

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 287**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2012 PCT/US2012/053439**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13033595**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2012 E 12761848 (6)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2751865**

54 Título: **Batería de iones de litio**

30 Prioridad:

02.09.2011 US 201161530545 P
01.06.2012 US 201261654184 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.08.2018

73 Titular/es:

SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Brussels, BE

72 Inventor/es:

CHEN, XUDONG;
LIU, JUN, J. y
ROELOFS, MARK, GERRIT

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 679 287 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 iones de litio

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de las baterías de iones de litio. Más específicamente, la invención se refiere a una batería de iones de litio que comprende un cátodo de espinela y un electrolito no acuoso.

10 Antecedentes

Las baterías de iones de litio son objeto de una exhaustiva investigación para aplicaciones de vehículos eléctricos híbridos (HEV) y vehículos eléctricos híbridos enchufables (PHEV). Tanto los cátodos de LiMn_2O_4 de espinela de 4 V como los de LiFePO_4 de olivina de 3,4 V han sido objeto de una gran atención al respecto ya que Mn y Fe son económicos y benignos desde el punto de vista medioambiental. Por otra parte, dichos cátodos proporcionan una capacidad de tasa de carga superior y una mayor seguridad en comparación con los cátodos de óxido estratificados. Sin embargo, tanto los cátodos de LiMn_2O_4 como los de LiFePO_4 presentan una densidad de energía limitada debido a su baja capacidad o tensión de funcionamiento. Una manera de mejorar la densidad de energía y la potencia es aumentar la tensión de funcionamiento. A este respecto, el cátodo de espinela de 5 V de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ha sido objeto de gran atención debido a una tensión de funcionamiento prácticamente plana próxima a 5 V y una capacidad aceptable que se deriva del funcionamiento de parejas redox $\text{Ni}^{2+/3+}$ y $\text{Ni}^{3+/4+}$.

25 Sin embargo, el cátodo de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ puede caracterizarse por un comportamiento de ciclo por debajo del óptimo en un electrolito de carbonato convencional y esto puede deberse a una gran deformación del retículo cristalino durante los ciclos, lo que implica la formación de tres fases cúbicas con grandes diferencias en las constantes de la celdilla durante el proceso de carga-descarga. Entre otros factores que contribuyen al comportamiento de ciclos por debajo del óptimo se incluyen las impurezas de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ y la reacción de corrosión entre la superficie del cátodo y el electrolito de carbonato a la tensión de funcionamiento alta de aproximadamente 5 V.

30 Se ha investigado la sustitución parcial de Mn y Ni en $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ por otros elementos como Li, Al, Mg, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn y Mo para mejorar la ciclabilidad, tal como se explica en la patente de Estados Unidos n.º 6.337.158 (Nakajima); en Zhong et al, *Electrochimica Acta* 56:6554-6561, 2011; y en Liu et al, *J. Phys. Chem. C* 13:15073-15079, 2009. Si bien es posible conseguir una mejora en el comportamiento de ciclos en un electrolito de carbonato convencional a temperatura ambiente por sustitución catiónica parcial, el comportamiento de ciclos a alta temperatura sigue constituyendo un problema debido a la inestabilidad intrínseca del electrolito de carbonato tradicional y la reacción de descomposición acelerada a temperatura elevada.

40 En la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2010/0035162 (Chiga) se ha descrito un electrolito no acuoso para su uso en una batería secundaria que consta de una cadena éster de ácido carboxílico fluorado representada por la fórmula $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3\text{F}_x$, en donde x es 2 o 3, y una sustancia química que forma película que se descompone en el intervalo de +1,0 a 3,0 V sobre la base del posible equilibrio entre el litio metal y el ion litio. Dicho electrolito se utilizó en varias realizaciones en una batería secundaria en la que se proporcionó un cátodo de óxido de metal de transición-litio con una tensión límite de carga de 4,2 V.

45 La publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2003/100342 (Hitachi) describe una batería de litio que tiene un material catódico de 5 V del tipo $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ que se puede dopar además con metales seleccionados entre Zn, Al, Ga, Si y Ge, comprendiendo la composición de electrolito no acuosa al menos una sal de electrolito y un éster carboxílico fluorado $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$.

50 A pesar de los esfuerzos realizados en la técnica, tal como se ha descrito, sigue existiendo la necesidad de una batería de iones de litio que funcione a alta tensión (es decir, hasta aproximadamente 5 V) y que tenga un mejor comportamiento de ciclos a alta temperatura.

Sumario

55 En una realización, se proporciona en el presente documento una batería de iones de litio que comprende:

(a) una carcasa;

60 (b) un ánodo y un cátodo dispuestos en la carcasa y en contacto conductor entre sí, en donde el cátodo es un cátodo de manganeso que comprende un óxido compuesto de manganeso que contiene litio que tiene estructura de espinela como material activo, estando representado el óxido compuesto de manganeso que contiene litio por la fórmula



65

en donde M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Cr, Fe, Ga, Zn, Co, Nb, Mo, Ti, Zr, Mg, V y Cu, y $0,38 \leq x < 0,5$, $0 < y \leq 0,12$, $0 \leq d \leq 0,3$, $0,00 < z \leq 1,1$ y z cambia de acuerdo con liberación y absorción de iones de litio y electrones durante carga y descarga;

(c) una composición de electrolito no acuosa dispuesta en la carcasa y que proporciona una ruta iónicamente conductora entre el ánodo y el cátodo, en donde la composición de electrolito no acuosa comprende al menos una sal de electrolito y al menos un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado, en donde al menos un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado está representado por la siguiente fórmula estructural:



en donde R¹ se selecciona del grupo que consiste en CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, y CH(CH₃)₂ y en donde R^f es un grupo alquilo de C₁ a C₃ sustituido con al menos un flúor; y

(d) un separador poroso entre el ánodo y el cátodo.

En otra realización alternativa más, se proporciona en el presente documento una batería de iones de litio que comprende:

(a) a carcasa;

(b) un ánodo y un cátodo dispuestos en la carcasa y en contacto conductor entre sí, en donde el cátodo comprende un óxido compuesto de manganeso que contiene litio que tiene estructura de espinela como material activo, estando representado el óxido compuesto de manganeso que contiene litio por la fórmula



en donde M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Cr, Fe, Ga y Zn, $0,4 \leq x < 0,5$, y $0 < y \leq 0,1$;

(c) una composición de electrolito no acuosa dispuesta en la carcasa y que proporciona una ruta iónicamente conductora entre el ánodo y el cátodo, en donde la composición de electrolito no acuosa comprende al menos una sal de electrolito y al menos un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado, en donde el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado está representado por la siguiente fórmula estructural:



en donde R¹ se selecciona del grupo que consiste en CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, y CH(CH₃)₂ y en donde R^f es un grupo alquilo de C₁ a C₃ sustituido con al menos un flúor; y

(d) un separador poroso entre el ánodo y el cátodo.

En otra realización más aún del presente documento, se divulga un dispositivo electrónicamente alimentado o asistido que contiene una batería de iones de litio como la descrita.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1-10 presentan gráficamente los resultados de los experimentos desarrollados en los Ejemplos 1-10, respectivamente.

Descripción detallada

En el presente documento se divulga una batería de iones de litio, que es un tipo de batería recargable en la que los iones de litio se desplazan desde el ánodo al cátodo durante la descarga y desde el cátodo al ánodo durante la carga. La batería de iones de litio divulgada en el presente documento incluye una carcasa; un ánodo y un cátodo dispuestos en la carcasa y en contacto conductor entre sí; una composición de electrolito no acuosa que proporciona una ruta iónicamente conductora entre el ánodo y el cátodo; y un separador poroso entre el ánodo y el cátodo. La batería de iones de litio divulgada en el presente documento puede funcionar con el cátodo a una alta tensión (es decir, hasta aproximadamente 5 V en relación con un electrodo de referencia Li|Li⁺) pudiéndose hacer referencia a este tipo de batería en algunos casos como batería de iones de litio de "alta tensión". Tiene un mejor comportamiento de ciclos a altas temperaturas en comparación con otras baterías de iones de litio convencionales.

La batería de iones de litio del presente documento incluye un cátodo, que es el electrodo de una celda electroquímica en la que tiene lugar la reducción durante la descarga. En una celda galvánica, como pueda ser una batería, el cátodo es el electrodo cargado más positivamente. El cátodo de la batería de iones de litio del presente documento es un cátodo de manganeso que comprende un óxido compuesto de manganeso que contiene litio que tiene estructura de espinela como material activo del cátodo. El óxido compuesto de manganeso que contiene litio en un cátodo, tal como se utiliza en el presente documento, está representado por la fórmula:



en donde M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Cr, Fe, Ga, Zn, Co, Nb, Mo, Ti, Zr, Mg, V, y Cu y $0,38 \leq x < 0,5$, $0 < y \leq 0,12$, $0 \leq d \leq 0,3$, $0,00 < z \leq 1,1$ y z cambia de acuerdo con la liberación y absorción de iones de litio y electrones durante carga y descarga.

- 5 En una realización, M en la fórmula anterior es Fe; en otra realización, M en la fórmula anterior es Ga; y en otra realización, M en la fórmula anterior es Fe y Ga.

10 En varias realizaciones del presente documento, los valores de "x" e "y" pueden seleccionarse entre uno cualquiera de los miembros del grupo de parejas que consiste en: $x=0,38/y=0,12$, $x=0,39/y=0,11$, $x=0,40/y=0,1$, $x=0,41/y=0,09$, $x=0,42/y=0,08$, $x=0,43/y=0,07$, $x=0,44/y=0,06$, $x=0,45/y=0,05$, $x=0,46/y=0,04$, $x=0,47/y=0,03$, $x=0,48/y=0,02$, $x=0,49/y=0,01$.

15 En una realización, z tiene un valor dado por $0,03 \leq z \leq 1,1$. En otra realización, z tiene un valor dado por $0,03 \leq z \leq 1,0$.

En una realización, M en la fórmula anterior es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Cr, Fe, Ga y Zn y $0,4 \leq x < 0,5$ y $0 < y \leq 0,1$, $z = 1$ y $d = 0$.

20 Se cree que el material del cátodo de litio descrito se estabiliza en presencia del componente M en el compuesto.

25 El material activo del cátodo, tal como se ha descrito y se utiliza en el presente documento, puede prepararse aplicando métodos como el método precursor de hidróxido descrito por Liu et al (J. Phys. Chem. C 13:15073-15079, 2009). En dicho método, se hacen precipitar precursores de hidróxido de una solución que contiene cantidades deseadas de acetatos de manganeso, níquel y otro(s) metal(es) deseados por adición de KOH. Se seca al horno el precipitado resultante y después se sinteriza con una cantidad deseada de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a entre aproximadamente 800 y aproximadamente 950 °C en oxígeno durante 3 a 24 horas, tal como se describe detalladamente en los ejemplos del presente documento. Alternativamente, se puede preparar el material activo del cátodo aplicando un proceso de reacción en fase sólida o un proceso sol-gel, tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5.738.957 (Amine).

30 El cátodo, en el que está contenido el material activo del cátodo, puede prepararse a través de métodos como el mezclado de una cantidad eficaz del material activo del cátodo (p.ej. de aproximadamente 70 % en peso a aproximadamente 97 % en peso), un aglutinante polímero, como poli(difluoruro de vinilideno) y carbono conductor en un disolvente adecuado, como N-metilpirrolidona, para generar una pasta con la que se reviste un colector de corriente como, por ejemplo, una hoja de aluminio, y se seca para formar el cátodo.

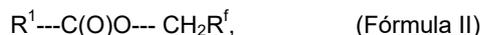
35 La batería de iones de litio del presente documento contiene además un ánodo, que es el electrodo de una celda electroquímica en la que tiene lugar la oxidación durante la descarga. En una celda galvánica, como pueda ser una batería, el ánodo es electrodo cargado más negativamente. El ánodo contiene material activo del ánodo, que puede ser cualquier material capaz de almacenar y liberar iones de litio. Entre los ejemplos de materiales activos del ánodo adecuados se incluyen sin limitación aleaciones de litio, como aleación de litio-aluminio, aleación de litio-plomo, aleación de litio-silicio, aleación de litio-estaño y similares; materiales de carbono como grafito y micropérlas de mesocarbono (MCMB); materiales que contienen fósforo, como fósforo negro, MnP_4 y CoP_3 ; óxidos de metal como SnO_2 , SnO y TiO_2 ; y titanatos de litio como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y LiTi_2O_4 . En una realización, el material activo del ánodo es titanato de litio o grafito.

40 Se puede preparar un ánodo a través de un método similar al descrito para un cátodo, en donde, por ejemplo, se disuelve o se dispersa un aglutinante como copolímero a base de fluoruro de vinilo en un disolvente orgánico o agua, que se mezcla después con el material conductor activo para obtener una pasta. Se reviste con la pasta una hoja de metal, preferentemente, una hoja de aluminio o cobre, que se va a utilizar como colector de corriente. Se seca la pasta, preferentemente con calor, para que se una la masa activa al colector de corriente. Los materiales activos del ánodo adecuados y los ánodos están disponibles en el mercado distribuidos por compañías como NEI Inc. (Somerset NJ) y Farasis Energy Inc. (Hayward CA).

45 La batería de iones de litio del presente documento contiene además una composición de electrolito no acuosa, que es una composición química adecuada para su uso como electrolito en una batería de iones de litio. La composición de electrolito contiene normalmente al menos un disolvente no acuoso y al menos una sal de electrolito. La sal de electrolito es una sal iónica que es al menos parcialmente soluble en el disolvente de la composición de electrolito no acuosa y que se disocia al menos parcialmente en iones en el disolvente de la composición de electrolito no acuosa para formar una composición de electrolito conductora. La composición de electrolito conductora pone en contacto iónicamente conductor el cátodo y el ánodo entre sí, de tal manera que los iones, en particular los iones de litio, quedan libres para desplazarse entre el ánodo y el cátodo y conducir gracias a ello la carga a través de la composición de electrolito entre el ánodo y el cátodo.

50 El disolvente en la composición de electrolito no acuosa de la batería de iones de litio del presente documento contiene al menos un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado. Un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado

adecuado para su uso en el presente documento como disolvente puede describirse mediante la siguiente fórmula estructural:



en donde R^1 se selecciona del grupo que consiste en CH_3 , CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, y $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ y en donde R^f es un grupo alquilo de C_1 a C_3 sustituido con al menos un flúor.

En algunas realizaciones el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado se selecciona entre uno o más miembros del grupo que consiste en:

$\text{CH}_3\text{C(O)OCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (acetato de 2,2,-difluoroetilo, n.º CAS 1550-44-3),
 $\text{CH}_3\text{C(O)OCH}_2\text{CF}_3$ (acetato de 2,2,2-trifluoroetilo, n.º CAS 406-95-1) y
 $\text{CH}_3\text{C(O)OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (acetato 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, n.º CAS 681-58-3).

En una realización en particular, el disolvente éster carboxílico acíclico fluorado es $\text{CH}_3\text{C(O)OCH}_2\text{CF}_2\text{H}$.

Puede emplearse también una mezcla de dos o más de estos ésteres de ácido carboxílico acíclicos fluorados.

El éster de ácido carboxílico acíclico fluorado adecuado para su uso en el presente documento puede prepararse aplicando métodos conocidos. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar cloruro de acetilo con 2,2-difluoroetanol (con o sin un catalizador básico) para formar acetato de 2,2-difluoroetilo. Asimismo, se puede preparar acetato de 2,2-difluoroetilo y propionato de 2,2-difluoroetilo aplicando el método descrito por Wiesenhofer et al (patente internacional WO 2009/040367 A1, Ejemplo 5). Alternativamente, algunos de estos disolventes fluorados pueden adquirirse de compañías como Matrix Scientific (Columbia SC). Para obtener los mejores resultados, es deseable purificar los ésteres carboxílicos acíclicos fluorados a un nivel de pureza de al menos aproximadamente 99,9%, más particularmente al menos aproximadamente 99,99%. Estos disolventes fluorados pueden purificarse aplicando métodos de destilación como destilación al vacío o destilación por bandas giratorias.

La composición de electrolito no acuosa en una batería de iones de litio del presente documento puede contener también una mezcla de disolventes que incluya al menos un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado, tal como se ha descrito, y al menos un co-disolvente. Entre los ejemplos de co-disolventes adecuados se incluyen sin limitación carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de fluoroetileno, tetrametilen sulfona y etil metil sulfona. Para obtener los mejores resultados, es deseable utilizar un co-disolvente que sea de calidad batería o que tenga un nivel de pureza de al menos aproximadamente 99,9 % y más particularmente al menos aproximadamente 99,99%. En una realización, el co-disolvente es carbonato de etileno. En otra realización, el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado es $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ y el co-disolvente es carbonato de etileno o carbonato de etileno fluorado.

Es posible combinar un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado, tal como se ha descrito, y el co-disolvente en diversas proporciones para formar una mezcla de disolventes tal como se utiliza en una composición de electrolito, dependiendo de las propiedades deseadas de la composición de electrolito. En una realización, el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado comprende de aproximadamente 40 % a aproximadamente 90 % en peso de la mezcla de disolventes. En otra realización, el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado comprende de aproximadamente 50 % a aproximadamente 80 % en peso de la mezcla de disolventes. En otra realización, el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado comprende de aproximadamente 60 % a aproximadamente 80 % en peso de la mezcla de disolventes. En otra realización, el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado comprende de aproximadamente 65 % a aproximadamente 75 % en peso de la mezcla de disolventes. En otra realización, el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado comprende aproximadamente 70 % en peso de la mezcla de disolventes.

En otra realización, la composición de electrolito no acuosa comprende una mezcla de disolventes que contiene el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ y carbonato de etileno, en donde $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ comprende de aproximadamente 50 % a aproximadamente 80 % en peso de la mezcla de disolventes. En otra realización, la composición de electrolito no acuosa contiene una mezcla de disolventes del éster carboxílico acíclico fluorado $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ y carbonato de etileno, en donde $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ comprende de aproximadamente 65 % a aproximadamente 75 % en peso de la mezcla de disolventes.

Una composición de electrolito no acuosa en una batería de iones de litio en el presente documento contiene también al menos una sal de electrolito. Entre las sales de electrolito adecuadas se incluyen sin limitación

hexafluorofosfato de litio, $\text{Li PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$,
 bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio,
 bis(perfluoroetanosulfonil)imida de litio,
 (fluorosulfonil) (nonafluorobutananosulfonil) imida de litio,
 bis(fluorosulfonil)imida de litio,
 tetrafluoroborato de litio,
 perclorato de litio,

hexafluoroarsenato de litio,
 trifluorometanosulfonato de litio,
 tris(trifluorometanosulfonil)metida de litio,
 bis(oxalato)borato de litio,
 difluoro(oxalato)borato de litio,
 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ donde x es igual a 0 a 8, y mezclas de fluoruro de litio y receptores de aniones como $\text{B}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$.

Se pueden utilizar asimismo mezclas de dos o más de estas sales de electrolito comparables. En una realización, la sal de electrolito es hexafluorofosfato de litio. La sal de electrolito puede estar presente en la composición de electrolito no acuosa en una cantidad de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2,0 M, más particularmente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5 M y, más particularmente, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,2 M.

Una composición de electrolito no acuosa en una batería de iones de litio del presente documento puede contener también al menos un aditivo que contribuye, según se cree, a formar la película sobre uno o ambos electrodos. Entre dichos aditivos adecuados se incluyen, sin limitación

carbonato de fluoroetileno (al que se hace referencia también en el presente documento como 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona, n.º CAS 114435-02-8) y sus derivados halogenados, $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ y $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ halogenados, sulfato de etileno y sus derivados halogenados, $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ y $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ halogenados, carbonato de vinil etileno y sus derivados halogenados, $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ y $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ halogenados, carbonato de vinileno y sus derivados halogenados, $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ y $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ halogenados, anhídrido maleico y sus derivados halogenados, $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ y $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ halogenados, y acetato de vinilo.

En una realización, el aditivo preferente es carbonato de fluoroetileno.

Estos aditivos están disponibles en el mercado generalmente; carbonato de fluoroetileno, por ejemplo, está distribuido por compañías como China LangChem INC. (Shanghai, China) y MTI Corp. (Richmond, CA). Es deseable purificar estos aditivos a un nivel de pureza de al menos aproximadamente 99,0 %, más particularmente al menos aproximadamente 99,9 %. La purificación puede realizarse aplicando métodos conocidos como los que se han descrito. Este tipo de aditivo, si se utiliza, está presente generalmente en una cantidad de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 5 %, más particularmente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 2 %, y más particularmente de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 1,5 % en peso de la composición total de electrolito.

La batería de iones de litio del presente documento contiene también un separador poroso entre el ánodo y el cátodo. El separador poroso sirve para evitar el cortocircuito entre el ánodo y el cátodo. El separador poroso consiste normalmente en una lámina de una sola capa o de múltiples capas de un polímero microporoso como polietileno, polipropileno, poliamida o poliimida o una combinación de los mismos. El tamaño de poro del separador poroso es suficientemente grande como para permitir el transporte de iones para proporcionar un contacto iónicamente conductor entre el ánodo y cátodo, pero suficientemente pequeño para evitar el contacto del ánodo y el cátodo ya sea directamente o a partir de la penetración de partículas o dendritas que puedan formarse en el ánodo y el cátodo. Entre los ejemplos de separadores porosos adecuados para su uso en el presente documento se incluyen los divulgados en la solicitud de Estados Unidos SN 12/963.927 (presentada el 9 de diciembre de 2010), publicada como publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2012/0149852 A1.

La carcasa de la batería de iones de litio del presente documento puede ser cualquier recipiente adecuado para alojar los componentes de la batería de iones de litio descritos. Dicho recipiente puede fabricarse en forma de un cilindro grande o pequeño, una funda prismática o una bolsa.

Una batería de iones de litio del presente documento puede utilizarse para almacenamiento de red o fuente de energía en varios dispositivos electrónicamente alimentado o asistidos como, por ejemplo, un dispositivo de transporte (incluyendo un vehículo de motor, un automóvil, un camión o un avión), un ordenador, un dispositivo de telecomunicaciones, una cámara, una radio o una herramienta eléctrica.

Ejemplos

El funcionamiento y los efectos de determinadas realizaciones de la invención del presente documento podrán apreciarse más completamente a partir de una serie de ejemplos, tal como se describen a continuación. Las realizaciones de dichos ejemplos son únicamente representativas y la selección de dichas realizaciones para ilustrar la invención no indica que los materiales, componentes, reactivos, condiciones, técnicas, configuraciones o diseños que no se describan en los ejemplos no sean adecuados para su uso en el presente documento ni que ninguna materia objeto no descrita en los ejemplos quede excluida del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes. La importancia de estos ejemplos se entenderá mejor al comparar los resultados obtenidos a partir de los mismos con los resultados obtenidos de ciertos ciclos de prueba diseñados para servir como experimentos

controlados y proporcionar una base para dicha comparación ya que se utilizó un tipo de disolvente diferente en dichos ciclos de prueba.

5 El significado de las abreviaturas utilizadas en los ejemplos es el siguiente: "g" significa gramo(s), "mg" significa miligramo(s), "µg" significa microgramo(s), "l" significa litro(s), "ml" significa mililitro(s), "mol" significa mole(s), "mmol" significa millimole(s), "M" significa concentración molar, "% en peso" significa por ciento en peso, "Hz" significa hercio, "mS" significa milisiemen(s), "mA" mean miliamperio(s), "mAh/g" significa miliamperios hora(s) por gramo, "V" significa voltio(s), "x C" se refiere a una corriente constante que puede cargar/descargar completamente el cátodo en 1/x horas, "SOC" significa estado de carga, "SEI" significa interfaz de electrolito sólido formado en la superficie del material de electrodo, "kPa" significa kilopascal(es), "rpm" significa revoluciones por minuto, "psi" significa libras por pulgada cuadrada.

Preparación de material activo del cátodo $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4$

15 Se sintetizó $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ dopado con hierro a través del método de precursor de hidróxido descrito por Liu et al (J. Phys. Chem. C 113, 15073-15079, 2009). En dicho método, se hacen precipitar precursores de hidróxido desde una solución de 100 ml que contiene 7,352 g de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,090 g de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y 0,278 g de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ añadiendo esta solución a 200 ml de solución KOH 3,0 M gota a gota. Se recogió el precipitado resultante por filtración, se lavó abundantemente con agua desionizada y después se secó en un horno para producir 3,591 g de los hidróxidos de metal de transición.

20 A continuación, se mezcló el precipitado que contenía los hidróxidos de metal de transición con 0,804 g de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 900 °C al aire durante 12 h con una velocidad de calentamiento/refrigeración de 1 °C /min. El $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4$ resultante presentó la misma estructura de espinela cúbica que $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ sin impurezas, tal como se determinó por difracción de rayos X de polvo.

Preparación de Cátodo $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4$

30 Se mezclaron el material activo del cátodo $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4$ (2,08 g), preparado tal como se ha descrito, 0,26 g de Denka negro (acetileno negro, obtenido de DENKA Corp., Japón), 2,16 g de solución de poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF) (12 % en peso en N-metilpirrolidona (NMP), Kureha America Inc., Nueva York, NY, KFL#1120) y 2,93 g más de NMP utilizando primero una mezcladora centrífuga planetaria (THINKY ARE-310, THINKY Corp., Japón) a 2.000 rpm y utilizando después una mezcladora de cizallamiento (IKA® Works, Wilmington, NC) para formar una suspensión espesa uniforme. Se revistió con la suspensión espesa una hoja de aluminio utilizando una cuchilla raspadora y se secó en un horno de convección a 100 °C durante 10 a 15 min. Se sometió a calandrado el electrodo resultante a temperatura ambiente entre rodillos de acero de 102 mm de diámetro a una fuerza de presión de 370 kg. Se siguió secando el electrodo en un horno de vacío a 90 °C a 25 pulgadas de Hg (-85 kPa) durante 6 h.

Preparación de Composición de electrolito no acuosa que comprende acetato de 2,2-difluoroetilo

40 Se purificó acetato de 2,2-difluoroetilo, obtenido de Matrix Scientific (Columbia, SC), por destilación por bandas giratorias dos veces a un 99,99 % de pureza, según se determinó por cromatografía de gases utilizando un detector de ionización de llama. Se mezclaron el acetato de 2,2-difluoroetilo purificado (7,32 g) y 3,10 g de carbonato de etileno (99 %, anhidro, Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI). Se agregaron a 9,0 ml de la solución resultante 1,35 g de hexafluorofosfato de litio (99,99 % calidad de batería, Sigma-Aldrich) y se agitó la mezcla durante unos minutos hasta que se disolvió todo el sólido.

Preparación de composición de electrolito no acuosa que comprende acetato de 2,2-difluoroetilo y aditivo de carbonato de fluoroetileno

50 Se purificó 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona, obtenido de China LangChem INC, (Shanghai, China) por destilación al vacío. Se agregó la 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona purificada (0,053 g) a 5,30 g de la composición de electrolito no acuosa descrita y se agitó la mezcla durante varios minutos.

Preparación de composición de electrolito no acuosa que comprende acetato 2,2,2-trifluoroetilo, carbonato de etileno y aditivo de carbonato de fluoroetileno

60 Se purificó acetato de 2,2,2-trifluoroetilo ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$), obtenido de SynQuest Laboratories (Alachua FL), por destilación de columna por bandas giratorias dos veces hasta un 99,9 % de pureza, según se determinó por cromatografía de gases utilizando un detector de ionización de llama. Se secó el acetato de 2,2,2-trifluoroetilo purificado (10,0 g) sobre tamices moleculares de 4A (1,0 g) durante el fin de semana y se siguió agitando sobre tamices moleculares de 4A (1,0 g) durante toda la noche. A continuación, se filtró el acetato 2,2,2-trifluoroetilo purificado secado con una placa de filtro de PTFE con jeringuilla. Se mezcló el material filtrado (2,80 g) con carbonato de etileno (Novolyte, 1,20 g) y se agitó la mezcla de disolventes resultante hasta que se disolvió todo el sólido. Se agregó a 2 ml de un vial GC (secado al horno) LiPF_6 (0,076 g, Novolyte, Cleveland OH), seguido de la adición de 1,0 ml de la mezcla de disolventes. El peso neto de la mezcla resultante fue 1,38 g. Se agitó la mezcla

hasta que se disolvió todo el sólido. Se agregó a esta mezcla 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona (14 mg, LongChem, Shanghai, China, purificado por destilación al vacío). Se agitó la composición de electrolito no acuosa resultante y se almacenó en una caja estanca.

5 Síntesis de acetato de 2,2,3,3-tetrafluoropropilo ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)

Bajo una protección de nitrógeno, se agregó cloruro de acetilo (94,2 g, Sigma-Aldrich) lentamente a través de una bomba de jeringuilla, durante un período de 3 horas, a 2,2,3,3-tetrafluoropropanol (132,0 g, 97 %, SynQuest) en un matraz de fondo redondo de 0,5 l secado en horno que estaba equipado con un agitador magnético y enfriado con un baño de hielo/agua. Se conectó el matraz a través del sistema de tubos a una trampilla de solución de NaOH para atrapar el gas HCl generado (se utilizó un embudo para evitar la succión de solución de NaOH de nuevo al sistema). Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante toda la noche. Se tomó una muestra para análisis RMN y se detectó 2,2,3,3-tetrafluoropropanol. Se agregó cloruro de acetilo (0,6 g) a la mezcla y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 2 h. El análisis de RMN demostró que no estaba presente 2,2,3,3-tetrafluoropropanol. Se lavó la mezcla 5 veces con porciones de 25 ml de Na_2CO_3 al 10%, a continuación 25 ml de agua, seguido de 25 ml de salmuera. Se secó la mezcla resultante sobre MgSO_4 anhidro (20 g) durante toda la noche, a continuación, se siguió secando dos veces sobre 5 g de tamices moleculares 4A. Se purificó el producto bruto resultante por destilación de columna por bandas giratorias. Se obtuvo el material puro 82,7 g) y se utilizó para la composición de electrolito.

20 Preparación de composición de electrolito no acuosa que comprende acetato de 2,2,3,3-tetrafluoropropilo y carbonato de etileno

Se secó acetato de 2,2,3,3-tetrafluoropropilo (10,0 g) sobre tamices moleculares 4A (1,0 g) durante toda la noche y después se filtró con una placa de filtro de PTFE con jeringuilla. Se mezcló el material filtrado (2,80 g) con carbonato de etileno (Novolyte, 1,20 g) y se agitó la mezcla de disolventes resultante hasta que se disolvió todo el sólido. Se agregó a un vial de 2-ml GC (secado en horno) LiPF_6 (0,076 g, Novolyte, Cleveland OH), seguido de la adición de 1,0 ml de la mezcla de disolventes. El peso neto de la mezcla resultante fue 1,42 g. Se agitó la mezcla hasta que se disolvió todo el sólido. Se filtró la composición de electrolito no acuosa resultante con una placa de filtro PTFE con jeringuilla y después se almacenó en una caja estanca.

30 Fabricación de semiceldas de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$

Se intercalaron el cátodo de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4$, preparado tal como se ha descrito, un separador Celgard® 2325 (Celgard, LLC. Charlotte, NC), un ánodo de hoja de litio (0,75 mm de espesor) y unas gotas de la composición de electrolito no acuosa de interés en módulos de celdas de botón de acero inoxidable 2032 (Hohsen Corp., Japón) para formar semiceldas de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$.

Fabricación de celdas completas $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

40 Se intercalaron el cátodo de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4$, preparado tal como se ha descrito, un separador Celgard® 2325 (Celgard, LLC. Charlotte, NC), un ánodo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Farasis Energy Inc., Hayward, California) y unas gotas de la composición de electrolito no acuosa de interés en módulos de celda de botón de acero inoxidable 2032 para formar las celdas completas de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

45 EJEMPLO 1

Comportamiento de ciclos a temperatura ambiente de semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con la composición de electrolito no acuosa que comprende acetato de 2,2-difluoroetileno

50 Se preparó una semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ tal como se ha descrito con la composición de electrolito no acuosa que comprendía acetato de 2,2-difluoroetileno, preparada tal como se ha descrito. Se sometió a ciclos esta semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ de entre 3,5 y 4,95 V a una tasa de carga 0,2 C y 25 °C. En la Figura 1 se presentan los datos del comportamiento de ciclo. Tal como se puede observar en la figura, la semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con la composición de electrolito no acuosa que comprendía acetato de 2,2-difluoroetileno tuvo una retención de la capacidad del 96 % en 100 ciclos a temperatura ambiente.

EJEMPLO 2

Comportamiento de ciclos a temperatura ambiente de semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con composición de electrolito no acuosa que comprende acetato 2,2-difluoroetileno y carbonato de fluoroetileno

60 Se preparó una semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$, tal como se ha descrito, con la composición de electrolito no acuosa que comprendía acetato de 2,2-difluoroetileno y el aditivo carbonato de fluoroetileno, preparado tal como se ha descrito. Se sometió esta semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ a ciclos de entre 3,5 y 4,95 V a una tasa de carga de 0,2 C y 25 °C.

En Figura 2 se muestran datos del comportamiento de ciclos. Tal como se puede observar en la figura, la semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con la composición de electrolito no acuosa que comprendía acetato de 2,2-difluoroetilo y el aditivo carbonato de fluoroetileno tuvo una retención de la capacidad de 98 % en 80 ciclos a temperatura ambiente.

5

EJEMPLO 3, COMPARATIVO

Comportamiento de ciclos a temperatura ambiente de semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con electrolito EC/EMC convencional

10

Se preparó una semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$, tal como se ha descrito utilizando un electrolito convencional que contenía carbonato de etilo (EC)/etil metil carbonato (EMC) en una relación de volumen de 30:70 y LiPF_6 1 M (Novolyte, Cleveland, OH). Se sometió esta semicelda a ciclos de entre 3,5 y 4,95 V a una tasa de carga de 0,2 C y 25 °C.

15

En Figura 3 se muestran los datos del comportamiento de ciclo. Tal como se puede observar en la figura, la semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con el electrolito EC/EMC convencional tuvo una retención de la capacidad de 98 % en 100 ciclos a temperatura ambiente.

20

EJEMPLO 4

Comportamiento de ciclos a alta temperatura de semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con composición de electrolito no acuosa que comprende acetato de 2,2-difluoroetilo

25

Se preparó una semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$, tal como se ha descrito con la composición de electrolito no acuosa que comprendía acetato de 2,2-difluoroetilo. Se sometió esta semicelda $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ a ciclos de entre 3,5 y 4,95 V a una tasa de carga de 0,5 C y 55 °C.

30

En Figura 4 se muestran los datos del comportamiento de ciclos. Tal como se puede observar en la figura, la semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con la composición de electrolito no acuosa que comprendía acetato de 2,2-difluoroetilo tuvo una retención de la capacidad de 97 % en 100 ciclos a 55 °C.

EJEMPLO 5

35

Comportamiento de ciclos a alta temperatura de semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con composición de electrolito no acuosa que comprende acetato de 2,2-difluoroetilo y carbonato de fluoroetileno

40

Se preparó una semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$, tal como se ha descrito con la composición de electrolito no acuosa que comprendía acetato de 2,2-difluoroetilo y el aditivo carbonato de fluoroetileno. Se sometió esta semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ a ciclos de entre 3,5 y 4,95 V, a una tasa de carga de 0,5 C y 55 °C.

45

En la Figura 5 se muestran los datos del comportamiento de ciclo. Tal como se puede observar en la figura, la semicelda $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con la composición de electrolito no acuosa que comprendía acetato de 2,2-difluoroetilo y el aditivo carbonato de fluoroetileno tuvo una retención de la capacidad de 99 % en 100 ciclos a 55 °C.

EJEMPLO 6, COMPARATIVO

50

Comportamiento de ciclos a alta temperatura de semicelda $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con electrolito convencional EC/EMC

Se preparó una semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ tal como se ha descrito con electrolito EC/EMC convencional. Se sometió esta semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ a ciclos de entre 3,5 y 4,95 V a una tasa de carga de 0,5C y 55 °C.

55

En la Figura 6 se muestran los datos del comportamiento de ciclo. Tal como se puede observar en la figura, la semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con el electrolito EC/EMC convencional tuvo una retención de la capacidad de solamente de 39 % en 100 ciclos a 55 °C.

EJEMPLO 7

60

Espectroscopia de impedancia electroquímica de semiceldas de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con varios electrolitos

65

Se realizaron estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) de semiceldas de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con diferentes electrolitos (véase Tabla 1) a 100 % SOC (es decir, completamente cargado) tras 100 ciclos a 55 °C. La frecuencia osciló entre 10^5 Hz y 10^{-3} Hz. La amplitud de tensión CA fue 10 mV.

Los espectros EIS resultantes se presentan en la Figura 7a (semicelda del Ejemplo 1), 7b (semicelda del Ejemplo 2) y 7c (semicelda del Ejemplo 3) y en la Tabla 1 se resumen los resultados. Tal como se puede observar de los datos de la tabla, las resistencias SEI (R_s) y las resistencias de transferencia de carga (R_{ct}) fueron significativamente más bajas para las semiceldas con la composición de electrolito no acuosa que comprendió acetato de 2,2-difluoroetilo (semicelda del Ejemplo 1) y con la composición de electrolito no acuosa que comprendió acetato de 2,2-difluoroetilo y el aditivo carbonato de fluoroetileno (semicelda del Ejemplo 2) que con la semicelda con el electrolito EC/EMC convencional (semicelda del Ejemplo 3 comparativo.). Estos resultados indican que las composiciones de electrolito no acuosas que contienen componentes fluorados suprimen el desarrollo SEI y mejoran significativamente la cinética de transferencia superficial a una temperatura elevada (55 °C).

Tabla 1

Resultados de EIS de semiceldas de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$		
Semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$	R_s (ohm g)	R_{ct} (ohm g)
Ejemplo 1	0,45	2,4
Ejemplo 2	0,30	0,9
Ejemplo 3, Comparativo	1,0	7,3

EJEMPLO 8

Comportamiento de ciclos a alta temperatura de celda completa de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con composición de electrolito no acuosa que comprende acetato de 2,2-difluoroetilo y carbonato de fluoroetileno

Se preparó una celda completa de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, tal como se ha descrito, con la composición de electrolito no acuosa que comprendía acetato de 2,2-difluoroetilo y el aditivo carbonato de fluoroetileno. Se sometió esta celda completa de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a ciclos de entre 1,95 y 3,4 V a una tasa de carga de 0,5 C y 55 °C.

En la Figura 8 se muestra el comportamiento de ciclos. Tal como se puede observar en la figura, esta celda completa de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ tuvo una retención de la capacidad de 94,8 % en 100 ciclos a 55 °C.

EJEMPLO 9, COMPARATIVO

Comportamiento de ciclos a alta temperatura de celda completa de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con electrolito EC/EMC convencional

Se preparó una celda completa de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, tal como se ha descrito, con el electrolito convencional de carbonato de etilo (EC)/etil metil carbonato (EMC). Se sometió esta celda completa de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a ciclos de entre 1,95 y 3,4 V a una tasa de carga de 0,5C y 55 °C.

En la Figura 9 se muestran el comportamiento de ciclos. Tal como se puede observar en la figura, solamente se observó una retención de la capacidad de 61,9 % en 100 ciclos para la celda completa de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con el electrolito convencional a 55 °C.

EJEMPLO 10, COMPARATIVO

Comportamiento de ciclos a alta temperatura de semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ con composición de electrolito no acuosa que comprende $\text{CF}_2\text{HCO}_2\text{CH}_3$:EC (70:30) y Carbonato de fluoroetileno

Se preparó una semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$, tal como se ha descrito utilizando la composición de electrolito no acuosa que comprendía $\text{CF}_2\text{HCO}_2\text{CH}_3$:EC (70:30) y el aditivo carbonato de fluoroetileno (1 %). Se sometió esta semicelda de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}$ se sometió a ciclos a 60 mA/g a 55 °C de entre 3,5 V y 4,95 V.

En la Figura 10 se muestran los datos del comportamiento de ciclos. La retención de la capacidad fue solamente de 23 % en 100 ciclos a 55 °C, lo cual indica que la combinación de este cátodo/ electrolito fluorado tiene un comportamiento de ciclo a alta temperatura muy pobre.

EJEMPLOS 11-16

Comportamiento de ciclos a alta temperatura de celdas completas de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con composiciones de electrolito no acuosas que comprenden varios disolventes fluorados

Las siguientes descripciones de las preparaciones son típicas de las utilizadas en los siguientes ejemplos.

Preparación de material activo del cátodo de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4$

Se sintetizó $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ dopado con hierro a través del método de precursor de hidróxido descrito por Liu et al (J. Phys. Chem. C 113, 15073-15079, 2009). Para esta preparación, se pesaron 401 g de acetato de manganeso (II) tetrahidratado (Sigma-Aldrich), 115 g de acetato de níquel (II) tetrahidratado (Sigma-Aldrich) y 15,2 g de acetato de hierro (II) anhidro (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) en una balanza, a continuación, se disolvieron en 5 l de agua desionizada para preparar la solución de acetato. Se disolvieron los microgránulos de KOH en 10 l de agua desionizada en un reactor de 30 litros para producir una solución 3,0 M. Se transfirió la solución de acetato a un embudo de adición y se vertió por goteo rápido en un reactor en agitación para hacer precipitar el material de hidróxido mixto. Una vez agregados los 5 l de solución de acetato en el reactor, se continuó agitando durante 1 h. A continuación, se detuvo la agitación y se dejó sedimentar el hidróxido precipitado durante toda la noche. Después de la sedimentación, se separó el líquido del reactor y se añadieron 15 l de agua desionizada nueva. Se agitó el contenido del reactor, se dejó sedimentar de nuevo y se separó el líquido. Se repitió este proceso de aclarado. A continuación, se transfirió el precipitado a dos embudos de filtración de fritas de vidrio gruesa (divididos uniformemente) cubiertos con papel Dacron®. Se aclaró el sólido recogido con agua desionizada hasta que el pH del filtrado alcanzó 6,0 (pH de agua de aclarado desionizada) y se agregaron otros 20 l más de agua desionizada a cada torta de filtro. Finalmente, se secaron las tortas en un horno de vacío a 120 °C durante toda la noche. El rendimiento en este punto fue normalmente 80-90 %.

A continuación, se molió la torta de filtro de precipitado de hidróxido y se mezcló con carbonato de litio. Esta etapa se realizó en lotes de 60 g utilizando un mortero con maza automático Fritsch Pulverisette (Fritsch Estados Unidos, Goshen, NY). Para cada lote, se pesó el precipitado de hidróxido, después se molió en solitario durante 5 minutos en el Pulverisette. A continuación, se agregaron una cantidad estequiométrica más un pequeño exceso de carbonato de litio al sistema. Para 53 g de hidróxido, se agregaron 11,2 g de carbonato de litio. Se continuó moliendo durante un total de 60 minutos con pausas cada 10-15 minutos para eliminar por raspado el material de las superficies del mortero y la maza con una espátula de metal afilada. Cuando se formaron grumos de material, se tamizó a través de un tamiz de malla 40 una vez durante la molienda y una vez más tras la molienda.

Se sinterizó el material molido en un horno de caja estanca dentro de bandejas rectangulares de alúmina poco profundas. Las bandejas fueron de 158 mm por 69 mm de tamaño y cada una de ellas soportó 60 g de material. El procedimiento de sinterizado consistió en un aumento en rampa desde la temperatura ambiente a 900 °C en 15 horas, manteniendo 900 °C durante 12 h, enfriando después a temperatura ambiente en 15 h.

Preparación de cátodo de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4$

Se utilizó material de cátodo de espinela $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4$, preparado tal como se ha descrito, para preparar el cátodo. Se obtuvo el aglutinante como una solución al 12 % de poli(fluoruro de vinilideno) en NMP (KFL #1120, Kureha America Corp, Nueva York, NY). Se combinaron negro de carbón (0,260 g, acetileno negro, Denka Corp. Nueva York, NY, sin comprimir), 3,88 g de NMP y la solución de PVDF (2,16 g) en un vial de 15 ml con un tapón de fluoropolímero y se mezcló por centrifugado 3 veces durante 1 min cada una de ellas a 2.000 rpm utilizando una centrífuga THINKY ARE-310 (THINKY Corp., Japón). Se molió el material del cátodo (2,08 g) utilizando un mortero y una maza durante aproximadamente una hora. A continuación se agregaron el material del cátodo y 0,70 g de NMP al vial y se volvió a mezclar por centrifugado la mezcla 3 veces durante 1 minuto cada una a 2000 rpm para formar una pasta de cátodo. El peso total de la pasta fue 9,08 g (28,6 % de sólidos). Se montó el vial en un baño de hielo y se homogeneizó dos veces utilizando un rotor-estator (Modelo PT 10-35 GT, 7,5 mm diam. estator, Kinematica, Bohemia NY) durante 15 min cada una a 6500 rpm y a continuación dos veces más durante 15 min cada una a 9500 rpm. Entre cada uno de los cuatro períodos de homogeneización, se desplazó el homogeneizador a otra posición en el vial de pasta. Se vertió la pasta sobre la hoja de aluminio sin tratar utilizando una cuchilla raspadora con una altura de entrada de 0,25 mm y se secó en un horno de vacío a 100 °C durante 15 minutos. Se colocó el cátodo de 15 mm de ancho resultante en una lámina de latón de 125 µm de espesor y se colocaron dos tiras de calza de latón de 38 mm de ancho de 37 µm de espesor a cada lado del cátodo para ayudar a controlar el grosor del espacio en la calandra. Se cubrieron el cátodo y las calzas con una segunda lámina de latón de 125 µm de grosor y se pasó el conjunto a través de una calandra dos veces utilizando rodillos de acero de 100 mm de diámetro a temperatura ambiente con fuerzas de presión de 560 y después 680 kg, respectivamente. Se redujo el espesor del cátodo promedio de 67 µm antes del calandrado a 45 µm. Se prepararon cátodos adicionales de manera similar a excepción de que se aumentó la altura de entrada de la cuchilla raspadora a 0,29 mm y se secaron los cátodos.

Preparación de ánodo de titanato de litio

Se combinaron negro de carbono (0,39 g, acetileno negro, Denka Corp., Nueva York NY, sin comprimir), solución de PVDF (3,00 g, 13 % en NMP, KFL #9130, Kureha America Corp, Nueva York NY), y 6,03 g de NMP y se mezclaron por centrifugado tres veces durante 60 s cada vez a 2000 rpm. Se agregaron $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en polvo (3,12 g, Nanomyte BE-10, NEI Corporation, Somerset, NJ) y 1,10 g más de NMP a la mezcla de negro de carbono y PVDF y se mezcló por centrifugado la pasta resultante, tres veces durante 60 s cada una a 2000 rpm. Se montó el vial en un baño con hielo y se homogeneizó dos veces utilizando un rotor-estator durante 15 min cada una a 6500 rpm y a continuación, dos veces más durante 15 min cada una a 9500 rpm. Se colocó la pasta en un mortero y se molió manualmente

5 brevemente con una maza para eliminar mejor los agregados. A continuación, se vertió la pasta utilizando una cuchilla raspadora con una altura de entrada de 0,29 mm sobre la hoja de aluminio de 25 μm sin tratar. Se secó la pasta en un horno de convección (modelo FDL-115, Binder Inc., Great River, NY) a 100 °C durante 15 min. El espesor del ánodo fue 71 μm . Se sometió a calandrado el ánodo de 50-mm de ancho resultante de manera similar a la del cátodo que se ha descrito. Se redujo el espesor del ánodo promedio de 71 μm antes del calandrado a 53 μm después del calandrado.

Fabricación de celdas completas de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

10 Se prepararon celdas de botón de electrolito no acuoso ion litio CR2032 para evaluación electroquímica. Se troquelaron los ánodos y cátodos en círculos, se colocaron en un calefactor en la antecámara de una caja de manipulación con guantes, se siguieron secando al vacío durante toda la noche a 100 °C y se introdujeron en una caja de manipulación con guantes de argón (Vacuum Atmospheres, Hawthorne CA, con purificador HE-493). Los diámetros del electrodo fueron un cátodo de 14,1 mm utilizado con un ánodo de 16,0 mm ánodo o un cátodo de 10,1 mm utilizado con un ánodo de 12,3 mm. Todas las celdas tuvieron un cátodo limitado, con una relación entre el peso del titanato de litio y el peso de Fe-LNMO superior a 1,0 para todas las celdas. Las partes de celda de botón (funda, espaciadores, resorte ondulado, junta y tapa) y la punzonadora de celda de botón se obtuvieron de Hohsen Corp. (Osaka, Japón). El separador utilizado fue un separador de poliolefina microporoso de 25 μm de espesor (CG2325, Celgard, Charlotte, NC). El electrolito utilizado en cada uno de los Ejemplos se indica en la Tabla 2.

Ciclo a alta temperatura de celdas completas de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

25 Se sometieron a ciclos celdas completas de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ utilizando un aparato de pruebas de batería comercial (serie 4000, Tulsa, OK) a 55 °C utilizando límites de tensión de 1,9 y 3,4 V. Se llevaron a cabo los primeros 29 ciclos utilizando una carga y descarga de corriente constante a una tasa de carga de 60 mA por gramo de Fe-LNMO. En el 30° ciclo, se redujo la tasa a 24 mA/g. Se repitió este conjunto de 30 ciclos (29+1) 10 veces durante un total de 300 ciclos. Se redujo el número de ciclos antes de que se redujera la capacidad de descarga a 80 % de la capacidad de descarga inicial en el primer ciclo y tal como se muestra en Tabla 1. En la Tabla 2 se muestra el promedio de la capacidad de descarga específica que queda en los ciclos 297-299.

30

Tabla 2

Resultados de ciclo a alta temperatura de celdas completas de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$			
Ejemplo	Electrolito	Vida de ciclo 80% Retención	Capacidad específica tras 298 ciclos mAh/g de cátodo activo
11	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$: EC:	101	25
12	FEC 69:30:1, 0,5 M LiPF_6	182	89
13, Comparativo	$\text{HCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$:EC: FEC	2	3
14, Comparativo	69:30:1, 1.0 M LiPF_6	2	7
15	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$:	178	84
16	EC 70:30, 0,5 M LiPF_6	69	38

REIVINDICACIONES

1. Una batería de iones de litio que comprende:

- 5 (a) una carcasa;
 (b) un ánodo y un cátodo dispuestos en la carcasa y en contacto conductor entre sí, en donde el cátodo comprende un óxido compuesto de manganeso que contiene litio que tiene estructura de espinela como material activo, estando representado el óxido compuesto de manganeso que contiene litio por la fórmula



en donde

15 M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Cr, Fe, Ga, Zn, Co, Nb, Mo, Ti, Zr, Mg, V y Cu,

$$0,38 \leq x < 0,5,$$

20
$$0 < y \leq 0,12,$$

$$0 \leq d \leq 0,3,$$

$$0,00 < z \leq 1,1,$$

25 y z cambia de acuerdo con la liberación y absorción de iones de litio y electrones durante la carga y descarga;

30 (c) una composición de electrolito no acuosa dispuesta en la carcasa y que proporciona una ruta iónicamente conductora entre el ánodo y el cátodo, en donde la composición de electrolito no acuosa comprende al menos una sal de electrolito y al menos un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado, en donde el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado está representado por la siguiente fórmula estructural:



35 en donde R¹ se selecciona del grupo que consiste en CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, y CH(CH₃)₂ y en donde R^f es un grupo alquilo de C₁ a C₃ sustituido con al menos un flúor; y (d) un separador poroso entre el ánodo y el cátodo.

2. La batería de iones de litio de la reivindicación 1 en donde

40 M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Cr, Fe, Ga y Zn,

$$0,4 \leq x < 0,5,$$

45
$$0 < y \leq 0,1,$$

$$z = 1$$

y

50
$$d = 0.$$

3. La batería de iones de litio de la reivindicación 1 en donde el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado se selecciona entre uno o más miembros del grupo que consiste en CH₃C(O)OCH₂CF₂H, CH₃C(O)OCH₂CF₃, y CH₃C(O)OCH₂CF₂CF₂H.

55 4. La batería de iones de litio de la reivindicación 1 en donde M en la fórmula de (b) comprende Fe.

5. La batería de iones de litio de la reivindicación 3 en donde el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado comprende CH₃CO₂CH₂CF₂H.

60 6. La batería de iones de litio de la reivindicación 1 en donde la composición de electrolito no acuosa (c) comprende una mezcla de disolventes que comprende dicho éster de ácido carboxílico acíclico fluorado y al menos un co-disolvente.

7. La batería de iones de litio de la reivindicación 6 en donde la mezcla de disolventes comprende dicho éster de ácido carboxílico acíclico fluorado a entre 50 % y 80 % en peso de la mezcla de disolventes.

65

8. La batería de iones de litio de la reivindicación 6 en donde la mezcla de disolventes comprende $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ y carbonato de etileno.
- 5 9. La batería de iones de litio de la reivindicación 8 en donde $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ comprende entre 50 % y 80% en peso de la mezcla de disolventes.
- 10 10. La batería de iones de litio de la reivindicación 1 en donde la composición de electrolito no acuosa (c) comprende además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en carbonato de fluoroetileno y sus derivados, sulfato de etileno y sus derivados, carbonato de vinil etileno y sus derivados, carbonato de vinileno y sus derivados, anhídrido maleico y sus derivados y acetato de vinilo.
11. La batería de iones de litio de la reivindicación 1 en donde una sal de electrolito en la composición de electrolito no acuosa (c) se selecciona entre uno o más miembros del grupo que consiste en:
- 15 hexafluorofosfato de litio,
 $\text{Li PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$,
 bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio,
 bis(perfluoroetanosulfonil)imida de litio,
 (fluorosulfonil) litio
- 20 (nonafluorobutanosulfonil) imida,
 bis(fluorosulfonil)imida de litio,
 tetrafluoroborato de litio,
 perclorato de litio,
 hexafluoroarsenato de litio,
- 25 trifluorometanosulfonato de litio,
 tris(trifluorometanosulfonil)metida de litio,
 bis(oxalato)borato de litio,
 difluoro(oxalato)borato de litio,
 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ donde x es igual a 0 a 8, y
- 30 una mezcla de fluoruro de litio y receptores de aniones.
12. La batería de iones de litio de la reivindicación 11 en donde la sal de electrolito comprende hexafluorofosfato de litio.
- 35 13. La batería de iones de litio de la reivindicación 1 en donde el ánodo comprende titanato de litio o grafito como material activo.
14. Un dispositivo electrónicamente alimentado o asistido que comprende una batería de iones de litio de acuerdo con la reivindicación 1.
- 40 15. Un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 14 que se fabrica como dispositivo de transporte, un ordenador, un dispositivo de telecomunicaciones, una cámara o una herramienta eléctrica.

Figura 1

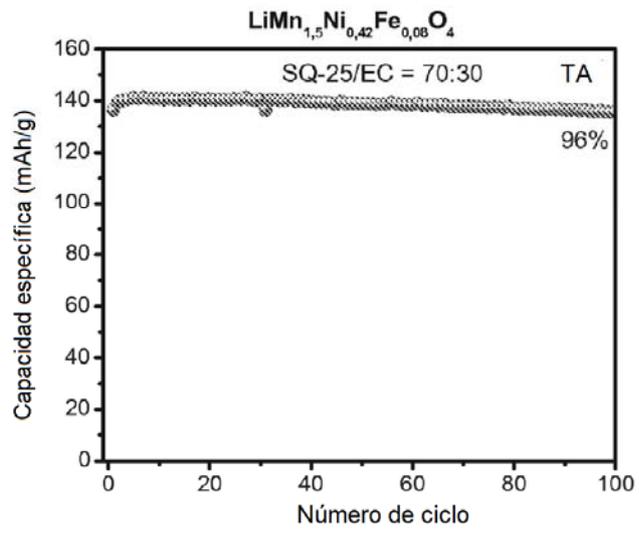


Figura 2

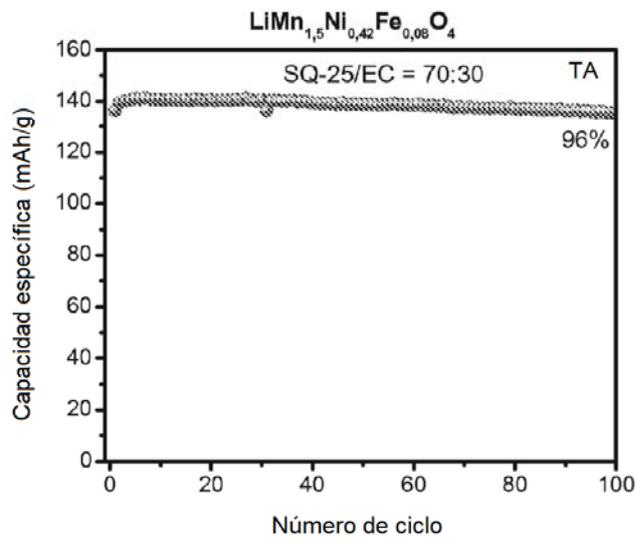


Figura 3

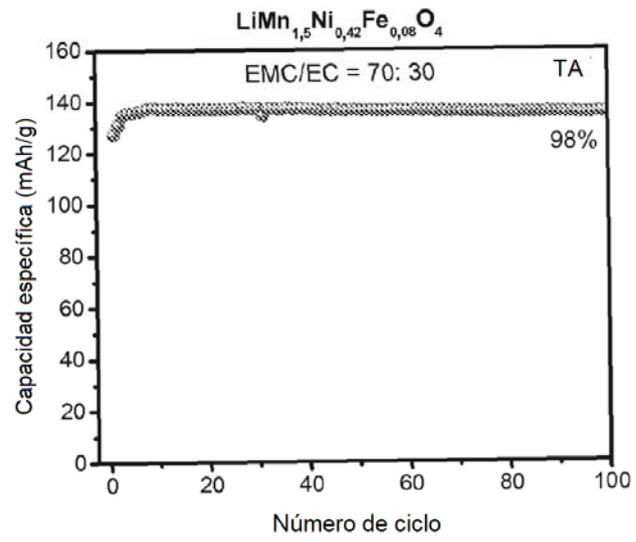


Figura 4

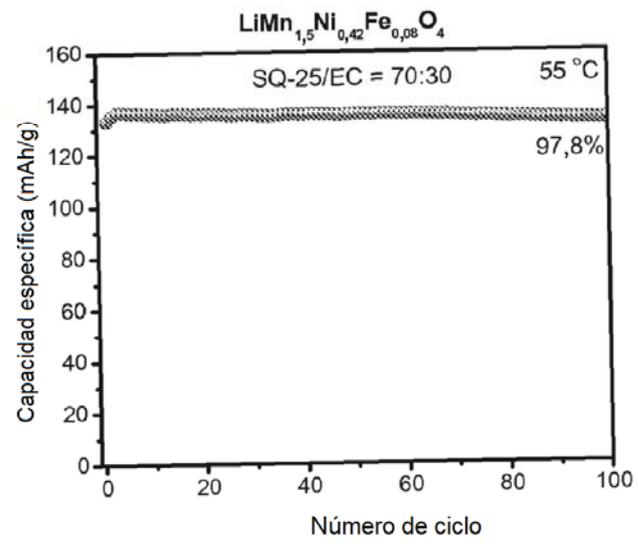


Figura 5

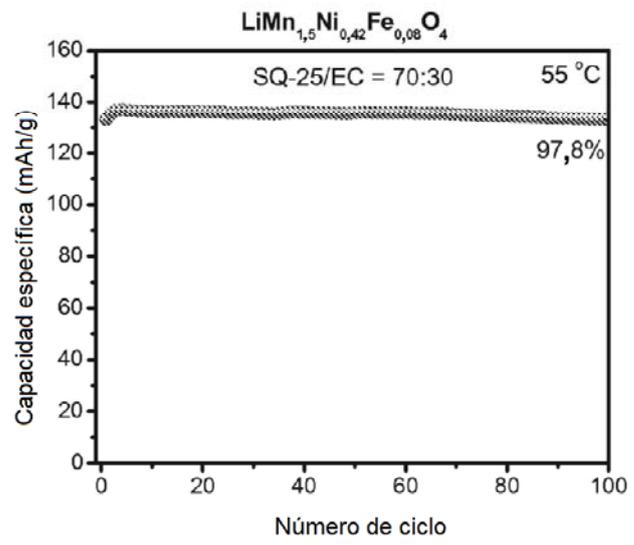
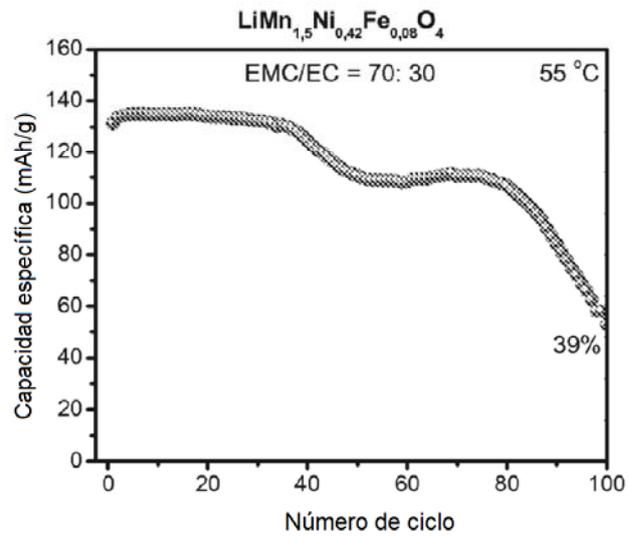


Figura 6



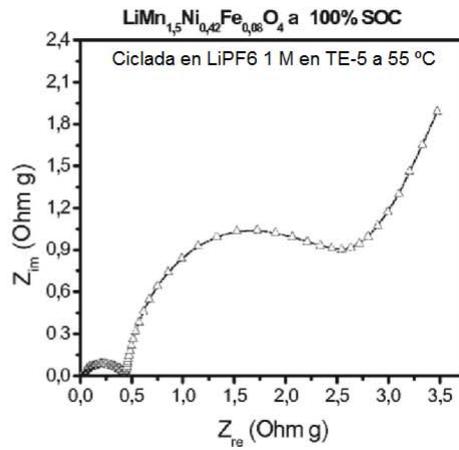


Figura 7a

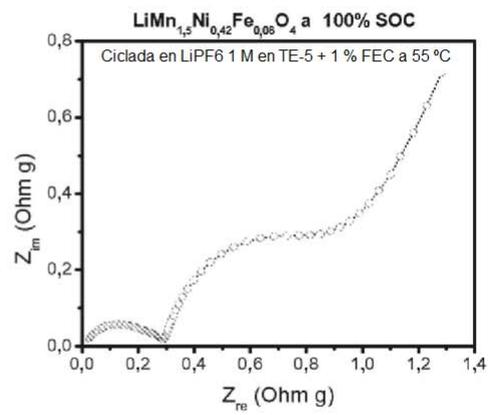


Figura 7b

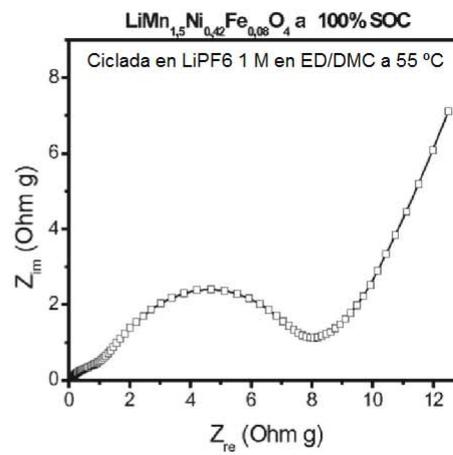


Figura 7c

Figura 8

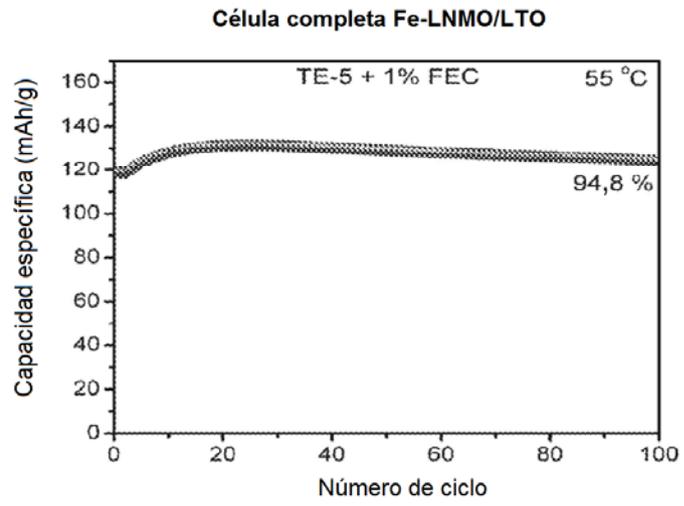


Figura 9

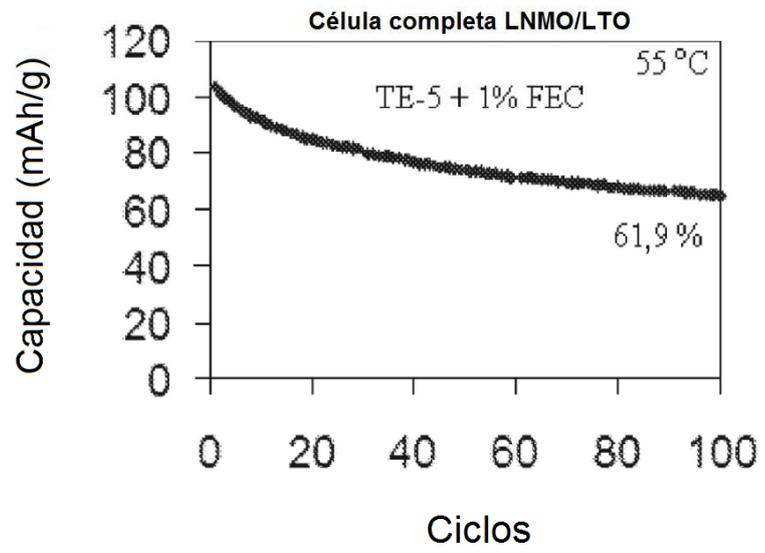


Figura 10

