

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 822**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2015 PCT/US2015/030807**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15179210**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2015 E 15724501 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 3146588**

54 Título: **Composiciones electrolíticas no acuosas que comprenden sulfatos cíclicos y boratos de litio**

30 Prioridad:

23.05.2014 US 201462002349 P

02.07.2014 US 201462020087 P

25.07.2014 US 201462029009 P

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

22.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DUBOIS, CHARLES J.;
KOURTAKIS, KOSTANTINOS;
LIU, JUN J. y
ROELOFS, MARK GERRIT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 686 822 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

Composiciones electrolíticas no acuosas que comprenden sulfatos cíclicos y boratos de litio

5 Campo de la divulgación

En el presente documento, la divulgación se refiere a composiciones electrolíticas que contienen un carbonato no fluorado, un disolvente fluorado, un sulfato cíclico, al menos una sal de borato de litio, seleccionada entre bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, tetrafluoroborato de litio o mezclas de los mismos, y al menos una sal electrolítica. La composición electrolítica comprende, adicionalmente, un carbonato cíclico fluorado. Las composiciones electrolíticas son útiles en las celdas electroquímicas, tales como las baterías de iones de litio.

Antecedentes

15 Los compuestos de carbonato se usan actualmente como disolventes electrolíticos para las baterías no acuosas que contienen electrodos preparados a partir de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o compuestos que comprenden estos metales, por ejemplo, baterías de iones de litio. Los disolventes electrolíticos de batería de iones de litio actuales contienen, típicamente, uno o más carbonatos lineales, tales como carbonato de etil metilo, carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo; y un carbonato cíclico, tal como carbonato de etileno. Sin embargo, estos disolventes electrolíticos pueden descomponerse a potenciales de cátodo de por encima de 4,35 V, lo que puede dar como resultado una pérdida del rendimiento de la batería.

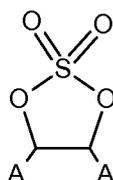
25 Se han investigado diversos enfoques para superar las limitaciones de los disolventes electrolíticos no acuosos de uso común (véase, por ejemplo, el documento CN102983358 A). Aunque estos disolventes electrolíticos pueden usarse en baterías de iones de litio que tengan cátodos de alto potencial, específicamente a voltajes superiores a aproximadamente 4,35 V, tales como LiCoO_2 o $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ en los que $x+y+z$ es aproximadamente 1, cargados a potenciales de cátodo superiores al intervalo de 4,1 a 4,25 V convencional con el fin de acceder a una mayor capacidad, el rendimiento de ciclación puede estar limitado, particularmente a temperaturas altas.

30 Sigue existiendo la necesidad de disolventes electrolíticos y composiciones de los mismos, que tengan un rendimiento mejorado a alta temperatura cuando se usan en una batería de iones de litio, particularmente, una batería del tipo que opera con un cátodo de alto potencial (es decir, de hasta aproximadamente 5 V).

Sumario

35 En una realización, se proporciona, en el presente documento, una composición electrolítica que comprende:

- 40 a) un carbonato no fluorado;
b) un disolvente fluorado;
c) un sulfato cíclico representado mediante la Fórmula:



- 45 en la que cada A es, independientemente, un hidrógeno o un grupo vinilo, alilo, acetilénico o propargilo opcionalmente fluorado;
d) al menos una sal de borato de litio seleccionada entre bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, tetrafluoroborato de litio o mezclas de los mismos; y
e) al menos una sal electrolítica.

50 En una realización, el carbonato no fluorado es carbonato de etileno, carbonato de etil metilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno o mezclas de los mismos.

En una realización, el disolvente fluorado es al menos un disolvente fluorado seleccionado entre ésteres de ácido carboxílico acíclicos fluorados, carbonatos acíclicos fluorados y éteres acíclicos fluorados.

55 En una realización, el sulfato cíclico comprende sulfato de etileno.

En una realización, la sal de borato de litio es bis(oxalato)borato de litio.

60 En la presente invención, La composición electrolítica comprende, adicionalmente, un carbonato cíclico fluorado.

En otra realización, se proporciona un método para preparar una composición electrolítica que comprende combinar a), b), c), d) y e) y un carbonato cíclico fluorado, tal como se ha definido anteriormente, para formar una composición electrolítica.

- 5 En otra realización, se proporciona, en el presente documento, una celda electroquímica que comprende una composición electrolítica desvelada en el presente documento.

En una realización adicional, la celda electroquímica es una batería de iones de litio.

10 Descripción detallada

Tal como se ha usado anteriormente y a lo largo de la divulgación, los siguientes términos, a menos que se indique lo contrario, se definirán de la siguiente manera:

- 15 el término "composición electrolítica", tal como se usa en el presente documento, se refiere a una composición química adecuada para su uso como electrolito en una celda electroquímica.

20 El término "sal electrolítica", tal como se usa en el presente documento, se refiere a una sal iónica que es al menos parcialmente soluble en el disolvente de la composición electrolítica y que se disocia al menos parcialmente en iones en el disolvente de la composición electrolítica para formar una composición electrolítica conductora.

25 El término "ánodo" se refiere al electrodo de una celda electroquímica, en el que se produce la oxidación. En una celda galvánica, tal como una batería, el ánodo es el electrodo cargado negativamente. En una batería secundaria (es decir, recargable), el ánodo es el electrodo en el que se produce oxidación durante la descarga y se produce reducción durante la carga.

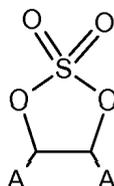
30 El término "cátodo" se refiere al electrodo de una celda electroquímica, en el que se produce la reducción. En una celda galvánica, tal como una batería, el cátodo es el electrodo cargado positivamente. En una batería secundaria (es decir, recargable), el cátodo es el electrodo en el que se produce reducción durante la descarga y se produce oxidación durante la carga.

La expresión "batería de iones de litio" se refiere a un tipo de batería recargable en la que los iones de litio se desplazan desde el ánodo hasta el cátodo durante la descarga y desde el cátodo hasta el ánodo durante la carga.

35 El potencial de equilibrio entre el litio y los iones de litio es el potencial de un electrodo de referencia que usa metal de litio en contacto con el electrolito no acuoso que contiene sal de litio a una concentración suficiente como para dar aproximadamente 1 mol/litro de concentración de iones de litio y se somete a corrientes suficientemente pequeñas de manera que el potencial del electrodo de referencia no se altera significativamente a partir de su valor de equilibrio (Li/Li+). El potencial de tal electrodo de referencia Li/Li+ se asigna en este caso al valor de 0,0 V. El potencial de un ánodo o cátodo significa la diferencia de potencial entre el ánodo o el cátodo y la de un electrodo de referencia Li/Li+. En el presente documento, el voltaje significa la diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo de una celda, ninguno de cuyos electrodos puede operar a un potencial de 0,0 V.

En el presente documento, se desvelan composiciones electrolíticas que comprenden:

- 45 a) un carbonato no fluorado;
b) un disolvente fluorado;
c) un sulfato cíclico representado mediante la Fórmula:



50 en la que cada A es, independientemente, un hidrógeno o un grupo vinilo, alilo, acetilénico, propargilo o alquilo C₁-C₃ opcionalmente fluorado;

- d) al menos una sal de borato de litio seleccionada entre bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, tetrafluoroborato de litio o mezclas de los mismos; y
55 e) al menos una sal electrolítica; y un carbonato cíclico fluorado.

60 El término "carbonato", como se usa en el presente documento, se refiere específicamente a un carbonato orgánico, en el que el carbonato orgánico es un derivado de diéster de dialquilo de ácido carbónico, teniendo el carbonato orgánico una Fórmula general: R'OCOOR", en la que R' y R" se seleccionan, cada uno, independientemente, entre grupos alquilo que tienen al menos un átomo de carbono, en la que los sustituyentes de alquilo pueden ser los

mismos o diferentes, pueden estar saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos, pueden formar una estructura cíclica mediante átomos interconectados o incluir una estructura cíclica como sustituyente de uno o ambos de los grupos alquilo.

5 En la composición electrolítica se usan uno o más carbonatos no fluorados. Los carbonatos no fluorados adecuados incluyen carbonato de etileno, carbonato de etil metilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, carbonato de vinileno, carbonato de di-terc-butilo, carbonato de dipropilo, carbonato de metil propilo, carbonato de etil propil vinileno, carbonato de metil butilo, carbonato de etil butilo, carbonato de propil butilo, carbonato de dibutilo, carbonato de viniletileno, carbonato de dimetilvinileno o mezclas de los mismos. En una
10 realización, el carbonato no fluorado es carbonato de etileno, carbonato de etil metilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el carbonato no fluorado es carbonato de etileno.

15 En las composiciones electrolíticas desveladas en el presente documento, los carbonatos no fluorados o mezclas de los mismos pueden usarse en diversas cantidades en función de las propiedades deseadas de la composición electrolítica. En una realización, el/los carbonato/s no fluorado/s en combinación comprende/n de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 95 % en peso de la composición electrolítica o de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 95 % o de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 80 % en peso de la composición electrolítica o de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 40 % en peso de la composición electrolítica o de
20 aproximadamente el 25 % a aproximadamente el 35 % en peso de la composición electrolítica. En otra realización, el/los carbonato/s no fluorado/s comprende/n de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 10 % en peso de la composición electrolítica o de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 % o de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 10 %.

25 En la composición electrolítica se usan uno o más disolventes fluorados. El disolvente fluorado es al menos un disolvente fluorado seleccionado entre ésteres de ácido carboxílico acíclicos fluorados, carbonatos acíclicos fluorados y éteres acíclicos fluorados. Más específicamente, el disolvente fluorado es:

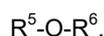
a) un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado representado mediante la Fórmula:



a) un carbonato acíclico fluorado representado mediante la Fórmula:



a) un éter acíclico fluorado representado mediante la Fórmula:



o una mezcla de los mismos;

45 en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan, cada uno, independientemente, un grupo alquilo; la suma de los átomos de carbono en cualquiera de R^1 y R^2 , R^3 y R^4 y R^5 y R^6 es de 2 a 7; al menos dos hidrógenos en R^1 y/o R^2 , R^3 y/o R^4 y R^5 y/o R^6 se reemplazan con flúor; y ninguno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ni R^6 contiene un grupo $-CH_2F$ o $-CHF-$.

50 Los ejemplos de ésteres de ácido carboxílico acíclicos fluorados adecuados incluyen, sin limitación, $CH_3-COO-CH_2CF_2H$ (acetato de 2,2-difluoroetilo, n.º de CAS 1550-44-3), $CH_3-COO-CH_2CF_3$ (acetato de 2,2,2-trifluoroetilo, n.º de CAS 406-95-1), $CH_3CH_2-COO-CH_2CF_2H$ (propionato de 2,2-difluoroetilo, n.º de CAS 1133129-90-4), $CH_3-COO-CH_2CH_2CF_2H$ (acetato de 3,3-difluoropropilo), $CH_3CH_2-COO-CH_2CH_2CF_2H$ (propionato de 3,3-difluoropropilo), $F_2CHCH_2-COO-CH_3$, $F_2CHCH_2-COO-CH_2CH_3$ y $F_2CHCH_2CH_2-COO-CH_2CH_3$ (4,4-difluorobutanoato de etilo, n.º de CAS 1240725-43-2). En una realización, el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado es acetato de 2,2-difluoroetilo ($CH_3-COO-CH_2CF_2H$).

55 En una realización, el número de átomos de carbono en R^1 en la fórmula anterior es 1, 3, 4 o 5.

En otra realización, el número de átomos de carbono en R^1 en la fórmula anterior es 1.

60 En otra realización, R^1 y R^3 en la fórmula anterior no contienen flúor y R^2 y R^4 contienen flúor.

65 Los carbonatos acíclicos fluorados adecuados se representan mediante la Fórmula $R^3-OCOO-R^4$, en la que R^3 y R^4 representan, independientemente, un grupo alquilo lineal o ramificado, la suma de los átomos de carbono en R^3 y R^4 es de 2 a 7, al menos dos hidrógenos en R^3 y/o R^4 se reemplazan con flúor (es decir, al menos dos hidrógenos en R^3 se reemplazan con flúor o al menos dos hidrógenos en R^4 se reemplazan con flúor o al menos dos hidrógenos en R^3 y al menos dos hidrógenos en R^4 se reemplazan con flúor), y ninguno de R^3 ni R^4 contiene un grupo FCH_2 o FCH .

Los ejemplos de carbonatos acíclicos fluorados adecuados incluyen, sin limitación, $\text{CH}_3\text{-OC(O)O-CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (carbonato de metil 2,2-difluoroetilo, n.º de CAS 916678-13-2), $\text{CH}_3\text{-OC(O)O-CH}_2\text{CF}_3$ (carbonato de metil 2,2,2-trifluoroetilo, n.º de CAS 156783-95-8), $\text{CH}_3\text{-OC(O)O-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (carbonato de metil 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, n.º de CAS 156783-98-1), $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{-OCOO-CH}_2\text{CH}_3$ (carbonato de etil 2,2-difluoroetilo, n.º de CAS 916678-14-3) y $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{-OCOO-CH}_2\text{CH}_3$ (carbonato de etil 2,2,2-trifluoroetilo, n.º de CAS 156783-96-9).

Los éteres acíclicos fluorados adecuados se representan mediante la Fórmula: $\text{R}^5\text{-O-R}^6$, en la que R^5 y R^6 representan, independientemente, un grupo alquilo lineal o ramificado, la suma de los átomos de carbono en R^5 y R^6 es de 2 a 7, al menos dos hidrógenos en R^5 y/o R^6 (es decir, al menos dos hidrógenos en R^5 se reemplazan con flúor o al menos dos hidrógenos en R^6 se reemplazan con flúor o al menos los hidrógenos en R^5 se reemplazan con flúor y al menos dos hidrógenos en R^6 se reemplazan con flúor) se reemplazan con flúor y ninguno de R^5 ni R^6 contiene un grupo FCH_2 o FCH . Los ejemplos de éteres acíclicos fluorados adecuados incluyen, sin limitación, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (n.º de CAS 16627-68-2) y $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (n.º de CAS 50807-77-7).

También puede usarse una mezcla de dos o más de estos disolventes de éster de ácido carboxílico acíclico fluorado, carbonato acíclico fluorado y/o éter acíclico fluorado. Un ejemplo no limitante es una mezcla de acetato de 2,2-difluoroetilo y propionato de 2,2-difluoroetilo o una mezcla de acetato de 2,2-difluoroetilo y carbonato de 2,2-difluoroetil metilo.

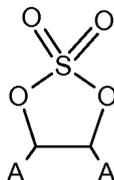
En las composiciones electrolíticas desveladas en el presente documento, los disolventes fluorados o mezclas de los mismos pueden usarse en diversas cantidades en función de las propiedades deseadas de la composición electrolítica. En una realización, el disolvente fluorado comprende de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 95 % en peso de la composición electrolítica. En otra realización, el disolvente fluorado comprende de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 80 % en peso de la composición electrolítica. En otra realización, el disolvente fluorado comprende de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 70 % en peso de la composición electrolítica. En otra realización, el disolvente fluorado comprende de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 70 % en peso de la composición electrolítica. En otra realización, el disolvente fluorado comprende de aproximadamente el 45% a aproximadamente el 65% en peso de la composición electrolítica. En otra realización, el disolvente fluorado comprende de aproximadamente el 6 % a aproximadamente el 30 % en peso de la composición electrolítica.

Los ésteres de ácido carboxílico acíclicos fluorados, los carbonatos acíclicos fluorados y los éteres acíclicos fluorados adecuados para su uso en el presente documento pueden prepararse usando métodos conocidos. Por ejemplo, el cloruro de acetilo puede hacerse reaccionar con 2,2-difluoroetanol (con o sin un catalizador básico) para formar acetato de 2,2-difluoroetilo. Adicionalmente, el acetato de 2,2-difluoroetilo y el propionato de 2,2-difluoroetilo pueden prepararse usando el método descrito por Wiesenhofer et al. (documento WO 2009/040367 A1, Ejemplo 5). Como alternativa, el acetato de 2,2-difluoroetilo puede prepararse usando el método descrito en los Ejemplos, más adelante en el presente documento. Otros ésteres de ácido carboxílico acíclicos fluorados pueden prepararse usando el mismo método usando diferentes sales de carboxilato de partida. De manera similar, el cloroformiato de metilo puede hacerse reaccionar con 2,2-difluoroetanol para formar carbonato de metil 2,2-difluoroetilo. La síntesis de $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ puede realizarse mediante la reacción de 2,2,3,3-tetrafluoropropanol con tetrafluoroetileno en presencia de una base (por ejemplo, NaH , etc.). De manera similar, la reacción de 2,2-difluoroetanol con tetrafluoroetileno produce $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$. Como alternativa, algunos de estos disolventes fluorados pueden adquirirse a través de empresas, tales como Matrix Scientific (Columbia SC). Para obtener mejores resultados, resulta deseable la purificación de los ésteres carboxílicos acíclicos fluorados y los carbonatos acíclicos fluorados hasta un nivel de pureza de al menos aproximadamente el 99,9 %, más particularmente de al menos aproximadamente el 99,99 %. Estos disolventes fluorados pueden purificarse usando métodos de destilación, tales como destilación al vacío o destilación en banda de hilado. De acuerdo con la invención, La composición electrolítica comprende, adicionalmente, un carbonato cíclico fluorado. Los carbonatos cíclicos fluorados adecuados pueden incluir uno o más de carbonato de fluoroetileno, isómeros de carbonato de difluoroetileno, carbonato de trifluoroetileno, carbonato de tetrafluoroetileno o mezclas de los mismos. En una realización, el carbonato cíclico fluorado es carbonato de fluoroetileno, que también se conoce como 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona. En una realización, el carbonato orgánico comprende 4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona; 4,5-difluoro-4-metil-1,3-dioxolan-2-ona; 4,5-difluoro-4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona; 4,4-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona; 4,4,5-trifluoro-1,3-dioxolan-2-ona; o mezclas de las mismas.

En una realización, la composición electrolítica comprende, opcionalmente, de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso de un carbonato cíclico fluorado. En otras realizaciones, la composición electrolítica puede comprender de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 55 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 45 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 35 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso

a aproximadamente el 5 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 3 % en peso del carbonato cíclico fluorado.

5 Las composiciones electrolíticas desveladas en el presente documento también comprenden un sulfato cíclico representado mediante la Fórmula:



10 en la que cada A es, independientemente, un hidrógeno o un grupo vinilo, alilo, acetilénico, propargilo o alquilo C₁-C₃ opcionalmente fluorado. Los grupos vinilo (H₂C=CH-), alilo (H₂C=CH-CH₂-), acetilénico (HC≡C-), propargilo (HC≡C-CH₂-) o alquilo C₁-C₃ pueden estar, cada uno, sin sustituir o parcial o totalmente fluorados. También pueden usarse mezclas de dos o más sulfatos cíclicos. Los sulfatos cíclicos adecuados incluyen sulfato de etileno (1,3,2-dioxatiolano, 2,2-dióxido), 1,3,2-dioxatiolano, 4-etenil-, 2,2-dióxido, 1,3,2-dioxatiolano, 4-etenil-, 2,2-dióxido, 1,3,2-dioxatiolano, dietenil-, 2,2-dióxido, 1,3,2-dioxatiolano, 4-metil-, 2,2-dióxido y 1,3,2-dioxatiolano, 4,5-dimetil-, 2,2-dióxido. En una realización, el sulfato cíclico es sulfato de etileno. En una realización, el sulfato cíclico está presente de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 12 % en peso de la composición electrolítica total o de aproximadamente el 0,5 % en peso a menos de aproximadamente el 10 % en peso, de aproximadamente el 0,5 % en peso a menos de aproximadamente el 5 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 3 % en peso o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 2 % en peso o de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 3 % en peso. En una realización, el sulfato cíclico está presente de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 3 % en peso o de aproximadamente el 1,5 % en peso a aproximadamente el 2,5 % en peso o a aproximadamente el 2 % en peso de la composición electrolítica total.

25 Las composiciones electrolíticas desveladas en el presente documento comprenden al menos una sal de borato de litio seleccionada entre bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, tetrafluoroborato de litio o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, la composición electrolítica comprende bis(oxalato)borato de litio. En otras realizaciones, la composición electrolítica comprende difluoro(oxalato)borato de litio. En algunas realizaciones, la composición electrolítica comprende tetrafluoroborato de litio. La sal de borato de litio puede estar presente en la composición electrolítica en el intervalo del 0,1 a aproximadamente el 10 % en peso, basándose en el peso total de la composición electrolítica, por ejemplo, en el intervalo del 0,1 a aproximadamente el 5,0 % en peso o del 0,3 a aproximadamente el 4,0 % en peso o del 0,5 al 2,0 % en peso.

35 En una realización, la composición electrolítica comprende carbonato de etileno, acetato de 2,2-difluoroetilo, sulfato de etileno y bis(oxalato)borato de litio. En otra realización, la composición electrolítica comprende de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 12 % en peso de sulfato de etileno y de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 3 % en peso de bis(oxalato)borato de litio. En otra realización, la composición electrolítica comprende carbonato de etileno, acetato de 2,2-difluoroetilo, sulfato de etileno, bis(oxalato)borato de litio y comprende, adicionalmente, carbonato de fluoroetileno. En otra realización, la composición electrolítica comprende de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 12 % en peso de sulfato de etileno, de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 3 % en peso de bis(oxalato)borato de litio y comprende, adicionalmente, de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 3 % en peso de un carbonato cíclico fluorado.

45 Las composiciones electrolíticas desveladas en el presente documento contienen también al menos una sal electrolítica. Las sales electrolíticas adecuadas incluyen, sin limitación, hexafluorofosfato (LiPF₆), tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de litio (LiPF₃(C₂F₅)₃), bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, bis(perfluoroetanosulfonil)imida de litio, (fluorosulfonil) (nonafluorobutanosulfonil)imida de litio, 50 bis(fluorosulfonil)imida de litio, tetrafluoroborato de litio, perclorato de litio, hexafluoroarsenato de litio, trifluorometanosulfonato de litio, 55 tris(trifluorometanosulfonil)metido de litio, bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio,

60 Li₂B₁₂F_{12-x}H_x en el que x es igual a entre 0 y 8 y mezclas de fluoruro de litio y receptores de aniones, tales como B(OC₆F₅)₃.

También pueden usarse las mezclas de dos o más de estas sales electrolíticas u otras comparables. En una realización, la sal electrolítica es hexafluorofosfato de litio. La sal electrolítica puede estar presente en la composición electrolítica 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.

Opcionalmente, las composiciones electrolíticas desveladas en el presente documento pueden comprender, adicionalmente, aditivos que son conocidos por aquellos expertos habituales en la materia que son útiles en las composiciones electrolíticas, particularmente para su uso en las baterías de iones de litio. Por ejemplo, las composiciones electrolíticas desveladas en el presente documento también pueden incluir aditivos de reducción de gas que son útiles para la reducción de la cantidad de gas generado durante la carga y la descarga de las baterías de iones de litio. Los aditivos de reducción de gas pueden usarse en cualquier cantidad eficaz, pero también pueden incluirse para que comprendan de aproximadamente el 0,05 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, como alternativa, de aproximadamente el 0,05 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso de la composición electrolítica o, como alternativa, de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 2 % en peso de la composición electrolítica.

Los aditivos de reducción de gas adecuados que se conocen incluyen, de manera convencional, por ejemplo: halobencenos, tales como fluorobenceno, clorobenceno, bromobenceno, yodobenceno o haloalquilbencenos; sulfona de 1,3-propano; anhídrido succínico; benceno de etinil sulfonilo; anhídrido cíclico de ácido 2-sulfobenzoico; sulfona de divinilo; trifenilfosfato (TPP); fosfato de difenil monobutilo (DMP); γ -butirolactona; 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona; 1,2-naftoquinona; 2,3-dibromo-1,4-naftoquinona; 3-bromo-1,2-naftoquinona; 2-acetilfurano; 2-acetil-5-metilfurano; imidazol1-(fenilsulfonil)pirrol de 2-metilo; 2,3-benzofurano; fluoro-ciclotrifosfacenos, tales como 2,4,6-trifluoro-2-fenoxi-4,6-dipropoxi-ciclotrifosfaceno y 2,4,6-trifluoro-2-(3-(trifluorometil)fenoxi)-6-etoxi-ciclotrifosfaceno; benzotriazol; carbonato de perfluoroetileno; anisol; dietilfosfonato; dioxolanos sustituidos con fluoroalquilo, tales como 2-trifluorometildioxolano y 2,2-bistrifluorometil-1,3-dioxolano; borato de trimetileno; dihidro-3-hidroxi-4,5,5-trimetil-2(3H)-furanona; dihidro-2-metoxi-5,5-dimetil-3(2H)-furanona; dihidro-5,5-dimetil-2,3-furandiona; sulfona de propeno; anhídrido de ácido diglicólico; oxalato de di-2-propinilo; γ -lactona de ácido 4-hidroxi-3-pentenoico; $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)_2$; $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3$; α -metilen- γ -butirolactona; 3-metil-2(5H)-furanona; 5,6-dihidro-2-piranona; dietilén glicol, diacetato; dimetacrilato de trietilen glicol; diacetato de triglicol; anhídrido de 1,2-etanodisulfónico; anhídrido de 1,3-propanodisulfónico; 1,2,7-oxaditiepano de 2,2,7,7-tetraóxido; 1,2,5-oxaditilano de 3-metil-2,2,5,5-tetraóxido; hexametoxiciclotrifosfaceno; 4,5-dimetil-4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona; 2-etoxi-2,4,4,6,6-pentafluoro-2,2,4,4,6,6-hexahidro-1,3,5,2,4,6-triazatrilfosforina; 2,2,4,4,6-pentafluoro-2,2,4,4,6,6-hexahidro-6-metoxi-1,3,5,2,4,6-triazatrilfosforina; 4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona; 1,4-bis(etenilsulfonil)-butano; bis(vinilsulfonil)-metano; 1,3-bis(etenilsulfonil)-propano; 1,2-bis(etenilsulfonil)-etano; y 1,1'-[oxibis(metilensulfonil)] bis-eteno.

Otros aditivos adecuados que pueden usarse son los neutralizantes de HF, tales como silanos, silazanos (Si-NH-Si), epóxidos, aminas, aziridinas (que contienen dos carbonos), sales de ácido carbónico, tales como oxalato de litio, B_2O_5 , ZnO y sales inorgánicas fluoradas.

En otra realización, se proporciona, en el presente documento, una celda electroquímica que comprende un alojamiento, un ánodo y un cátodo dispuestos en el alojamiento y en contacto iónicamente conductor entre sí, una composición electrolítica, tal como se ha descrito anteriormente, que proporciona una vía iónicamente conductora entre el ánodo y el cátodo, y un separador poroso o microporoso entre el ánodo y el cátodo. El alojamiento puede ser cualquier recipiente adecuado que aloje los componentes de la celda electroquímica. El ánodo y el cátodo pueden estar comprendidos de cualquier material conductor adecuado, en función del tipo de celda electroquímica. Los ejemplos adecuados de materiales de ánodo incluyen, sin limitación, metal de litio, aleaciones de metal de litio, titanato de litio, aluminio, platino, paladio, grafito, óxidos de metales de transición y óxido de estaño litiado. Los ejemplos adecuados de materiales de cátodo incluyen, sin limitación, grafito, aluminio, platino, paladio, óxidos de metales de transición electroactivos que comprenden óxido de estaño de indio, litio o sodio y polímeros conductores, tales como polipirrol y polivinilferroceno.

El separador poroso sirve para prevenir el cortocircuito entre el ánodo y el cátodo. El separador poroso consiste, típicamente, en una lámina monocapa o multicapa de un polímero microporoso, tal como polietileno, polipropileno o una combinación de los mismos. El tamaño de poro del separador poroso es lo suficientemente grande como para permitir el transporte de iones, pero lo suficientemente pequeño como para prevenir el contacto del ánodo y el cátodo ya sea directamente o de la penetración de partículas o las dendritas que pueden formarse en el ánodo y el cátodo.

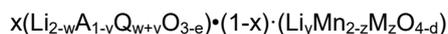
En otra realización, la celda electroquímica es una batería de iones de litio. Los materiales de cátodo adecuados para una batería de iones de litio incluyen, sin limitación, compuestos electroactivos que comprenden metales de transición y litio, tales como LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ o LiV_3O_8 ; $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0,90 \leq a \leq 1,8$ y $0,001 \leq b \leq 0,1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{R}_e\text{O}_2 \cdot f\text{Zr}$ en el que $0,8 \leq a \leq 1,2$, $0,1 \leq b \leq 0,5$, $0,2 \leq c \leq 0,7$, $0,05 \leq d \leq 0,4$, $0 \leq e \leq 0,2$, $b + c + d + e$ es aproximadamente 1 y $0 \leq f \leq 0,08$;

Li_aA_{1-b}R_bD₂ (0,90 ≤ a ≤ 1,8 y 0 ≤ b ≤ 0,5);
 Li_aE_{1-b}R_bO_{2-c}D_c (0,90 ≤ a ≤ 1,8, 0 ≤ b ≤ 0,5 y 0 ≤ c ≤ 0,05);
 Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-d}Z_d en el que 0,9 ≤ a ≤ 1,8, 0 ≤ b ≤ 0,4, 0 ≤ c ≤ 0,05 y 0 ≤ d ≤ 0,05;
 Li_{1+z}Ni_{1-x-y}Co_xAl_yO₂ en el que 0 < x < 0,3, 0 < y < 0,1 y 0 < z < 0,06;
 5 LiNi_{0,5}Mn₁₅O₄; LiFePO₄, LiMnPO₄, LiCoPO₄, and LiVPO₄F.

En las fórmulas químicas anteriores A es Ni, Co, Mn o una combinación de los mismos; D es O, F, S, P o una combinación de los mismos; E es Co, Mn o una combinación de los mismos; G es Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V o una combinación de los mismos; R es Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, un elemento de tierra rara o una combinación de los mismos; Z es F, S, P o una combinación de los mismos. Los cátodos adecuados incluyen aquellos desvelados en las patentes estadounidenses n.º 5.962.166, 6.680.145, 6.964.828, 7.026.070, 7.078.128, 7.303.840, 7.381.496, 7.468.223, 7.541.114, 7.718.319, 7.981.544, 8.389.160, 8.394.534 y 8.535.832, y las referencias en las mismas. Por "elemento de tierra rara" se entiende los elementos de lantánido de La a Lu e Y y Sc. En otra realización, el material de cátodo es un cátodo de NMC; es decir, un cátodo de LiNiMnCoO; más específicamente, los cátodos en los que la relación atómica de Ni:Mn:Co es 1:1:1 (Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-d}Z_d en el que 0,98 ≤ a ≤ 1,05, 0 ≤ d ≤ 0,05, b = 0,333, c = 0,333, en el que R comprende Mn) o en los que la relación atómica de Ni:Mn:Co es 5:3:2 (Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-d}Z_d en el que 0,98 ≤ a ≤ 1,05, 0 ≤ d ≤ 0,05, c = 0,3, b = 0,2, en el que R comprende Mn).

En otra realización, el cátodo en la batería de iones de litio desvelada en el presente documento comprende un material activo de cátodo que presenta una capacidad superior a 30 mAh/g en el intervalo de potencial superior a 4,6 V frente a un electrodo de referencia Li/Li⁺. Un ejemplo de tal cátodo es un cátodo de manganeso estabilizado que comprende un óxido compuesto de manganeso que contiene litio que tiene una estructura de espinela como material activo de cátodo. El óxido compuesto de manganeso que contiene litio en un cátodo adecuado para su uso en el presente documento comprende óxidos de la Fórmula Li_xNi_yM_zMn_{2-y-z}O_{4-d}, en la que x es de 0,03 a 1,0; x cambia de acuerdo con la liberación y la captación de electrones e iones de litio durante la carga y descarga; y es de 0,3 a 0,6; M comprende uno o más de Cr, Fe, Co, Li, Al, Ga, Nb, Mo, Ti, Zr, Mg, Zn, V y Cu; z es de 0,01 a 0,18; y d es de 0 a 0,3. En una realización en la fórmula anterior, y es de 0,38 a 0,48, z es de 0,03 a 0,12 y d es de 0 a 0,1. En una realización en la fórmula anterior, M es uno o más de Li, Cr, Fe, Co y Ga. Los cátodos de manganeso estabilizados también pueden comprender materiales compuestos en capas de espinela que contienen un componente de espinela que contiene manganeso y una estructura en capas rica en litio, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 7.303.840.

En otra realización, el cátodo en la batería de litio desvelada en el presente documento comprende un material compuesto representado mediante la estructura de la Fórmula:



en la que:

x es de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,1;
 A comprende uno o más de Mn o Ti;
 Q comprende uno o más de Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Nb, Ni, Ti, V, Zn, Zr o Y;
 e es de 0 a aproximadamente 0,3;
 45 v es de 0 a aproximadamente 0,5;
 w es de 0 a aproximadamente 0,6;
 M comprende uno o más de Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Nb, Ni, Si, Ti, V, Zn, Zr o Y;
 d es de 0 a aproximadamente 0,5;
 y es de aproximadamente 0 a aproximadamente 1; y
 50 y es de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1; y

y en la que el componente de Li_yMn_{2-z}M_zO_{4-d} tiene una estructura de espinela y el componente de Li_{2-w}Q_{w+v}A_{1-v}O_{3-e} tiene una estructura en capas.

En otra realización, el cátodo en la batería de iones de litio desvelada en el presente documento comprende un material activo de cátodo que se carga hasta un potencial superior a o igual a aproximadamente 4,1 V o superior a 4,35 V o superior a 4,5 V o superior a 4,6 V frente a un electrodo de referencia Li/Li⁺. Otros ejemplos son los cátodos de liberación de oxígeno de alta capacidad de capas intercaladas, tales como aquellos descritos en la patente estadounidense n.º 7.468.223 cargados a potenciales de carga superior por encima de 4,5 V.

Un material activo de cátodo adecuado para su uso en el presente documento puede prepararse usando métodos, tales como el método del precursor de hidróxido descrito por Liu et al. (J. Phys. Chem. C 13:15073-15079, 2009). En ese método, los precursores de hidróxido se precipitan a partir de una solución que contiene las cantidades requeridas de manganeso, níquel y otros acetatos de metal/es deseado/s mediante la adición de KOH. El precipitado resultante se seca en horno y, después, se cuece con la cantidad requerida de LiOH•H₂O a entre aproximadamente 800 y aproximadamente 1 000 °C en oxígeno durante 3 a 24 horas. Como alternativa, el material activo de cátodo

puede prepararse usando un proceso de reacción en fase sólida o un proceso de sol-gel, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 5.738.957 (Amina).

Un cátodo, en el que está contenido el material activo de cátodo, adecuado para su uso en el presente documento puede prepararse mediante métodos, tales como el mezclado de una cantidad eficaz del material activo de cátodo (por ejemplo, de aproximadamente el 70 % en peso a aproximadamente el 97 % en peso), un aglutinante polimérico, tal como difluoruro de polivinilideno, y carbono conductor en un disolvente adecuado, tal como N-metilpirrolidona, para generar una pasta, que después se reviste sobre un recolector de corriente, tal como lámina de aluminio, y se seca para formar el cátodo.

Una batería de iones de litio, tal como se desvela en el presente documento, comprende, adicionalmente, un ánodo, que comprende un material activo de ánodo que es capaz de almacenar y liberar iones de litio. Los ejemplos de materiales activos de ánodo adecuados incluyen, sin limitación, aleaciones de litio, tales como aleación de litio-aluminio, aleación de litio-plomo, aleación de litio-silicio, aleación de litio-estaño y similares; materiales de carbono, tales como grafito y microperlas de mesocarbono (MCMB); materiales que contienen fósforo, tales como fósforo de color negro, MnP_4 y CoP_3 ; óxidos de metal, tales como SnO_2 , SnO y TiO_2 ; nanocompuestos que contienen antimonio o estaño, por ejemplo, nanocompuestos que contienen antimonio, óxidos de aluminio, titanio, o molibdeno, y carbono, tales como aquellos descritos por Yoon et al. (Chem. Mater. 21,3898-3904, 2009); y titanatos de litio, tales como $Li_4Ti_5O_{12}$ y $LiTi_2O_4$. En una realización, el material activo de ánodo es grafito o titanato de litio. En otra realización, el ánodo es grafito.

Un ánodo puede prepararse mediante un método similar al descrito anteriormente para un cátodo en el que, por ejemplo, un aglutinante, tal como un copolímero basado en fluoruro de vinilo, se disuelve o dispersa en un disolvente orgánico o agua, que después se mezcla con el material conductor y activo para obtener una pasta. La pasta se reviste sobre una lámina de metal, preferentemente una lámina de aluminio o cobre, que va a usarse como recolector de corriente. La pasta se seca, preferentemente con calor, de manera que la masa activa se une al recolector de corriente. Los materiales activos de ánodo adecuados y los ánodos están disponibles en el mercado a través de empresas, tales como Hitachi NEI Inc. (Somerset, NJ) y Farasis Energy Inc. (Hayward, CA).

Una batería de iones de litio, tal como se desvela en el presente documento, contiene también un separador poroso entre el ánodo y el cátodo. El separador poroso sirve para prevenir el cortocircuito entre el ánodo y el cátodo. El separador poroso consiste, típicamente, en una lámina monocapa o multicapa de un polímero microporoso, tal como polietileno, polipropileno, poliamida o poliimida o una combinación de los mismos. El tamaño de poro del separador poroso es lo suficientemente grande como para permitir el transporte de iones para proporcionar el contacto iónicamente conductor entre el ánodo y el cátodo, pero lo suficientemente pequeño como para prevenir el contacto del ánodo y el cátodo ya sea directamente o de la penetración de partículas o las dendritas que pueden formarse en el ánodo y el cátodo. Los ejemplos de separadores porosos adecuados para su uso en el presente documento se desvelan en la solicitud estadounidense SN 12/963.927 (presentada el 09 de diciembre de 2010, la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2012/0149852, ahora la patente estadounidense n.º 8.518.525).

El alojamiento 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 anteriormente. Tal recipiente puede fabricarse en la forma de un cilindro pequeño o grande, una caja prismática o una bolsa.

La batería de iones de litio desvelada en el presente documento puede usarse para el almacenamiento en red o como fuente de alimentación en diversos dispositivos asistidos o alimentados electrónicamente ("Dispositivo electrónico"), tal como un ordenador, una cámara, una radio o una herramienta eléctrica, diversos dispositivos de telecomunicaciones o diversos dispositivos de transporte (incluyendo un vehículo a motor, automóvil, camión, autobús o avión).

En otra realización, se proporciona un método para preparar una composición electrolítica, comprendiendo el método combinar a) un carbonato no fluorado; b) un disolvente fluorado; c) un sulfato cíclico; d) al menos una sal de borato de litio seleccionada entre bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, tetrafluoroborato de litio o mezclas de los mismos; e) al menos una sal electrolítica; y un carbonato cíclico fluorado para formar una composición electrolítica. Los componentes a), b), c), d) y e) son tal como se definen en el presente documento y pueden combinarse en cualquier orden adecuado.

Ejemplos

Los conceptos desvelados en el presente documento se describirán, adicionalmente, en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones.

El significado de las abreviaturas usadas es tal como sigue: "g" significa gramo/s, "mg" significa miligramo/s, "µg" significa microgramo/s, "l" significa litro/s, "ml" significa mililitro/s, "mol" significa mol/es, "mmol" significa milimol/es, "M" significa concentración molar, "% en peso" significa porcentaje en peso, "mm" significa milímetro/s, "ppm" significa partes por millón, "h" significa hora/s, "min" significa minuto/s, "A" significa amperios, "mA" significa

miliamperio/s, "mAh/g" significa miliamperios hora/s por gramo, "V" significa voltio/s, "xC" se refiere a una corriente constante que es el producto de x y una corriente en A que es numéricamente igual a la capacidad nominal de la batería expresada en Ah, "rpm" significa revoluciones por minuto, "RMN" significa espectroscopía de resonancia magnética nuclear, "CG/EM" significa cromatografía de gases/espectrometría de masas, "Ej" significa Ejemplo y "Ej. comp." significa Ejemplo comparativo.

Materiales y métodos

Preparación de cátodo

Preparación de imprimación en recolector de corriente de lámina de aluminio, usando un compuesto de poliimida/carbono

Para preparar el ácido poliámico, se preparó, en primer lugar, un prepolímero. El 20,6 % en peso de prepolímero de PMDA:ODA se preparó usando una estequiometría de 0,98:1 de PMDA/ODA (prepolímero de dianhídrido piromelítico/ODA (4,4'-diaminodifenil éter)). Este se preparó mediante la disolución del ODA en N-metilpirrolidona (NMP) en el transcurso de aproximadamente 45 minutos a temperatura ambiente con agitación suave. El polvo de PMDA se añadió lentamente (en pequeñas alícuotas) a la mezcla para controlar cualquier aumento de temperatura en la solución; la adición del PMDA se realizó en aproximadamente dos horas. La adición y la agitación de la solución resultante se realizaron en condiciones de temperatura controlada. La concentración final del ácido poliámico fue del 20,6 % en peso y la relación molar del anhídrido respecto al componente de amina fue de aproximadamente 0,98:1.

En un recipiente separado, se preparó una solución del 6 % en peso de anhídrido piromelítico (PMDA) mediante la combinación de 1,00 g de PMDA (Aldrich 412287, Allentown, PA) y 15,67 g de NMP (N-metilpirrolidona). Se añadieron lentamente 4,0 g de la solución de PMDA al prepolímero y se aumentó la viscosidad a aproximadamente 90 000 poises (medida mediante un viscosímetro de Brookfield, husillo n.º 6). Esto dio como resultado una solución de prepolímero finalizado en la que la relación de PMDA:ODA final calculada fue 1,01:1.

Después, se diluyeron 5,196 g del prepolímero finalizado con 15,09 g de NMP para crear una solución del 5 % en peso. En un vial, se añadieron 16,2342 g de la solución de prepolímero finalizado diluida a 0,1838 g de negro de carbono TimCal Super C-65. Esto se diluyó, adicionalmente, con 9,561 g de NMP para un contenido final de sólidos del 3,4 % en peso, con una relación de prepolímero:carbono de 2,72. Se usó un pulverizador Paasche Airbrush VL n.º 3 (Paasche Airbrush Company, Chicago, IL) para pulverizar este material sobre la lámina de aluminio (25 µm de espesor, 1145-0, Allfoils, Brooklyn Heights, OH). La lámina se pesó antes de la pulverización para identificar el revestimiento necesario para alcanzar una densidad deseada de 0,06 mg/cm². Después, la lámina se alisó sobre una placa de vidrio y se pulverizó a mano con el aerógrafo hasta que se revistió. Después, se secó la lámina a 125 °C en una placa caliente y se midió para garantizar que se alcanzaba la densidad deseada. Se halló que la lámina estaba revestida con 0,06 mg/cm² del ácido poliámico. Una vez que se secó la lámina y con el revestimiento deseado, se imidizó la lámina a 400 °C siguiente el procedimiento de imidización siguiente:

de 40 °C a 125 °C (rampa a 4 °C/min)
de 125 °C a 125 °C (30 min de inmersión)
de 125 °C a 250 °C (rampa a 4 °C/min)
de 250 °C a 250 °C (30 min de inmersión)
de 250 °C a 400 °C (rampa a 5 °C/min)
de 400 °C a 400 °C (20 min de inmersión)

Revestimiento de la capa electroactiva de cátodo sobre la lámina de Al imprimada

Preparación de la pasta

El aglutinante usado fue un aglutinante Solef® 5130 (Solvay, Houston, TX) que se diluyó en una solución del 5,5 % en NMP (N-metilpirrolidona, Sigma Aldrich, St. Louis, MO). Se usaron los siguientes materiales para preparar una pasta de electrodo: 6,0352 g de polvo activo de cátodo de 1,1,1 NMC de Farasis (Ni, Mn, Co, Farasis Energy, Hayward, CA); 0,3342 g de negro de carbono (Denka sin comprimir, DENKA Corp., Japón); 6,0971 g de PVDF (difluoruro de polivinilideno (Solef® 5130) diluido con 2,1491 g de NMP (parte 1) + 0,3858 g de NMP (parte 2) (Sigma Aldrich)). Los materiales se combinaron en una relación de 90:5:5, polvo activo de cátodo:PVDF:negro de carbono, tal como se describe más adelante. La pasta final contenía el 44,7 % en peso de sólidos.

El negro de carbono, la primera parte de NMP, y la solución de PVDF se combinaron en un recipiente de plástico THINKy y se mezclaron centrífugamente (ARE-310, Thinky USA, Inc., Laguna Hills, CA) durante 2 minutos a 2 000 rpm. El polvo activo de cátodo y la 2ª parte de NMP se añadieron y la pasta se mezcló centrífugamente una vez de nuevo a 2 000 rpm durante 2 minutos. Se sumergió un cuerno ultrasónico en la pasta y se aplicó energía ultrasónica durante aproximadamente tres segundos.

La lámina de aluminio (25 µm de espesor, 1145-0, Alfoils, Brooklyn Heights, OH) se sometió a tratamiento previo con una imprimación de poliimida/carbono, tal como se ha descrito anteriormente.

Revestimiento y calandrado del electrodo de cátodo

La pasta se moldeó manualmente usando cuchillas de racleta con una altura de compuerta de molino de 5 mil más 2 mil de cinta Kapton® para producir una apertura total de compuerta de 7 mil sobre la lámina de aluminio imprimada. Los electrodos se secaron durante 60 minutos a 90 °C en un horno de vacío. Los cátodos de 51 mm de ancho resultantes se colocaron entre láminas de latón de 125 mm de espesor y se hicieron pasar a través de una calandria tres veces usando rollos de acero de 100 mm de diámetro a 125 °C aumentando la presión en cada pasada, a presiones de 124,106 kPa (18 psi), 165,474 kPa (24 psi) y 206,843 kPa (30 psi). La calandria se ajustó para que tuviera una fuerza de compresión (en kg (lb)) = aprox. 17,5 (37,8) X presión del regulador (kPa). Las cargas del material activo de cátodo fueron aproximadamente 7,57-8,0 mg/cm².

Preparación de ánodo

El siguiente es un procedimiento típico usado para la preparación de los ánodos usados en los Ejemplos en el presente documento. Se preparó una pasta de ánodo a partir de los siguientes materiales: 5,00 g de grafito (CPreme® G5, Conoco-Phillips, Huston, TX); 0,2743 g de negro de carbono (Super C65, Timcal, Westlake, OH); 3,06 g de PVDF (13 % en NMP. KFL n.º 9130, Kureha America Corp.); 11,00 g de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP); y 0,0097 g de ácido oxálico. Los materiales se combinaron en una relación de 88 : 0,17 : 7 : 4,83, grafito : ácido oxálico : PVDF : negro de carbono, tal como se describe más adelante. La pasta final contenía el 29,4 % de sólidos.

El ácido oxálico, el negro de carbono, la NMP y la solución de PVDF se combinaron en un vial de plástico. Los materiales se mezclaron durante 60 s a 2 000 rpm usando un mezclador centrífugo planetario. El mezclado se repitió una segunda vez. Después, se añadió el grafito. La pasta resultante se mezcló, de manera centrífuga, dos veces. El vial se montó en un baño de hielo y se homogeneizó dos veces usando un rotor-estator durante 15 min cada vez a 6 500 rpm y, después, dos veces más durante 15 min a 9 500 rpm. El punto en el que el eje del estator entró en el vial se envolvió con lámina de aluminio para minimizar el ingreso de vapor de agua al vial. Entre cada uno de los cuatro períodos de homogeneización, el homogeneizador se desplazó a otra posición en el vial de la pasta. Después, se mezcló, de manera centrífuga, la pasta tres veces.

La pasta se moldeó usando una cuchilla de racleta con una altura de compuerta de 230 µm sobre una lámina de cobre (CF-LBX-10, Fukuda, Kioto, Japón) usando la máquina de revestimiento automática. Los electrodos se secaron durante 30 min a 95 °C en el horno de convección mecánica. Los ánodos de 51 mm de ancho resultantes se colocaron entre láminas de latón de 125 µm de espesor y se hicieron pasar a través de una calandria tres veces usando rollos de acero de 100 mm de diámetro a temperatura ambiente con fuerzas de compresión que aumentaban en cada una de las pasadas, partiendo de 260 kg con la pasada final a 770 kg.

La carga del componente activo de ánodo fue de aproximadamente 4,2-4,4 mg/cm².

Fabricación de la celda de tipo moneda

Se retiraron por perforación ánodos de 14,3 mm de diámetro y cátodos de 12,7 mm de diámetro circulares de las láminas de electrodo descritas anteriormente, se colocaron en un calentador en la antecámara de una caja de guantes (Vacuum Atmospheres, Hawthorne, CA, con purificador HE-493), se secaron adicionalmente al vacío durante una noche a 90 °C y se pusieron en una caja de guantes llena de argón. Se prepararon celdas de tipo moneda CR2032 de iones de litio de electrolito no acuosas para la evaluación electroquímica. Las partes de celda de tipo moneda (caja, espaciadores, resorte ondulado, junta y tapa) y la herramienta para engarzar celdas de tipo moneda se obtuvieron a través de Hohsen Corp (Osaka, Japón). El separador fue un Celgard 2500 (Celgard/Polypore International, Charlotte, NC).

Evaluaciones de las celdas de tipo moneda a 25 °C

Las celdas de tipo moneda se ciclaron dos veces para la formación usando un aparato para ensayo de batería comercial (Serie 4000, Maccor, Tulsa, OK) a temperatura ambiente usando una carga y descarga de corriente constante entre límites de voltaje de 3,0 - 4,6 V a una corriente de 17,5 mA por gramo de material activo de cátodo, que es aproximadamente una tasa de 0,1C. Siguiendo este procedimiento, las celdas de tipo moneda se ciclaron usando una carga y descarga de corriente constante entre límites de voltaje de 3,0 - 4,6 V a una corriente de 87,5 mA por gramo de material activo de cátodo, que es aproximadamente una tasa de C/2. Durante cada etapa de carga, el voltaje se mantuvo, como consecuencia, a 4,6 V hasta que se redujo la corriente hasta C/20 (aproximadamente 8,75 mA por gramo de material activo de cátodo).

Síntesis de electrolitos

Preparación representativa de acetato de 2,2-difluoroetilo

El acetato de 2,2-difluoroetilo usado en los siguientes Ejemplos se preparó mediante la reacción de acetato de potasio con $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{Br}$. El siguiente es un procedimiento típico usado para la preparación.

El acetato de potasio (Aldrich, Milwaukee, WI, 99 %) se secó a $100\text{ }^\circ\text{C}$ con un vacío de 0,5-1 mm de Hg (66,7-133 Pa) durante 4 a 5 h. El material secado tenía un contenido de agua de menos de 5 ppm, tal como se determinó mediante la titulación de Karl Fischer. En una caja seca, se colocaron 212 g (2,16 mol, 8 % en moles de exceso) del acetato de potasio secado en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 1,0 l que contenía una barra de agitación magnética pesada. El matraz se retiró de la caja seca, se transfirió a una campana extractora y se equipó con un pozo de termopar, un condensador de hielo seco y un embudo adicional.

El sulfolano (500 ml, Aldrich, 99 %, 600 ppm de agua, tal como se determinó mediante la titulación de Karl Fischer) se fundió y se añadió al matraz de fondo redondo de 3 bocas como un líquido en un flujo de nitrógeno. Se inició la agitación y la temperatura de la reacción se llevó a aproximadamente $100\text{ }^\circ\text{C}$. El $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (290 g, 2 mol, E.I. du Pont de Nemours and Co., 99 %) se colocó en el embudo adicional y se añadió lentamente al medio de reacción. La adición fue ligeramente exotérmica y la temperatura del medio de reacción se elevó hasta $120\text{-}130\text{ }^\circ\text{C}$ en 15-20 min después del inicio de la adición. La adición de $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{Br}$ se mantuvo a una velocidad que mantenía la temperatura interna a $125\text{-}135\text{ }^\circ\text{C}$. La adición tardó aproximadamente 2-3 h. El medio de reacción se agitó a $120\text{-}130\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h adicionales (típicamente, la conversión de bromuro en este punto fue de aproximadamente el 90-95 %). Después, el medio de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se agitó durante una noche. A la siguiente mañana, el calentamiento se reanudó durante otras 8 h más.

En este punto, el bromuro de partida no era detectable mediante RMN y el medio de reacción en bruto contenía el 0,2-0,5 % de 1,1-difluoroetanol. El condensador de hielo seco en el matraz de reacción se reemplazó por un adaptador de manguera con una válvula de Teflon® y el matraz se conectó a una bomba de vacío mecánica a través de una trampa de frío ($-78\text{ }^\circ\text{C}$, hielo seco/acetona). El producto de reacción se transfirió a la trampa de frío a $40\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$ con un vacío de 1-2 mm de Hg (de 133 a 266 Pa). La transferencia tardó aproximadamente 4-5 h y dio como resultado 220-240 g de $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_3$ en bruto de aproximadamente el 98-98,5 % de pureza, que se contaminó con una pequeña cantidad de $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (aproximadamente el 0,1-0,2 %), $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (0,2-0,8 %), sulfolano (aproximadamente el 0,3-0,5 %) y agua (600-800 ppm). La purificación adicional del producto en bruto se llevó a cabo usando destilación en banda de hilado a presión atmosférica. La fracción que tenía un punto de ebullición entre $106,5\text{-}106,7\text{ }^\circ\text{C}$ se recogió y el perfil de impurezas se controló usando CG/EM (columna capilar HP5MS, siloxano de fenil-metilo, Agilent19091S-433, 30 m, $250\text{ }\mu\text{m}$, $0,25\text{ }\mu\text{m}$; gas portador: He, caudal de 1 ml/min; programa de temperatura: $40\text{ }^\circ\text{C}$, 4 min, rampa de temp. $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $230\text{ }^\circ\text{C}$, 20 min). Típicamente, la destilación de 240 g de producto en bruto proporcionó aproximadamente 120 g de $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_3$ del 99,89 % de pureza, (250-300 ppm de H_2O) y 80 g de material del 99,91 % de pureza (que contenía aproximadamente 280 ppm de agua). El agua se retiró del producto destilado mediante tratamiento con tamices moleculares 3A, hasta que el agua no era detectable mediante titulación de Karl Fischer (es decir, $<1\text{ ppm}$).

EJEMPLO 1

DFEA/EC + 2 % en peso de sulfato de etileno, 2 % en peso de LiBOB, 2 % en peso de FEC

En una caja seca purgada con nitrógeno, el LiBOB [bis(oxalato)borato de litio, Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI] se purificó mediante el siguiente procedimiento. Se añadieron 11,25 g de LiBOB a un vaso de precipitados de 400 ml con 50 ml de acetonitrilo anhidro. La mezcla se agitó y se calentó hasta $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 30 minutos. La mezcla caliente se filtró a través de un filtro Whatman n.º 1 y se transfirió a un segundo vaso de precipitados y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Se obtuvo una solución transparente. A esta solución transparente, se añadieron aproximadamente 50 ml de tolueno anhidro frío ($-30\text{ }^\circ\text{C}$). Esta se agitó durante otros 30 minutos más hasta formar un precipitado. La solución se filtró a través de un filtro Whatman n.º 1 y la torta de filtro se lavó de nuevo con el tolueno anhidro frío. Después de dejar que se seque la torta de filtro en el embudo de filtración al vacío, se retiraron los sólidos de la caja seca y se colocaron en un horno de vacío a $130\text{ }^\circ\text{C}$ y se secaron con una purga de nitrógeno ligera durante 15 horas hasta formar el producto final, que se manipuló posteriormente en la caja seca purgada con nitrógeno.

El electrolito se preparó mediante la combinación del 70 % en peso de DFEA (acetato de 2,2-difluoroetilo) y el 30 % en peso de EC (carbonato de etileno, BASF, Independence, OH) en una caja seca purgada con nitrógeno. Los tamices moleculares (3A) se añadieron y la mezcla se secó hasta menos de 1 ppm de agua. Después de la filtración con un filtro de jeringa de PTFE e 0,25 micrómetros, se añadió LiPF_6 (hexafluorofosfato de litio (BASF, Independence, OH)) para preparar el electrolito formulado a una concentración de 1 M.

Se combinaron 2,8209 g de esta mezcla con 0,0601 g de LiBOB purificado, 0,06002 g de carbonato de fluoroetileno (FEC) (BASF, Independence, Ohio) y 0,06001 g de sulfato de etileno (ES) (Aldrich, Milwaukee, WI).

EJEMPLO 2

(Ejemplo de referencia que no se encuentra dentro del alcance de la invención) DFEA/EC + 2 % en peso de sulfato de etileno, 2 % en peso de LiBOB

5

Se usó el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1, con las siguientes diferencias.

Preparación de la pasta

10 El aglutinante usado fue un aglutinante Solef® 5130 (Solvay, Houston, TX) que se diluyó en una solución del 5,5 % en NMP. Se usaron los siguientes materiales para preparar una pasta de electrodo: 6,0352 g de polvo activo de cátodo de 1,1,1 NMC de Farasis (Ni, Mn, Co, Farasis Energy, Hayward, CA); 0,3342 g de negro de carbono (Denka sin comprimir, DENKA Corp., Japón); 6,0971 g de PVDF (difluoruro de polivinilideno (Solef® 5130) diluido con 2,1491 g de NMP (parte 1) y 0,3858 g de NMP (parte 2). Los materiales se combinaron en una relación de 90:5:5, 15 polvo activo de cátodo:PVDF:negro de carbono, tal como se describe más adelante. La pasta final contenía el 44,7 % en peso de sólidos.

El electrolito se preparó mediante la combinación del 70 % en peso de acetato de 2,2-difluoroetil (DFEA) y el 30 % en peso de carbonato de etileno (EC, BASF, Independence, OH) en una caja seca purgada con nitrógeno. Los 20 tamices moleculares (3A) se añadieron y la mezcla se secó hasta menos de 1 ppm de agua. Después de la filtración con un filtro de jeringa de PTFE e 0,25 micrómetros, se añadió LiPF₆ (hexafluorofosfato de litio (BASF, Independence, OH)) para preparar el electrolito formulado a una concentración de 1 M. Se combinaron 1,9202 g de esta mezcla con 0,0407 g de LiBOB purificado (tal como se ha descrito anteriormente) y 0,0404 g de sulfato de etileno (ES).

25

EJEMPLO 3

(Ejemplo de referencia que no se encuentra dentro del alcance de la invención) 28 % en peso de DFEA, 28 % en peso de DFEMC, 30 % en peso de EC, 16 % en peso de DMC, + LiPF₆ 1 M + 2 % en peso de sulfato de etileno + 2 % de LiBOB

30

Se usó el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 2, con las siguientes diferencias.

Síntesis de carbonato de 2,2-difluoroetil metilo (DFEMC)

35

Una solución de 2,2-difluoroetanol (125 g; 1,52 mol; pm=82,05; D=1,30; pe=95 °C; Synquest 2101-3-02) y piridina (139 g; 1,76 mol; pm=79,1; D=0,98; Aldrich 270970) en 1 l de diclorometano anhidro se colocó con nitrógeno en un 40 matraz RB de 3 l de 3 bocas con un embudo fijado de goteo y agitación superior. La solución se enfrió mediante agitación en un baño de hielo. El cloroformiato de metilo (166 g; 1,76 mol; pm=94,50; D=1,22; pe=70 °C, Aldrich M35304) se colocó en el embudo de goteo y se añadió a la solución agitada de difluoroetanol y piridina durante 30 min. Cuando se habían añadido aproximadamente 100 ml de cloroformiato de metilo, el HCl de piridina se precipitó repentinamente y la mezcla se convirtió en una suspensión de color blanco. La mezcla se agitó durante 30 min. El baño de hielo se retiró y la mezcla se agitó a TA durante 65 h.

40

45 La mezcla de reacción se filtró para retirar el clorhidrato de piridina y los sólidos de color blanco se enjuagaron una vez con 100 ml de diclorometano. El filtrado se lavó, en primer lugar, con 150 ml de HCl acuoso 1 N, después con 60 ml de HCl al 10 % y, finalmente, con 40 ml de HCl al 10 %. El filtrado se lavó con 80 ml de carbonato de sodio al 5 % y la capa orgánica se separó y se secó sobre MgSO₄ anhidro durante 3 h.

50 Después de la filtración por succión, el filtrado se destiló con nitrógeno de un baño de aceite de 130 °C a través de una banda de hilado de PTFE de 50 cm hasta retirar 750 ml de diclorometano. La temperatura del baño de aceite se elevó hasta 165 °C y el producto se destiló. El voltaje de entrada a la banda del calentador de columna se ajustó a 20 V en un potencióstato Variac.

55 Las fracciones de destilación se analizaron mediante CG (30-m DB-5; 30 °C/5 min, después, 10 °C/min; He: 14,8 cc/min). Tiempos de retención: 0,92 min (2,2-difluoroetanol; DFE); 1,06 (diclorometano; DCM); 1,87 min (carbonato de dimetilo; DMC; este es un subproducto en el cloroformiato de metilo); 4,75 min (carbonato de 2,2-difluoroetil metilo, DFEMC); 4,95 min (cetona de metil isobutilo; MIBK; esta es una impureza en DFE).

60

Destilación A de banda de hilado

Fracción	Relación de reflujo	PE(°C)	Temp. de baño, °C	Peso, g	Análisis de CG (%)
1A	9	38,3-130,0	160	21	27,3 de DCM; 17,7 de DMC; 53,0 de DFEMC
2A	7	130,0-133,3	165	16	0,15 de DCM; 1,53 de DMC; 98,25 de DFEMC

Fracción	Relación de reflujo	PE(°C)	Temp. de baño, °C	Peso, g	Análisis de CG (%)
3A	8	133,3	165	33	0,04 de DCM; 0,09 de DMC; 99,87 de DFEMC
4A	7	133,3-133,5	166	35	0,01 de DCM; 0,07 de DMC; 99,93 de DFEMC
5A	6	132,4-134,5	166	80	0,008 de DCM; 99,98 de DFEMC; 0,016 de MIBK

El rendimiento destilado del carbonato de 2,2-difluoroetil metilo fue de 175 g (82 %); CG: 0,04 % de DCM, 0,17 % de DMC, 99,79 % de DFEMC. Las Fracciones 2A a 5A se combinaron (164 g) y se redestilaron con la banda del calentador de columna ajustada a 17 V.

5

Destilación B de banda de hilado

Fracción	Relación de reflujo	PE(°C)	Temp. de baño, °C	Peso, g	Análisis de CG (%)
1B	7	109-130,0	167	3,4	6,46 de DMC; 92,25 de DFEMC
2B	6	130,0-133,0	167	69	0,022 de DCM; 0,023 de DMC; 99,96 de DFEMC
3B	6	133,0-133,3	167	58	99,99 de DFEMC
4B	6	133,3	167	28	100,00 de DFEMC

10

La Fracción 2B se redestiló, rechazando un precursor de 3,3 g (pe=128,3-132,9 °C). Después, el producto (63,7 g) se recogió (pe=133,0-133,7 °C); CG: 0,01 % de DCM; 99,98 % de DFEMC. Este destilado se combinó con las Fracciones 3B y 4B para dar 149 g de CG: 99,97 % de DFEMC. Este se destiló en banda de hilado una vez más en 3 fracciones y se analizó de nuevo mediante CG: Fracción 1 (82 g): 99,97 %; Fracción 2 (38 g): 99,98 %; Fracción 3 (21 g): 99,97 %. Estas fracciones se recombinaron (140 g) y se usaron para formular electrolitos.

15

La formulación de electrolito del Ejemplo 3 se preparó mediante la combinación de 9,7361 gramos de EC, 4,5459 gramos de DMC (carbonato de dimetilo, BASF, Independence, OH), 9,0845 g de DFEA y 9,1006 gramos de DFEMC. La mezcla se secó sobre tamices moleculares 3A. La mezcla se filtró usando un filtro de jeringa de PTFE de 0,2 micrómetros y, a continuación, se añadieron 4,002 gramos de LiPF₆ (BASF, Independence, OH). Se combinaron 1,9217 g de la mezcla descrita anteriormente con 0,0406 g de LiBOB purificado (descrito anteriormente) y 0,0402 g de sulfato de etileno (ES) para preparar el electrolito formulado.

20

EJEMPLO COMPARATIVO A

DFEA/EC + 2 % de LiBOB + 2 % de FEC

25

Se usó el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1, con las siguientes diferencias.

Preparación de la pasta

30

El aglutinante usado fue un aglutinante Solef® 5130 (Solvay, Houston, TX) que se diluyó en una solución del 5,5 % en NMP (*N*-metilpirrolidona, Sigma Aldrich, St. Louis, MO). Se usaron los siguientes materiales para preparar una pasta de electrodo: 6,1552 g de polvo activo de cátodo de 1,1,1 NMC de Farasis (Ni, Mn, Co, Farasis Energy, Hayward, CA); 0,3420 g de negro de carbono (Denka sin comprimir, DENKA Corp., Japón); 6,2174 g de PVDF (difluoruro de polivinilideno (Solef® 5130) diluido con 1,8588 g de NMP (parte 1) y 0,5171 g de NMP (parte 2) (Sigma Aldrich). Los materiales se combinaron en una relación de 90:5:5, polvo activo de cátodo:PVDF:negro de carbono, tal como se describe más adelante. La pasta final contenía el 45,32 % en peso de sólidos.

35

40

El electrolito se preparó mediante la combinación del 70 % en peso de acetato de 2,2-difluoroetilo y el 30 % en peso de EC en una caja seca purgada con nitrógeno. Los tamices moleculares (3A) se añadieron y la mezcla se secó hasta menos de 1 ppm de agua. Después de la filtración con un filtro de jeringa de PTFE e 0,25 micrómetros, se añadió LiPF₆ para preparar el electrolito formulado a una concentración de 1 M. Se combinaron 1,925 g de esta mezcla con 0,0400 g de LiBOB purificado, purificado tal como se ha descrito anteriormente, y 0,0410 g de FEC (carbonato de fluoroetileno, BASF, Independence, Ohio).

45

EJEMPLO COMPARATIVO B

DFEA/EC + 2 % de sulfato de etileno

Se siguió el mismo procedimiento que se ha descrito para el Ejemplo 1, excepto por la siguiente diferencia. El electrolito se preparó mediante la combinación del 70 % en peso de acetato de 2,2-difluoroetilo y el 30 % en peso de

EC en una caja seca purgada con nitrógeno. Los tamices moleculares (3A) se añadieron y la mezcla se secó hasta menos de 1 ppm de agua. Después de la filtración con un filtro de jeringa de PTFE e 0,25 micrómetros, se añadió LiPF_6 para preparar el electrolito formulado a una concentración de 1 M. Se combinaron 2,9401 g de esta mezcla con 0,06001 g de sulfato de etileno.

5

EJEMPLO COMPARATIVO C

DFA/EC + 10 % de sulfato de etileno

10 Se siguió el mismo procedimiento que se ha descrito para el Ejemplo 1, excepto por la siguiente diferencia.

El electrolito se preparó mediante la combinación del 70 % en peso de DFA y el 30 % en peso de EC en una caja seca purgada con nitrógeno. Los tamices moleculares (3A) se añadieron y la mezcla se secó hasta menos de 1 ppm de agua. Después de la filtración con un filtro de jeringa de PTFE e 0,25 micrómetros, se añadió LiPF_6 para preparar el electrolito formulado a una concentración de 1 M. Se combinaron 2,7004 g de esta mezcla con 0,30031 g de sulfato de etileno para preparar el electrolito formulado.

15

Tabla 1. Resultados para las evaluaciones de celdas de tipo moneda de los electrolitos de los Ejemplos comparativos A, B y C y para el Ejemplo 1 y los Ejemplos de referencia 2 y 3.

Ejemplo	Electrolito *	Vida de ciclo del 80 %
Ej. comp. A (Celda 1)	DFA/EC + 2 % de FEC + 2 % de LiBOB	220
Ej. comp. A (Celda 2)	DFA/EC + 2 % de FEC + 2 % de LiBOB	199
Ej. comp. B (Celda 1)	DFA/EC + 2 % de ES	62
Ej. comp. B (Celda 2)	DFA/EC + 2 % de ES	72
Ej. comp. B (Celda 3)	DFA/EC + 2 % de ES	86
Ej. comp. C (Celda 1)	DFA/EC + 10 % en peso de ES	34
Ej. comp. C (Celda 2)	DFA/EC + 10 % en peso de ES	57
Ej. comp. C (Celda 3)	DFA/EC + 10 % en peso de ES	34
Ej. 1 (Celda 1)	DFA/EC + 2 % en peso de ES, 2 % en peso de LiBOB, 2 % en peso de FEC	375
Ej. 1 (Celda 2)	DFA/EC + 2 % en peso de ES, 2 % en peso de LiBOB, 2 % en peso de FEC	359
Ej. 1 (Celda 3)	DFA/EC + 2 % en peso de ES, 2 % en peso de LiBOB, 2 % en peso de FEC	665
Ej. 2 (Celda 1)	DFA/EC + 2 % en peso de ES + 2 % en peso de LiBOB	369
Ej. 2 (Celda 2)	DFA/EC + 2 % en peso de ES + 2 % en peso de LiBOB	497
Ej. 2 (Celda 3)	DFA/EC + 2 % en peso de ES + 2 % en peso de LiBOB	212
Ej. 3	DFA/DFEMC/EC/DMC + 2 % en peso de ES + 2 % en peso de LiBOB	332

* Todos los electrolitos contenían también LiPF_6 1 M

20

Los resultados en la Tabla 1 muestran que las celdas que contienen los electrolitos de los Ejemplos 1, 2 y 3 retenían el 80 % de su capacidad de descarga inicial a través de un número de ciclos mayor que las celdas de los Ejemplos comparativos. La Celda 3 del Ejemplo 2, que tenía la vida de ciclo del 80 % más baja de los Ejemplos, tenía una vida de ciclo del 80 % que era aproximadamente comparable al del Ejemplo comparativo 1 y sustancialmente mejor que el de los Ejemplos comparativos B y C.

25

EJEMPLOS DE REFERENCIA 4 Y 5

EJEMPLOS COMPARATIVOS D Y E

30

Preparación de material de cátodo electroactivo de espinela en capas de alto voltaje (HVLS):

Se añadieron 397,2 g de MnO_2 (Alfa Aesar 42250), 101,2 g de NiO (Alfa Aesar 12359) 11,9 g de Fe_2O_3 (Aldrich 310030) y 117,7 g de Li_2CO_3 (Alfa Aesar 13418) a un recipiente de molienda vibratorio de UHMWPE, junto con 5 kg de medios de cilindro de circonia estabilizada con itria de 10 mm y 625 g de acetona. El recipiente se selló y se molió por vibración de baja amplitud en un molino Sweco durante 40,5 horas. Después, se añadieron 50 g de LiCl (Alfa Aesar 36217) al recipiente y se molieron durante 3 horas más. El polvo mezclado se separó de la acetona mediante filtración al vacío a través de una membrana de nailon y se secó. La torta seca se colocó, a continuación, en una bolsa de polietileno y se golpeó con un mazo de caucho para romper o pulverizar cualquier aglomerado grande. El polvo resultante se empaquetó en una bandeja de alúmina de 750 ml, se recubrió con una placa de alúmina y se

40

coció en un horno de caja con el siguiente protocolo de calentamiento: de 25 °C a 900 °C en 6 horas; reposo a 900 °C durante 6 horas; enfriamiento hasta 100 °C en 15 horas.

Una vez que el material cocido estaba a temperatura ambiente, este se colocó de nuevo en una bolsa de polietileno y se golpeó con un mazo de caucho. Después, se transfirió a una jarra de polietileno de 1 galón (3,78 l) y se suspendió con 1 l de agua desionizada. La jarra se colocó en un baño ultrasónico durante 15 minutos para ayudar a la disolución de LiCl. Siguiendo este procedimiento, el material se filtró usando un embudo Buchner de frita de vidrio fino de 3 l y se enjuagó con 2 l de agua desionizada para retirar cualquier cloruro de litio residual. La torta de filtro se enjuagó con 150 ml de alcohol de isopropilo para retirar el agua y se secó parcialmente. La torta de filtro se transfirió a una botella de polietileno de 1 galón (3,78 l) con 500 g de isopropanol (IPA) y 2 kg de medios de cilindro de circonia estabilizada con itria de 10 mm para la reducción de tamaño de partícula. La botella se volteó durante 90 minutos en un conjunto de rodillos, después se filtró a través del mismo embudo Buchner de vidrio para retirar el IPA. Finalmente, el polvo se secó en un horno de vacío durante una noche a 70 °C. El compuesto de HVLS de $0,03\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,97\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$ preparado de este modo se usó como material activo de cátodo en la preparación de los cátodos más adelante.

Recolector de corriente de aluminio imprimado con silicato:

Los siguientes se combinaron en un matraz Erlenmeyer:

1,0 g de negro de carbono (C65, Timcal)
13,6 g de solución de polisilicato de Li, 20 % en peso en agua (Sigma Aldrich)
0,023 de detergente Triton X-100
75 g de agua

La suspensión se agitó con un agitador magnético a 500 rpm durante 30 min, seguido de un dispersador de rotor/estator durante 5 min a 10 000 rpm. La suspensión se pulverizó sobre láminas de recolector de corriente de aluminio (25 µm de espesor, 1145-0, Allfoils, Brooklyn Heights, OH) y se secó en ambiente para dar un depósito de aproximadamente 0,07 mg/cm².

Preparación de electrodo:

La pasta de cátodo se preparó a partir de:

0,52 g de negro de carbono (Super C65, Timcal, Westlake, OH)
10,4 g de solución del 5 % de PVDF (Solef 5130, Solvay, West Deptford, NJ) en NMP (N-metilpirrolidona (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI))
3,0 g de NMP
9,36 g de HVLS

El negro de carbono, la solución de PVDF y la NMP se combinaron, en primer lugar, en una jarra de plástico y se mezclaron, de manera centrífuga (ARE-310, Thinky USA, Inc., Laguna Hills, CA) dos veces durante 60 s a 2 000 rpm cada vez. El polvo activo de cátodo se añadió y la pasta se mezcló, de manera centrífuga, dos veces (2 veces 1 min a 2 000 rpm). La pasta se mezcló, adicionalmente, usando un homogeneizador de rotor-estator (modelo PT 10-35 GT, rotor de 9 mm de diámetro, Kinematica, Bohemia, NY). La pasta se homogeneizó durante 5 min a 9 500 rpm. Durante este tiempo, el vial se desplazó para poner las diversas partes de la pasta en contacto con la cuchilla del rotor del homogeneizador. Las burbujas se retiraron usando el mezclador centrífugo. La pasta se moldeó usando una cuchilla de racleta (102 mm de ancho X 0,20 mm de altura de compuerta, Bird Film Applicator Inc., Norfolk, VA) en el recolector de corriente de aluminio imprimado con silicato usando una máquina de revestimiento de accionamiento eléctrico (Automatic Drawdown Machine II, Paul N. Gardner Co., Pompano Beach, FL). Los electrodos se secaron durante 30 min en un horno de convección mecánica (modelo FDL-115, Binder Inc., Great River, NY). La temperatura en el horno aumentó de 80 °C a 100 °C durante los primeros 15 min y se mantuvo a 100 °C durante los segundos 15 minutos. Después del secado, la composición del cátodo fue HVLS:PVDF:negro de 90:5:5 en p:p:p. El cátodo se colocó entre láminas de recubrimiento de latón y se calandró entre rodillos de acero de 100 mm de diámetro a 125 °C hasta dar cátodos de 40 µm de espesor con una porosidad de aproximadamente el 37 % y una carga de 9 mg de HVLS/cm².

Los ánodos fueron grafito:PVDF:negro de carbono (88:7:5 en p:p:p) revestidos en un recolector de corriente de lámina de cobre. El grafito fue G5 (CPreme® G5, Conoco-Phillips, Huston, TX); el negro de carbono fue C65. El peso del revestimiento del ánodo fue de 5 mg de grafito/cm² y los ánodos se calandrarón hasta un espesor de 37 µm y una porosidad de aproximadamente el 28 %.

Electrolitos:

Los Ejemplos de referencia 4-9 (que no se encuentran dentro del alcance de la invención) y los Ejemplos comparativos 4-19 usaron un electrolito de base de LiPF₆/EC/DMEA (LiPF₆ 1 M en una mezcla de disolvente del

30 % en peso de EC, disolvente del 70 % en peso de DFEA) con los porcentajes en peso especificados de aditivos, tal como se indica en la Tabla 2. La sultona de 1,3-propano (PS), el anhídrido succínico (SA) y el anhídrido maleico (MA) se obtuvieron a través de Sigma-Aldrich Co., St. Louis, Missouri, y se purificaron mediante sublimación. El sulfato de etileno (ES, 1,3,2-dioxatiolano, 2,2-dióxido) se obtuvo a través de Sigma-Aldrich. El carbonato de vinileno (VC, Sigma-Aldrich Co.) tuvo su inhibidor de BHT retirado mediante el paso del VC a través de una columna corta de alúmina.

Celdas de tipo bolsa:

Los cátodos se retiraron por perforación a un tamaño de 31,3 mm X 45 mm y los ánodos se retiraron por perforación a 32,4 mm X 46,0 mm. Las pestañas de Al y Ni se soldaron ultrasónicamente a los recolectores de corriente y las celdas de tipo bolsa de capa única se ensamblaron usando un material de bolsa de laminado de polímero en lámina (C4-480ST, Showa Denko Packaging Corp, Osaka, Japón). Las pestañas se sellaron en la parte superior de la bolsa fuera de la caja seca, dejando los dos lados y la parte inferior abiertos. La bolsa se secó en la antecámara de una caja seca al vacío durante una noche a 90 °C. Dentro de la caja seca llena de argón, se colocó un separador de poliolefina microporoso (Celgard 2500, Charlotte, NC) entre el ánodo y el cátodo y se sellaron los lados. El electrolito (350 µl) se inyectó a través de la parte inferior y el borde de la parte inferior se selló en una máquina de sellado al vacío. Las celdas se montaron en instalaciones que aplicaban una presión de 0,32 mPa a través de una almohadilla de espuma al área activa de la bolsa.

Evaluación de celdas:

Mediante el uso de un aparato para ensayo de batería (Serie 4000, Maccor, Tulsa, OK), las celdas se sometieron a dos ciclos de formación entre límites de voltaje de 3,4 - 4,9 V a 25 °C y usando corrientes constantes (CC) de 12 mA por g de material activo de cátodo. La eficiencia coulombica (EC) del primer ciclo se calculó como la relación de la capacidad de la primera descarga respecto a la capacidad de la primera carga. Después, las celdas se ciclaron dos veces a 3,4 - 4,9 V usando cargas de CC a 40 mA/g más una disminución de corriente a voltaje constante (VC) a 2,4 mA/g y descargas de CC de 40 mA/g sin VC. Las capacidades de celda se calcularon a partir de la segunda descarga de CC de 40 mA/g sin VC. Las celdas se ciclaron, a continuación, cinco veces tanto con cargas como descargas a 240 mA/g.

Después de los cinco ciclos a temperatura ambiente, se midieron las características de potencia de pulso de las celdas de la siguiente manera. Las celdas se descargaron por completo a temperatura ambiente mediante la descarga a 3,4 V en C/3, seguida de un mantenimiento de VC hasta que la corriente alcanzó 0,02C. Basándose en las capacidades de celda calculadas anteriormente, las celdas se cargaron a 25 °C hasta el 60 % del estado de carga (SOC) en C/3 y, después, se mantuvieron en circuito abierto durante 10 min hasta estabilizar el voltaje. La respuesta de las celdas a los pulsos de descarga cortos se midió para las corrientes de descarga secuenciales de C/3, C/1,3C y 5C, tal como se describe más adelante.

La medición en C/3 se llevó a cabo mediante el sometimiento de la celda a un pulso de 10 s a una corriente de descarga de C/3. Al final del pulso, se dejó la celda en circuito abierto durante 10 min. El pulso de descarga dio como resultado una reducción pequeña en el estado de carga de la celda. Con el fin de volver a la celda al 60 % de SOC, la celda se recargó, después, durante 10 s en C/3. La celda se mantuvo, a continuación, en circuito abierto durante 10 min. La medición a C/1 se llevó a cabo después mediante la aplicación de una corriente de descarga de 1C durante 10 s. Esto fue seguido de 10 min en circuito abierto, recargando la celda de nuevo al 60 % de SOC mediante la carga en C/3 durante 30 s, y un mantenimiento de 10 min en circuito abierto. La medición en 3C se llevó a cabo después mediante la aplicación de una corriente de descarga de C3 durante 10 s. Esto fue seguido de 10 min en circuito abierto, recargando la celda de nuevo al 60 % de SOC en C/3 durante 90 s, y un mantenimiento de 10 min en circuito abierto. La medición de potencia de pulso final en 5C se llevó a cabo mediante la descarga de la celda en 5C durante 10 s. Esto fue seguido de 10 min en circuito abierto, recargando la celda de nuevo al 60 % de SOC en C/3 durante 150 s, y un mantenimiento de 10 min en circuito abierto.

El rendimiento de potencia de pulso está caracterizado por la resistencia, o impedancia, de la celda a un pulso de corriente DC. Esta impedancia, que tiene unidades de ohmios (ω), es una medida de la capacidad de una celda para proporcionar una salida de alta potencia y una eficacia de celda alta para pulsos de carga y descarga cortos. Se prefiere una impedancia baja. Con el fin de comparar los resultados entre laboratorios, la impedancia se normaliza para el área de la celda mediante la multiplicación de la misma por las áreas geométricas del electrodo limitante en la celda para producir la impedancia específica de área (ASI), con unidades de $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

La ASI medida es una función del diseño de celda, las propiedades de los materiales usados en la celda y las características (tiempo y corriente) del pulso de DC. Mediante el cambio del electrolito al tiempo que se mantienen los otros componentes de la celda constantes y se usan pulsos de corriente idénticos, la técnica proporciona información sobre las características de rendimiento del electrolito.

La ASI se calculó para cada uno de los pulsos de potencia en C/3, C/1,3C y 5C de la siguiente manera. La caída de voltaje durante la ΔV del pulso de 10 s se midió mediante la resta del voltaje medido al final del pulso de corriente

DC (mientras la corriente de descarga todavía se estaba aplicando) del voltaje inmediatamente anterior a la aplicación del pulso de corriente DC (mientras que la celda estaba todavía en circuito abierto). La ASI se calculó después a partir de la fórmula:

$$ASI (\text{ohm}\cdot\text{cm}^2) = \Delta V (\text{volt}) \times A (\text{cm}^2) / I (\text{A})$$

en la que I es la corriente durante el pulso de descarga y A es el área geométrica de los electrodos limitantes, que era el cátodo para las celdas de tipo bolsa en las se llevaron a cabo estas mediciones. Para la combinación de materiales usados en las mediciones indicadas en el presente documento, la ASI dependía escasamente de la corriente de descarga. Los valores para la ASI medida en 5C y 25 °C se indican en la Tabla 2.

Finalmente, las celdas se colocaron en un horno a 55 °C y se ciclaron usando una carga y descarga de corriente constante entre límites de voltaje de 3,4 - 4,9 V a una corriente de 240 mA por gramo de material activo de cátodo, que era aproximadamente una tasa de 2C. La vida de ciclo indicada en la Tabla 2 es el número de ciclos requeridos para reducir la capacidad de descarga al 80 % de la capacidad de descarga observada en el segundo ciclo.

Tabla 2. Resultados para los Ejemplos de referencia 4 y 5 y los Ejemplos comparativos D y E

Ejemplo	Electrolito *	1 ^{er} ciclo de EC (%)	2 ^o ciclo de capacidad de descarga (mAh/g)	ASI en ohm cm ²	Vida de ciclo en 2C a 55 °C
Ej. 4	DFEA/EC + 2 % de LiBOB + 2 % de ES	81,1	118	17,3	264
Ej. 5	DFEA/EC + 2 % de LiBOB + 2 % de ES	81,9	120	16,5	237
Ej. comp. D	DFEA/EC + 2 % de LiBOB + 2 % de PS	76,5	117	21,5	152
Ej. comp. E	DFEA/EC + 2 % de LiBOB + 2 % de PS	76,5	117	21,5	165

* Todos los electrolitos contenían también LiPF₆ 1 M

Tal como muestran los resultados en la Tabla 2, los Ejemplos 4 y 5 que usan un electrolito que combina el carbonato no fluorado EC, el disolvente fluorado DFEA, LiBOB, y el sulfato de etileno dieron, en promedio, una eficiencia coulombica del 5 % superior en el primer ciclo de formación, una impedancia específica de área del 21 % inferior en descargas de 10 s en 5C y una vida de ciclo del 58 % superior a temperatura elevada de 55 °C que las celdas de los Ejemplos comparativos D y E que usaron un electrolito en el que el sulfato cíclico se reemplazó con sultona de 1,3-propano.

EJEMPLOS DE REFERENCIA 6 - 9

EJEMPLOS COMPARATIVOS F - T

Preparación de electrodo:

Los cátodos se prepararon como en el caso de los Ejemplos 4 y 5 anteriores, excepto en que el polvo activo de cátodo fue NMC 532 (aprox. LiNi_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂, Jinhe Ningbo, China), la altura de compuerta de la cuchilla de raqueta aumentó hasta 0,29 mm, los cátodos resultantes se calandaron hasta una porosidad del 33 - 35 % y la carga fue de aproximadamente 13,9 mg de NMC/cm². Los ánodos fueron similares a aquellos usados para los Ejemplos 4 y 5 anteriores, excepto en que la carga aumento hasta aproximadamente 8,7 mg de grafito/cm² y la porosidad fue de aproximadamente el 45 %.

Celdas de tipo bolsa

La fabricación de la celda de tipo bolsa, el volumen de electrolito, las instalaciones y el aparato para ensayos fueron similares a los usados en los Ejemplos 4 y 5, excepto en que tanto la formación como la ciclación fueron a 25 °C. En el siguiente procedimiento, las corrientes para las tasas de C se determinaron suponiendo que las celdas tendrían una capacidad de 170 mAh por g de NMC. De este modo, las corrientes de 0,05C, 0,25C y 1,0C se implementaron en el aparato para ensayos usando, respectivamente, corrientes de 8,5, 42,5 y 170 mA por gramo de NMC en la celda.

Las etapas del procedimiento después de la inyección de electrolito y el primer sellado fueron:

1. Humedecer durante una noche en circuito abierto (CA)
2. 1^a carga
3. Envejecer en CA

4. Colocar la celda en una caja seca, abierta para liberar el gas de formación, para resellar al vacío
5. Terminar lo restante de la 1ª carga
6. Descargar la CC en 0,5C a 3,0 V
7. 2º ciclo: cargar la CC de 0,2C a 4,35 V + el VC a 0,05C: descargar la CC a 0,2C a 3,0 V.
8. El 3º ciclo y los ciclos posteriores usaron una carga de CC en 1C a 4,35 V + un VC a 0,05C, un OCV (voltaje de circuito abierto) de descanso de 10 min, una descarga de CC en 1C a 3,0 V, un OCV de descanso de 10 min.

La Tabla 3 siguiente muestra el 1º ciclo de EC, la capacidad de descarga en el segundo ciclo, el número de ciclos a los que se sometió la celda, la resistencia de polarización (Rp) medida en el último ciclo y el número de ciclos requeridos para reducir la capacidad de descarga hasta el 80 % de la capacidad máxima obtenida en los ciclos iniciales a partir del 3º ciclo. La resistencia de polarización Rp se calculó tomando el voltaje de celda promedio medido entre el 45 % y el 55 % del estado de carga, al tiempo que la celda se cargaba en 1C, restando el voltaje de celda promedio entre el 55 % y el 45 % del estado de carga, al tiempo que se descargaba la celda en 1C, y dividiendo esta diferencia por el doble de la densidad de corriente (en A/cm²) correspondiente a 1C. La Rp es una medida de la resistencia de la celda y se desean valores de Rp inferiores. Los valores de Rp inferiores se asocian al aumento de la eficiencia energética de ida y vuelta (energía de descarga / energía de carga) de la celda.

Tabla 3. Resultados para los Ejemplos de referencia 6 a 9 y los Ejemplos comparativos F a T

Ejemplo	Aditivos y carga del electrolito *	1º ciclo de EC (%)	2º ciclo de cap. de descarga en mAh/g	N.º de ciclos realizados en 1C a 25 °C	Rp después de la ciclación en ohm cm ²	Vida de ciclo en 1C a 25 °C
Ej. 6	0,5 % de LiBOB + 2 % de ES	83,9	176	306	79	265
Ej. 7	0,5 % de LiBOB + 2 % de ES	83,9	176	308	75	258
Ej. 8	0,5 % de LiBOB + 1 % de ES + 1 % de VC	84,0	175	297	71	266
Ej. 9	0,5 % de LiBOB + 1 % de ES + 1 % de VC	83,8	175	380	79	318
Ej. comp. F	0,5 % de LiBOB	79,3	172	140	105	114
Ej. comp. G	0,5 % de LiBOB	79,3	171	141	113	109
Ej. comp. H	2 % de ES	83,7	176	278	86	287
Ej. comp. J	2 % de ES	83,8	177	276	88	250
Ej. comp. K	0,5 % de LiBOB + 2 % de PS	80,7	174	177	94	158
Ej. comp. L	0,5 % de LiBOB + 2 % de PS	81,0	173	180	92	159
Ej. comp. M	2 % de LiBOB + 2 % de PS	80,6	168	251	76	244
Ej. comp. N	2 % de LiBOB + 2 % de PS	80,5	168	251	73	239
Ej. comp. O	2 % de LiBOB + 2 % de PS	81,2	167	215	89	194
Ej. comp. P	2 % de LiBOB + 2 % de PS	81,7	170	221	81	216
Ej. comp. Q	0,5 % de LiBOB + 2 % de SA	82,1	168	151	94	94
Ej. comp. R	0,5 % de LiBOB + 2 % de SA	82,7	172	138	95	188
Ej. comp. S	0,5 % de LiBOB + 1 % de MA	78,8	167	322	101	292
Ej. comp. T	0,5 % de LiBOB + 1 % de MA	77,9	164	121	113	111

* Todos los electrolitos contenían también LiPF₆ 1 M

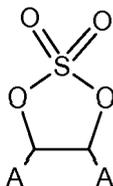
ES 2 686 822 T3

5 Los Ejemplos 6-7 y los Ejemplos comparativos F, G, H y J, en conjunto, muestran que la combinación de la sal de borato LiBOB con el sulfato de etileno de sulfato cíclico da una combinación superior de Rp inferior y una vida de ciclo superior a los aditivos usados individualmente. Los Ejemplos comparativos K a T muestran que la sal de borato, cuando se combina con otros aditivos, tales como sultona de 1,3-propano, anhídrido succínico o anhídrido maleico, también proporciona una combinación más insuficiente de Rp después de la ciclación y la vida de ciclo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición electrolítica que comprende:

- 5 a) un carbonato no fluorado;
 b) un disolvente fluorado;
 c) un sulfato cíclico representado mediante la Fórmula:



- 10 en la que cada A es, independientemente, un hidrógeno o un grupo vinilo, alilo, acetilénico, propargilo o alquilo C₁-C₃ opcionalmente fluorado;
 d) al menos una sal de borato de litio seleccionada entre bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, tetrafluoroborato de litio o mezclas de los mismos; y
 15 e) al menos una sal electrolítica; caracterizada por que esta comprende, adicionalmente, un carbonato cíclico fluorado.

2. La composición electrolítica de la reivindicación 1, en la que el carbonato no fluorado es carbonato de etileno, carbonato de etil metilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno o mezclas de los mismos.

3. La composición electrolítica de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el disolvente fluorado es CH₃-COO-CH₂CF₂H, F₂CHCH₂-COO-CH₃, F₂CHCH₂-COO-CH₂CH₃, CH₃-COO-CH₂CH₂CF₂H, CH₃CH₂-COO-CH₂CH₂CF₂H, F₂CHCH₂CH₂-COO-CH₂CH₃, CH₃-COO-CH₂CF₃, CH₃CH₂-COO-CH₂CF₂H o mezclas de los mismos.

4. La composición electrolítica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el disolvente fluorado es acetato de 2,2-difluoroetilo.

5. La composición electrolítica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el sulfato cíclico comprende sulfato de etileno.

6. La composición electrolítica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el carbonato cíclico fluorado es carbonato de fluoroetileno.

7. La composición electrolítica de la reivindicación 1, en la que la composición electrolítica comprende carbonato de etileno, acetato de 2,2-difluoroetilo, sulfato de etileno, bis(oxalato)borato de litio y comprende, adicionalmente, carbonato de fluoroetileno.

8. Una celda electroquímica que comprende:

- (a) un alojamiento;
 (b) un ánodo y un cátodo dispuestos en dicho alojamiento y en contacto iónicamente conductor entre sí;
 (c) la composición electrolítica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 dispuesta en dicho alojamiento y proporcionando una vía iónicamente conductora entre dicho ánodo y dicho cátodo; y
 45 (d) un separador poroso entre dicho ánodo y dicho cátodo.

9. La celda electroquímica de la reivindicación 8, en la que dicha celda electroquímica es una batería de iones de litio.

10. La celda electroquímica de la reivindicación 9, en la que el cátodo comprende un óxido compuesto de manganeso que contiene litio que tiene una estructura de espinela como material activo, estando representado el óxido compuesto de manganeso que contiene litio mediante la Fórmula:



en la que x es de 0,03 a 1,0; x cambia de acuerdo con la liberación y la captación de electrones e iones de litio durante la carga y descarga; y es de 0,3 a 0,6; M comprende uno o más de Cr, Fe, Co, Li, Al, Ga, Nb, Mo, Ti, Zr, Mg, Zn, V y Cu; z es de 0,01 a 0,18 y d es de 0 a 0,3.

60

11. La celda electroquímica de la reivindicación 9, en la que el cátodo comprende $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$, en la que:

5 A es Ni, Co, Mn o una combinación de los mismos; R es Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, un elemento de tierra rara o una combinación de los mismos, D es O, F, S, P o una combinación de los mismos; y $0,90 \leq a \leq 1,8$ y $0 \leq b \leq 0,5$.

12. La celda electroquímica de la reivindicación 9, en la que el cátodo comprende un material compuesto representado mediante la estructura de la Fórmula:



en la que:

15 x es de 0,005 a 0,1;
 A comprende uno o más de Mn o Ti;
 Q comprende uno o más de Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Nb, Ni, Ti, V, Zn, Zr o Y;
 e es de 0 a 0,3;
 v es de 0 a 0,5;
 w es de 0 a 0,6;
 20 M comprende uno o más de Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Nb, Ni, Si, Ti, V, Zn, Zr o Y;
 d es de 0 a 0,5;
 y es de 0 a 1; y
 z es de 0,3 a 1; y
 y en la que el componente de $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{4-d}$ tiene una estructura de espinela y el componente de $\text{Li}_{2-w}\text{Q}_{w+v}\text{A}_{1-v}\text{O}_{3-e}$
 25 e tiene una estructura en capas.

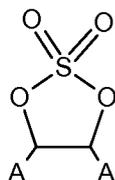
13. La celda electroquímica de la reivindicación 9, en la que el cátodo comprende $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{R}_e\text{O}_{2-f}\text{Zr}_i$, en la que:

30 R es Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, un elemento de tierra rara o una combinación de los mismos y Z es F, S, P o una combinación de los mismos; y $0,8 \leq a \leq 1,2$, $0,1 \leq b \leq 0,5$, $0,2 \leq c \leq 0,7$, $0,05 \leq d \leq 0,4$, $0 \leq e \leq 0,2$; en la que la suma de $b + c + d + e$ es 1; y $0 \leq f \leq 0,08$.

35 14. Un dispositivo electrónico, un dispositivo de transporte o un dispositivo de telecomunicaciones, que comprende una celda electroquímica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13.

15. Un método que comprende combinar:

40 a) un carbonato no fluorado;
 b) un disolvente fluorado;
 c) un sulfato cíclico representado mediante la Fórmula:



45 en la que cada A es, independientemente, un hidrógeno o un grupo vinilo, alilo, acetilénico, propargilo o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$ opcionalmente fluorado;
 d) al menos una sal de borato de litio seleccionada entre bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, tetrafluoroborato de litio o mezclas de los mismos; y
 e) al menos una sal electrolítica;

50 y, adicionalmente, un carbonato cíclico fluorado; para formar una composición electrolítica.