica en la célula y disminuye la eficiencia de ciclos. Y con respecto al segunda y al tercer enfoque, la propano sulfona es cancerígena y la modificación de la superficie de LTO puede conducir a una mayor resistencia óhmica y a una menor estabilidad de ciclos.

Inagaki et al. (documento JP 4159954B2, misma familia que el documento US 2005/0064282 A1 y el documento US 7.910.247 B2) desvelan un electrodo negativo que comprende un colector de corriente de electrodo y una capa de electrodo negativo en uno o ambos lados del colector. La capa de electrodo a su vez contiene un material de electrodo activo (por ejemplo, LTO) y un conductor electrónico. El conductor electrónico incluye un material carbonoso con un espaciado d específico y un tamaño de cristalita específico. El material de electrodo activo tiene un potencial de trabajo de electrodo que es al menos 1 V más noble que un potencial de electrodo de litio. Esta composición específica conduce a un menor desprendimiento de gas, incluso si no se forma una película protectora. Sin embargo, el "menos desprendimiento de gas" se basa en el uso del material carbonoso en el conductor electrónico. El material de electrodo activo, por ejemplo, LTO, aún originaría desprendimiento de gas.

El documento JP 4284232 B2 se ocupa de una batería secundaria con características de ciclo de alta temperatura que está equipada con un material de camisa exterior. Entre otros, un electrodo negativo se aloja en el material de camisa exterior con un material activo negativo que tiene un potencial 1,0 V más noble que el potencial de electrodo de litio y con un conductor de electrodo negativo usando un óxido de titanio no estequiométrico. Hay un separador entre el electrodo negativo y el positivo. El óxido de titanio en esta célula, sin embargo, da origen al supuesto de que el desprendimiento de gas se producirá en una célula de acuerdo con esta divulgación.

El documento US 2005/0221170 A1 (otros miembros de la familia son el documento JP 4667071 B2 y el documento KR 102006044479 A) desvela una batería secundaria en la que el electrodo negativo contiene un agente conductor y un material de electrodo negativo activo que comprende óxido de litio titanio. El agente conductor comprende fibra de carbono crecida con vapor grafitado con una constante de red específica. Este montaje evita la degradación de la batería secundaria. No debería haber ninguna película de superficie formada sobre la fibra de carbono crecida con vapor grafitado o sobre el óxido de titanio. Sin embargo, como se usa óxido de titanio en esta célula es muy probable que pueda observarse desprendimiento de gas.

El uso de éteres cíclicos, tales como dioxolano o tetrahidrofurano, como disolvente para soluciones electrolíticas se conoce ampliamente a partir de la técnica anterior, como se describe por ejemplo en el documento US 2008/318123 A1 o el documento US 4 489 145 A.

Objeto de la invención

El problema que se ha de resolver por la presente invención es la provisión de un electrolito de célula electroquímica que reduzca el desprendimiento de gas en una célula electroquímica y que permita un funcionamiento seguro de la

célula con una alta estabilidad y eficiencia de ciclos.

Este problema se resuelve mediante las características contenidas en las reivindicaciones independientes de la patente, describiéndose realizaciones ventajosas mediante las características contenidas en las reivindicaciones dependientes de la patente.

Descripción de la invención

Se proporciona un electrolito de célula electroquímica que comprende una sal de electrolito, un disolvente de electrolito y un aditivo de electrolito en el que el disolvente de electrolito se selecciona entre éteres cíclicos y comprende adicionalmente carbonatos lineales.

El electrolito de célula electroquímica es para su uso en una célula electroquímica. Una célula electroquímica (o batería) en el sentido de la presente divulgación puede ser una célula primaria o una célula secundaria (es decir, un acumulador).

Los éteres cíclicos pueden ser seleccionados entre el grupo que comprende tetrahidrofurano (THF) y 2-metil tetrahidrofurano (2-Me-THF).

También se pretende que el disolvente de electrolito pueda comprender adicionalmente carbonatos lineales.

Los carbonatos lineales pueden seleccionarse entre el grupo que comprende carbonatos de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC) y carbonato de etil metilo (EMC).

La sal de electrolito puede seleccionarse entre el grupo que comprende perclorato de litio (LiClO₄), hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), tetrafluoroborato de litio (LiBF₄), hexafluoroarseniato de litio (LiAsF₆), hexafluoroantimoniato de litio (LiSbF₆), trifluorometanosulfonato de litio (LiCF₃SO₃), bis[(trifluorometil)sulfonil]imida de litio (LN(CF₃SO₂)₂), bis[(pentafluoroetil)sulfonil]imida de litio (LiN(C₂F₅SO₂)₂), bisoxalatoborato de litio (LiBOB), difluorooxalatoborato de litio (LiDFOB), trifluoro tris(pentafluoroetil)fosfato de litio (LiFAP) y tetrafenilborato de litio (Li(C₆H₅)₄B).

Sorprendentemente, un electrolito de célula electroquímica de acuerdo con la presente invención reduce el desprendimiento de gas en una célula electroquímica. La reducción del desprendimiento de gas significa que se desprenden menos gases, que son principalmente hidrógeno, CO, C_xH_y o CO₂, dentro de la célula electroquímica. Normalmente, todos los electrolitos utilizados en la actualidad contienen carbonato de etileno. Un electrolito de célula electroquímica de acuerdo con la presente invención, sin embargo, comprende un disolvente de electrolito seleccionado entre éteres cíclicos. El disolvente de electrolito, por tanto, no tiene carbonatos orgánicos tales como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de vinileno (VC). El disolvente de electrolito puede comprender adicionalmente carbonatos lineales, tales como carbonatos de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC) o carbonato de etil metilo (EMC) como se ha indicado anteriormente.

Fue completamente inesperado que un disolvente de electrolito sin carbonatos orgánicos redujera el desprendimiento de gas en la célula electroquímica. Específicamente, si se usa γ -butirolactona (GBL), el desprendimiento de gas se reduce drásticamente. En el caso del electrolito de GBL, no puede usarse LiPF₆ como sal de electrolito, ya que se forma una IES muy gruesa que aumenta mucho la resistencia interna y, por tanto, dificulta que la batería funcione correctamente. Se usa LiBF₄ como sal de electrolito en su lugar. La razón de la reducción masiva de la formación de gas no se conoce. Se puede especular, sin embargo, que podría ser responsable la distribución de carga en la molécula: todos los átomos de hidrógeno en el carbonato de etileno están unidos a átomos de C que llevan O y llevan, por tanto, una carga parcial considerablemente negativa. En la GBL, solo el hidrógeno en el átomo de C γ lleva una carga positiva comparable. Los otros átomos de hidrógeno no están unidos a átomos de C que estén directamente unidos a oxígeno y, por tanto, llevan una carga parcial menos positiva. Como consecuencia, podría pensarse que el mecanismo de reacción propuesto como se ha descrito anteriormente para un material de ánodo, tal como LTO, funciona mucho menos bien en este caso ya que un átomo de H reaccionaría menos bien con Ti³⁺. De este modo, se vería influenciada la reducción catalítica que emplea iones Ti³⁺ de la superficie del LTO.

La formación reducida de gas en las células electroquímicas es ventajosa porque puede conducir a la disminución del hinchamiento de las células, el aumento de la eficiencia de enfriamiento, el aumento de la seguridad de las células (el gas puede contener una gran proporción de hidrógeno, que puede crear un riesgo de seguridad cuando se libera) y una mayor vida de ciclos de las células. Por tanto, se potencian el funcionamiento y la seguridad de la célula electroquímica. El menor hinchamiento de la célula debido al desprendimiento de gas da como resultado menos cambios en el espesor de la célula. Como consecuencia, una célula de este tipo necesita menos espacio en una carcasa o módulo de batería y el enfriamiento de la célula dentro de la carcasa o el módulo de batería será más fácil.

El aditivo de electrolito puede representar hasta el 5 % del electrolito de célula electroquímica.

El aditivo de electrolito puede seleccionarse entre el grupo que comprende carbonato de vinileno, carbonato de vinil etileno, propano sultona, heterociclos que contienen N y compuestos aromáticos aminados.

5 El uso de aditivos de electrolito tales como carbonato de vinileno, carbonato de vinil etileno o propano sultona puede conducir a una formación de IES y, de este modo, a una reducción adicional de la formación de gas.

10 Los heterociclos que contienen N pueden seleccionarse entre el grupo que comprende pirrol, 2-metil-1-pirrolina, 1-metilpirrolina, 1-vinil-2-pirrolidinona, piridina, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, dimetilpiridina-amina (DMPA), complejo de borano-piridina y mezclas de los mismos. Los heterociclos que contienen N pueden conducir a una reducción adicional de la formación de gas.

15 Los compuestos aromáticos aminados pueden seleccionarse del grupo que comprende anilina, toluidina, difenilamina, naftilamina, alquilanilinas y dialquilanilinas. Los compuestos aromáticos aminados también pueden conducir a una reducción adicional de formación de gases.

20 Un experto en la materia es consciente de las concentraciones que son adecuados para la sal de electrolito, el disolvente de electrolito y el aditivo de electrolito como parte del electrolito de la célula electroquímica. El experto en la materia también conoce las relaciones adecuadas para las mezclas de los disolventes de electrolito. Un ejemplo de un disolvente de electrolito con una sal de electrolito y un aditivo de electrolito es la γ -butirolactona (GBL) con LiBF_4 1 M y carbonato de vinileno al 1 %.

25 El electrolito de célula electroquímica de la presente divulgación puede usarse con cualquier tipo de célula electroquímica y un experto en la materia puede adaptar las propiedades del electrolito de célula electroquímica a diferentes aplicaciones, es decir, al tamaño y al material de las células electroquímicas utilizadas.

También se proporciona una célula electroquímica que comprende el electrolito de célula electroquímica como se ha desvelado anteriormente, un ánodo, un cátodo y un separador.

30 El ánodo puede ser de un material que comprenda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Li_xTiO_2 , TiO_2 , $\text{TiO}_2(\text{OH})_x$ y mezclas de los mismos.

De este modo, la célula electroquímica puede ser una célula electroquímica a base de titanato de litio.

35 El material de ánodo puede estar recubierto adicionalmente con carbono.

El material de ánodo también puede ser una mezcla del material de ánodo, como se ha desvelado anteriormente y material carbonoso, y el material carbonoso puede seleccionarse entre el grupo que comprende grafito, carbono duro, carbono amorfo, material de núcleo-corteza que contiene carbono y material que contiene silicio.

40 El ánodo de la célula electroquímica puede moldearse a partir de una suspensión que contiene disolvente orgánico o agua como disolvente.

45 El cátodo puede ser de un material que comprende LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-xy}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , $\text{LiM}_2\text{-xMn}_4\text{-YO}_4$, LiMPO_4 , en el que M comprende Fe, Mn, Co o Ni, LiAyMxPO_4 , en el que A comprende B, P, Si, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo o W y mezclas de los mismos.

El material de cátodo puede estar recubierto adicionalmente con carbono, óxidos o fosfatos.

50 El cátodo de la célula electroquímica puede moldearse a partir de una suspensión que contiene disolvente orgánico o agua como disolvente.

55 El separador puede comprender partículas de cerámica y/o de vidrio, tales como de fosfato de litio aluminio titanio cerámico. La ventaja es que se evitan los cortocircuitos suaves en la célula o se deslocalizan en las partículas individuales (de cerámica y/o vidrio).

La invención, sin embargo, no se limita a los materiales anteriores y puede usarse cualquier material de electrodo o separador conocido con la presente divulgación.

60 Se proporciona un método para la fabricación de una célula electroquímica, en el que el método comprende las siguientes etapas:

- proporcionar al menos un ánodo, al menos un cátodo y al menos un separador entre el al menos un ánodo y el al menos un cátodo; y
 - cargar un electrolito de célula electroquímica entre el ánodo y el cátodo, en el que el electrolito de célula electroquímica comprende una sal de electrolito, un disolvente de electrolito y un aditivo de electrolito en el que el disolvente de electrolito se selecciona entre éteres cíclicos y comprende adicionalmente carbonatos lineales.
- 65

Ha de entenderse que la célula electroquímica se rellena de manera que el electrolito de célula electroquímica esté en contacto con el ánodo y el cátodo.

Puede emplearse cualquier electrolito de célula electroquímica como se ha desvelado anteriormente.

5 Las etapas de proporcionar el al menos un ánodo, el al menos un cátodo y el al menos un separador pueden comprender la laminación del al menos un ánodo, el al menos un cátodo y el al menos un separador entre sí.

10 También se proporciona un uso de un electrolito de célula electroquímica como se ha desvelado anteriormente en una célula electroquímica que comprende un ánodo, en el que el material de ánodo se selecciona entre el grupo que comprende $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Li_xTiO_2 , TiO_2 , $\text{TiO}_2(\text{OH})_x$ y mezclas de los mismos.

15 También se proporciona un uso de una célula electroquímica como se ha desvelado anteriormente en la electrónica de consumo, en aplicaciones estacionarias como el almacenamiento de energía renovable, la nivelación de superficie, los motores híbridos diésel grandes, aplicaciones militares, vehículos eléctricos híbridos (VEH-s) y aplicaciones aeroespaciales. Ha de entenderse que la presente divulgación también comprende cualquier otra aplicación adecuada. Las aplicaciones pueden depender del tamaño y la densidad de energía de la célula electroquímica. La presente divulgación comprende células electroquímicas de pequeña y gran escala.

20 La electrónica de consumo en el sentido de la presente divulgación comprende, pero sin limitación, equipos electrónicos destinados al uso diario, por ejemplo, en entretenimiento, comunicaciones y productividad de la oficina. Los equipos electrónicos comprenden, pero sin limitación, ordenadores personales, teléfonos, reproductores de MP3, equipos de audio, televisores, calculadoras, electrónica del automóvil con GPS, cámaras digitales y reproductores y grabadores que usan medios de vídeo tales como DVD, VCR o videocámaras.

25 La invención se describirá ahora basándose en las realizaciones y las figuras. Se entenderá que las realizaciones y los aspectos de la invención que se describen en el presente documento son solamente ejemplos y no limitan el alcance protector de las reivindicaciones en modo alguno. La invención se define por las reivindicaciones y sus equivalentes. Se entenderá que las características de un aspecto o realización de la invención pueden combinarse con una característica de un aspecto o aspectos y/o realizaciones diferentes de la invención.

Sumario de la figura

35 Fig. 1 Comparación de formación de gas entre tres células electroquímicas con diferentes electrolitos de célula electroquímica.

Ejemplos

Ejemplo 1: Fabricación de células electroquímicas

40 Se ejemplifica la fabricación de células electroquímicas para su uso con un electrolito de célula electroquímica de acuerdo con la invención. Sirven como ejemplo células de bolsa de 16 Ah con un ánodo de titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) y un cátodo de NCA (óxido de litio níquel cobalto aluminio $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$).

45 Las células se hacen a partir de bicélulas laminadas, que contiene un ánodo y un cátodo a cada lado del ánodo, laminadas juntas mediante un separador cerámico. El separador está hecho de una lámina de polímero poroso que contiene una alta cantidad de fosfato de litio aluminio titanio cerámico.

Los electrodos se hacen de la siguiente manera:

50 1) ánodo: una suspensión que contiene material activo, aditivo conductor, aglomerante y un disolvente se vierte sobre una lámina de cobre o aluminio. Después la lámina se seca. La misma acción se repite en el otro lado de la lámina de cobre o aluminio. Después la lámina se lamina. El disolvente puede ser agua o acetona.
 55 2) cátodo: una suspensión que contiene material activo, aditivo conductor, aglomerante y un disolvente se vierte sobre una lámina de aluminio. Después la lámina se seca y se lamina. El disolvente puede ser agua o acetona.

Las bicélulas se hacen de la siguiente manera: se lamina papel metalizado separador en ambos lados del ánodo y después se laminan papeles metalizados de cátodo en ambos lados del montaje de ánodo/separador.

60 Después, las bicélulas se apilan, se sueldan pestañas de Al y Cu en los papeles metalizados colectores de corriente, las pilas se ponen en bolsas, se rellenan de electrolito y se sellan. Después, las células selladas se templan, se someten a un ciclo de formación, se envejecen y se evacúan. Se usan diferentes electrolitos.

Ejemplo 2: Medición de la formación de gas

(Ejemplo de referencia)

5 Se han empleado células electroquímicas fabricadas como se ha descrito anteriormente para experimentos de formación de gas. Los experimentos de formación de gas se realizan como se indica a continuación:

10 Se midió el volumen de la célula nueva. Después, las células se pusieron en un horno a 50 °C y se mantuvieron a 2,7 V, es decir, en el estado de carga completa. Esto es para forzar la formación de gas de titanato. Se sabe que la formación de gas de titanato es más pesada en el estado cargado y a temperaturas elevadas. A intervalos regulares la célula se quita del horno y el volumen de la célula se mide de nuevo. La diferencia de volumen se registra en los gráficos (véase a continuación).

15 La figura 1 muestra la aplicación de ejemplo de la medición de la formación de gas:

Se comparan tres células. Todas las células se han producido de la misma manera, excepto por el relleno de electrolito. Una célula usa EC/PC (1:3) y LiPF₆ 1 M; la segunda célula usa EC/PC (1:3), LiPF₆ 1 M y VC al 2 %; y la tercera célula usa γ -butirolactona (GBL), LiBF₄ 1 M y VC al 1 % como electrolito de célula electroquímica.

20 Se puede observar que la formación de gas de la célula electroquímica se reduce drásticamente si el electrolito se cambia de EC/PC/LiPF₆ 1 M a GBL/LiBF₄/VC al 1 %. El efecto del VC por sí solo es insignificante como muestra una comparación entre EC/PC/LiPF₆ 1 M y EC/PC/LiPF₆ 1 M/VC al 2 %. No puede usarse GBL/LiPF₆ ya que GBL/LiPF₆ forma una IES muy gruesa en el ánodo y, por tanto, las células no funcionarían correctamente. La comparación directa entre EC/PC/LiPF₆ 1 M y GBL/LiBF₄, por tanto, no puede hacerse.

25

REIVINDICACIONES

1. Un electrolito de célula electroquímica que comprende una sal de electrolito, un disolvente de electrolito y un aditivo de electrolito en donde el disolvente de electrolito se selecciona entre éteres cíclicos y comprende adicionalmente carbonatos lineales.
2. El electrolito de célula electroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los éteres cíclicos se seleccionan entre el grupo que comprende tetrahidrofurano (THF) y 2-metil-tetrahidrofurano (2-Me-THF).
3. El electrolito de célula electroquímica de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que los carbonatos lineales se seleccionan entre el grupo que comprende carbonatos de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC) y carbonato de etil metilo (EMC).
4. El electrolito de célula electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal de electrolito se selecciona entre el grupo que comprende perclorato de litio (LiClO_4), hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), tetrafluoroborato de litio (LiBF_4), hexafluoroarseniato de litio (LiAsF_6), hexafluoroantimoniato de litio (LiSbF_6), trifluorometanosulfonato de litio (LiCF_3SO_3), bis[(trifluorometil)sulfonil]imida de litio ($\text{LN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), bis[(pentafluoroetil)sulfonil]imida de litio ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$), bisoxalatoborato de litio (LiBOB), difluorooxalatoborato de litio (LiFOB), trifluoro tris(pentafluoroetil)fosfato de litio (LiFAP) y tetrafenilborato de litio ($\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$).
5. El electrolito de célula electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo de electrolito representa hasta el 5 % del electrolito de célula electroquímica.
6. El electrolito de célula electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo de electrolito se selecciona entre el grupo que comprende carbonato de vinileno, carbonato de vinil etileno, propano sulfona, heterociclos que contienen N y compuestos aromáticos aminados.
7. El electrolito de célula electroquímica de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los heterociclos que contienen N se seleccionan entre el grupo que comprende pirrol, 2-metil-1-pirrolina, 1-metilpirrolina, 1-vinil-2-pirrolidinona, piridina, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, dimetil-piridinamina (DMPA), complejo de boran-piridina y mezclas de los mismos.
8. El electrolito de célula electroquímica de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los compuestos aromáticos aminados se seleccionan entre el grupo que comprende anilina, toluidina, difenilamina, naftilamina, alquilanilinas y dialquilanilinas.
9. Una célula electroquímica que comprende el electrolito de célula electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, un ánodo, un cátodo y un separador.
10. La célula electroquímica de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el ánodo es de un material que comprende $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Li_xTiO_2 , TiO_2 , $\text{TiO}_2(\text{OH})_x$ y mezclas de los mismos.
11. La célula electroquímica de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el material del ánodo está recubierto adicionalmente de carbono.
12. La célula electroquímica de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, en la que el material del ánodo es una mezcla del material del ánodo de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11 y material carbonoso, en donde el material carbonoso se selecciona entre el grupo que comprende grafito, carbono duro, carbono amorfo, material de núcleo-corteza que contiene carbono y material que contiene silicio.
13. La célula electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en la que el cátodo es de un material que comprende LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , $\text{LiM}_{2-x}\text{Mn}_{4-y}\text{O}_4$, LiMPO_4 , en donde M comprende Fe, Mn, Co o Ni, $\text{LiA}_y\text{M}_x\text{PO}_4$, en donde A comprende B, P, Si, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo o W, y mezclas de los mismos.
14. La célula electroquímica de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el material del cátodo está recubierto adicionalmente de carbono, óxidos o fosfatos.
15. La célula electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en la que el separador comprende partículas de cerámica y/o vidrio, tales como fosfato de litio aluminio titanio cerámico.
16. Un método para fabricar una célula electroquímica, comprendiendo el método las siguientes etapas:
- proporcionar al menos un ánodo, al menos un cátodo y al menos un separador entre el al menos un ánodo y el al menos un cátodo; y
 - cargar un electrolito de célula electroquímica entre el ánodo y el cátodo, en donde el electrolito de célula

electroquímica comprende una sal de electrolito, un disolvente de electrolito y un aditivo de electrolito en donde el disolvente de electrolito se selecciona entre éteres cíclicos y comprende adicionalmente carbonatos lineales.

5 17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el electrolito de célula electroquímica es un electrolito de célula electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.

18. El método de acuerdo con las reivindicaciones 16 o 17, en el que las etapas de proporcionar el al menos un ánodo, el al menos un cátodo y el al menos un separador comprenden laminar entre sí el al menos un ánodo, el al menos un cátodo y el al menos un separador.

10 19. Un uso de un electrolito de célula electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en una célula electroquímica que comprende un ánodo, en donde el material del ánodo se selecciona entre el grupo que comprende $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Li_xTiO_2 , TiO_2 , $\text{TiO}_2(\text{OH})_x$ y mezclas de los mismos.

15 20. Un uso de una célula electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15 en electrónica de consumo, aplicaciones estacionarias tales como almacenamiento de energía renovable, nivelación de superficie, grandes motores diésel híbridos, aplicaciones militares, vehículos eléctricos híbridos (VEH) y aplicaciones aeroespaciales.

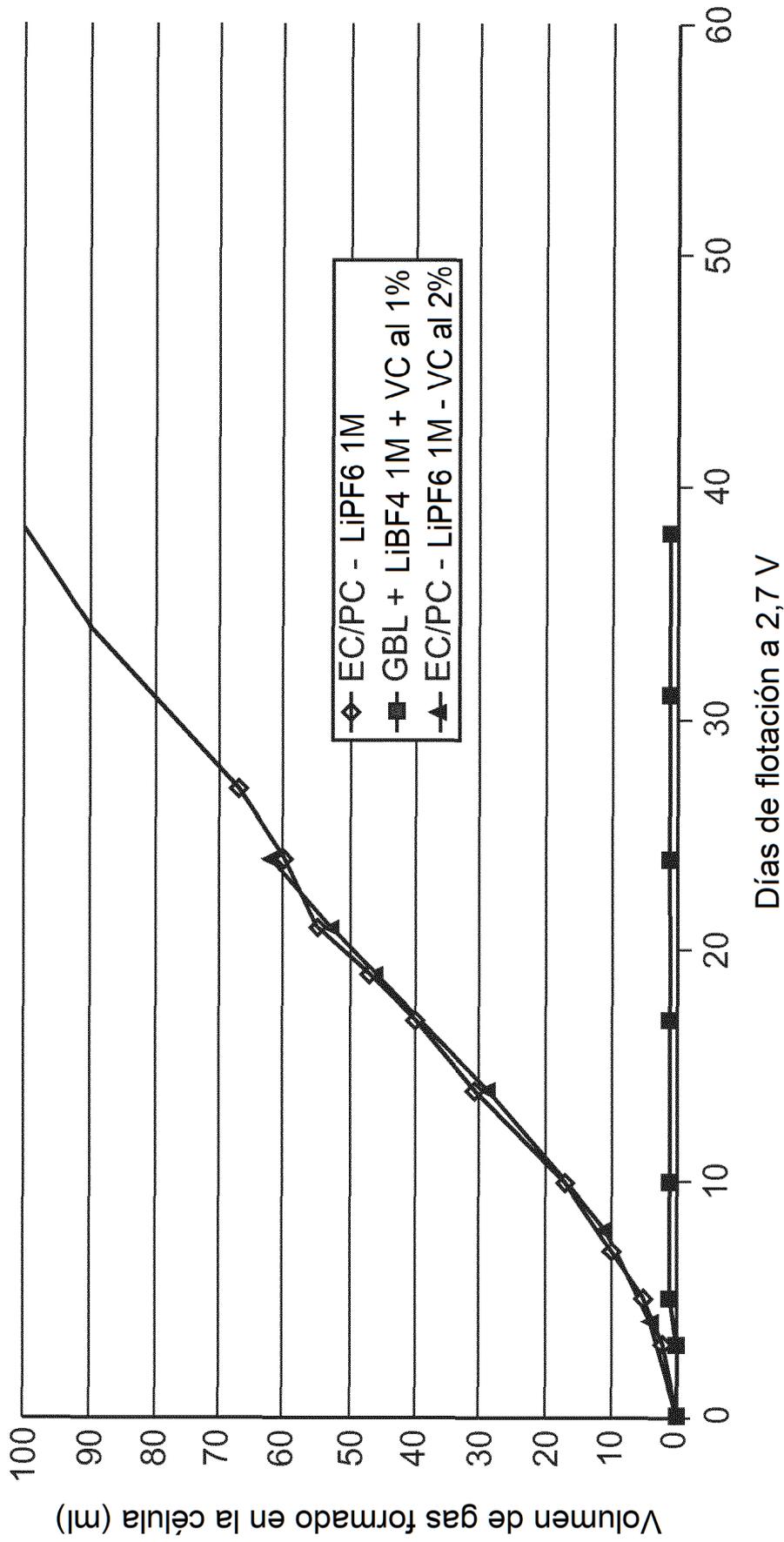


Fig. 1