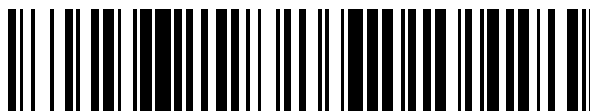


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 409**

51 Int. Cl.:

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2015** **PCT/IB2015/002559**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017** **WO17103641**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2015** **E 15832745 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019** **EP 3391440**

54 Título: **Utilización de células electroquímicas que contienen un material activo negativo a base de óxido de titanato litiado para aplicaciones de órbita terrestre**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.06.2020

73 Titular/es:

SAFT (100.0%)
26 Quai Charles Pasqua
92300 Levallois-Perret, FR

72 Inventor/es:

NECHEV, KAMEN;
BORTHOMIEU, YANNICK;
MA, CHENGSONG;
GRESZLER, THOMAS y
TESSIER, CÉCILE

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 767 409 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

Utilización de células electroquímicas que contienen un material activo negativo a base de óxido de titanato litiado para aplicaciones de órbita terrestre

CAMPO TÉCNICO

[0001] La invención se refiere al campo técnico de las células electroquímicas de iones de litio utilizados en satélites situados en baja órbita terrestre.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] La órbita terrestre baja (LEO) es una órbita alrededor de la Tierra con una altitud de entre aproximadamente 160 km y 2.000 kilómetros. Las células electroquímicas de un satélite colocado en órbita terrestre baja se cargan durante los períodos de luz solar y se descargan durante los períodos de oscuridad para satisfacer la demanda de energía del satélite. En aplicaciones LEO, el tiempo de carga de las células electroquímicas se impone por la duración de la luz solar.

[0003] La mayoría de los satélites colocados en LEO hacen una vuelta completa alrededor de la Tierra en unos 90 minutos. Durante esta revolución completa, una célula electroquímica del satélite experimenta un ciclo de carga/descarga. El tiempo de carga puede ser tan corto como 60-65 minutos. Esto implica que la célula electroquímica debe ser capaz de resistir ciclos repetidos de carga y descarga dentro de un período de tiempo relativamente corto y con altas velocidades de carga y descarga. Típicamente, se busca una tasa de carga por la cual la célula se carga/descarga dentro de una hora. Esto significa una tasa de carga/descarga de al menos C, siendo C la capacidad nominal de la célula.

[0004] Además, en aplicaciones LEO, se espera que una célula electroquímica dure hasta 12 años. Desde entonces, la célula se somete a aproximadamente 15 ciclos de carga/descarga por día, la aplicación LEO requiere que la célula sea capaz de experimentar aproximadamente 5.300 ciclos de carga/descarga en un año, por lo tanto, aproximadamente 65.000 ciclos de carga/descarga durante 12 años.

[0005] Las células electroquímicas que comprenden grafito como material activo negativo y un óxido litiado de níquel, cobalto y aluminio (NCA) como material activo positivo se conocen en la técnica. Operan a un voltaje medio de 3,5 V y proporcionan una densidad de energía relativamente alta de al menos aproximadamente 150 Wh/kg. Sin embargo, no pueden cargarse a una tasa de carga alta ni pueden alcanzar un ciclo de vida alto de 65.000 ciclos de carga/descarga durante 12 años. De hecho, cuando una célula que contiene grafito en el electrodo negativo está parcial o totalmente cargada a una corriente alta, algunas áreas de electrodos son más solicitadas que otras. Como la difusión de litio en un electrodo de grafito es diez veces menor que en el electrodo positivo, la concentración de iones de litio tiende a aumentar en las áreas más solicitadas y a disminuir en las menos activas. Esto induce una heterogeneidad de distribución de litio en la superficie del electrodo negativo, lo que eventualmente provoca la degradación del electrodo negativo. Además, cuando dicha célula se usa en condiciones de ciclismo, se observa una rápida pérdida de capacidad.

[0006] Con el fin de evitar heterogeneidad de distribución de litio en la superficie del electrodo negativo, una velocidad de carga moderada tiene que ser aplicada, tal como C/3 para un electrodo de grafito capaz de alta velocidad. Sin embargo, esta baja tasa de carga limita la profundidad de descarga de la célula a aproximadamente el 30%.

[0007] Por lo tanto, hay una necesidad de una célula electroquímica de iones de litio que sería capaz de resistir altas velocidades de carga/descarga, es decir, velocidades de al menos C/2, sin experimentar una pérdida reducida de capacidad cuando se utiliza en condiciones del ciclo de carga/descarga en comparación con una célula electroquímica que contiene grafito como material activo negativo. CN 101800307 A, CN 103107323 A, EP 2945211 A2, WO 2014/142078 A1, US2010/273055 A1 describen ejemplos de células electroquímicas que contienen un material activo negativo de óxido de titanato litiado.

SUMARIO DE LA INVENCION

[0008] Con este fin, la invención proporciona una célula electroquímica para su uso en una nave espacial de órbita baja, dicha célula electroquímica que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo, dicho electrodo negativo que comprende como un material electroquímicamente activo un óxido de titanato litiado o un óxido de titanato capaz de ser litiado. La nave espacial puede ser un satélite, en particular un satélite de comunicación y observación de la Tierra o el espacio. Según una realización, la célula electroquímica se descarga a una profundidad de descarga de al menos 50%, preferiblemente al menos 70%, lo más preferiblemente 80%.

[0010] De acuerdo con una realización, la célula electroquímica se carga a una corriente de al menos C/2, preferentemente al menos C, en donde C es la capacidad nominal de la célula electroquímica.

[0011] De acuerdo con una realización, los sufre de células electroquímicas al menos 15 ciclos de carga/descarga por día.

5 **[0012]** De acuerdo con una realización, el tiempo de vida de la célula electroquímica es de hasta 12 años.

[0013] De acuerdo con una realización, la célula electroquímica es capaz de experimentar por lo menos aproximadamente 65.000 ciclos durante su vida útil, preferiblemente al menos 70.000 ciclos.

10 **[0014]** De acuerdo con una realización, el óxido de titanato litiado o el óxido de titanato capaz de ser litiado se selecciona de entre el grupo que consiste en:

a) $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ en donde $0,5 \leq a \leq 3$ y $1 \leq b \leq 2,5$

b) $\text{Li}_x\text{Mg}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$ en donde $x > 0$; $z > 0$; $0,01 \leq y \leq 0,20$; $0,01 \leq z \leq 0,10$ y $0,5 \leq (x+y)/z \leq 1,0$

15 c) $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_{5-d}\text{M}^2_d\text{O}_{12}$ en donde M^2 es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Si, Ti, Zn, Zr, Ca, W, Nb y Sn, $-1 \leq y \leq 3,5$ y $0 \leq d \leq 0,1$

d) $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

e) $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$

f) TiO_2

20 g) $\text{Li}_x\text{TiNb}_y\text{O}_z$ en donde $0 \leq x \leq 5$; $1 \leq y \leq 24$; $7 \leq z \leq 62$

h) $\text{Li}_a\text{TiM}_b\text{Nb}_c\text{O}_{7+\sigma}$ en donde $0 \leq a \leq 5$; $0 \leq b \leq 0,3$; $0 \leq c \leq 10$; $-0,3 \leq \sigma \leq 0,3$ y M es al menos un elemento seleccionado de Fe, V, Mo y Ta

i) $\text{Nb}_\alpha\text{Ti}_\beta\text{O}_{7+\gamma}$ en donde $0 \leq \alpha \leq 24$; $0 \leq \beta \leq 1$; $-0,3 \leq \gamma \leq 0,3$

25 y sus mezclas.

[0015] Según una realización, el electrodo positivo comprende un material electroquímicamente activo seleccionado de entre el grupo que consiste en:

30 - compuesto i) tiene la fórmula $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), donde M' y M'' son diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb y Mo, con $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;

- compuesto ii) que tiene la fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{2-x-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''_w\text{O}_2$ (LMO2), donde M, M', M'' y M''' se seleccionan del grupo que consiste en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb y Mo, siempre que M o M' o M'' o M''' se seleccionen de Mn, Co, Ni o Fe; M, M', M'' y M''' son diferentes entre sí; con $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ y $x+y+z+w < 2$;

35 - compuesto iii) que tiene la fórmula $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-yz}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO), donde M' y M'' se seleccionan del grupo que consiste en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb y Mo; M' y M'' son diferentes entre sí, y $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;

- compuesto iv) de fórmula $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (LFMP), donde M se selecciona del grupo que consiste en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb y Mo, y $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$;

40 - compuesto v) de fórmula $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$; $(1-x)\text{LiMO}_2$ donde M se selecciona de Ni, Co y Mn y $x \leq 1$;

- compuesto vi) de fórmula $\text{Li}_{a+y}(\text{M}^1_{(1-t)}\text{Mo}_t)_2\text{M}^2_b(\text{O}_{1-x}\text{F}_{2x})_c$ en donde M¹ se selecciona del grupo que consiste en Ni, Mn, Co, Fe, V o una mezcla de los mismos; M² se selecciona del grupo que consiste en B, Al, Si, P, Ti y Mo; con $4 \leq a \leq 6$; $0 \leq b \leq 1,8$; $3,8 \leq c \leq 14$; $0 \leq x \leq 1$; $-0,5 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq t \leq 0,9$; $b/a < 0,45$;

45 el coeficiente c satisface una de las siguientes relaciones:

$$c = 4 + y/2 + z + 2t + 1.5b$$

50 si M² se selecciona de B y Al;

$$c = 4 + y/2 + z + 2t + 2b$$

si M² se selecciona de Si, Ti y Mo;

55

$$c = 4 + y/2 + z + 2t + 2.5b$$

si M² es P;

60 con $z = 0$ si M¹ se selecciona entre Ni, Mn, Co y Fe; y $z = 1$ si M¹ es V.

- compuesto vii) de fórmula $\text{Li}_{4+x}\text{MnM}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_c$ en donde:

M¹ se selecciona del grupo que consiste en Ni, Mn, Co, Fe y una mezcla de los mismos;

M² se selecciona del grupo que consiste en Si, Ti, Mo, B, Al y una mezcla de los mismos; con:

65

$$-1.2 \leq x \leq 3 ; 0 < a \leq 2.5 ; 0 \leq b \leq 1.5 ; 4.3 \leq c \leq 10;$$

y

$$c = 4 + a + n \cdot b + x/2$$

en donde:

n = 2 cuando M² se selecciona del grupo que consiste en Si, Ti, Mo o una mezcla de los mismos; y
n = 1,5 cuando M² se selecciona del grupo que consiste en B, Al o una mezcla de los mismos,

- y una mezcla de uno o más de los compuestos i) a vii).

[0016] La fórmula del compuesto ii) puede, en particular, cumplir los siguientes requisitos:

$$1 \leq x \leq 1.15;$$

M es Ni;
M' es Co;
M'' es Al
y > 0;
z > 0;
w = 0.

[0017] Preferiblemente, en el compuesto ii), $x = 1$; $0,6 \leq 2-x-y-z \leq 0,85$; $0,10 \leq y \leq 0,25$; $0,05 \leq z \leq 0,15$

[0018] En una realización preferida, el compuesto ii) es $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0019]

La Figura 1 muestra las curvas de carga/descarga de dos células de acuerdo con la invención a varias velocidades de carga/descarga.

La Figura 2 muestra la variación de la impedancia en función del número de ciclos.

La Figura 3 muestra la variación de la pérdida de capacidad en función del número de ciclos.

La Figura 4 muestra el porcentaje de capacidad retenida en función del número de ciclos para una célula de referencia (C) y para células de acuerdo con la invención (DK).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES

[0020] El solicitante ha descubierto inesperadamente que las células electroquímicas que contienen un óxido de titanato litado o un óxido de titanato pueden litiarse (LTO) como material electroquímicamente negativo activo puede ser cargado/descargado a una corriente alta, cumpliendo así con el requisito de la aplicación LEO. De hecho, el uso de LTO como material electroquímicamente negativo activo permite una supresión de la distribución heterogénea de litio en la superficie del electrodo negativo cuando la célula se carga a una corriente alta.

[0021] Puesto que las células que contienen un LTO como el material activo negativo apoyan una mayor corriente de carga, la profundidad de la descarga se puede aumentar hasta el 50%, más preferiblemente hasta 70%, y más preferiblemente hasta 80%, lo que representa una mejora significativa en comparación con el límite de 30% alcanzable cuando el material activo negativo es grafito.

[0022] Este descubrimiento es inesperado ya que se sabe que las células electroquímicas que contienen LTO como material activo negativo y un óxido litiado de NCA como material activo positivo tienen una densidad de energía de aproximadamente 100 Wh/kg, que es baja en comparación con la densidad de energía de células que contienen grafito como material activo negativo y NCA como material activo positivo, que es aproximadamente 150 Wh/kg. Por lo tanto, aunque sería desventajoso en términos de densidad de energía para usar LTO como material activo negativo en comparación con el grafito, el uso de LTO es ventajoso en el contexto de la presente invención, es decir, cuando la célula se somete a carga a una velocidad alta. De hecho, para las aplicaciones LEO, una célula que contiene grafito como material activo negativo y un óxido litiado de NCA como material activo positivo ofrece una densidad de energía eficaz de solo 45 Wh/kg en lugar de 70-80 Wh/kg alcanzado por una célula cuyo electrodo negativo contiene LTO.

[0023] El óxido de titanato litiado o el óxido de titanato capaz de ser litiado pueden seleccionarse de los siguientes óxidos:

- a) $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ en donde $0,5 \leq a \leq 3$ y $1 \leq b \leq 2,5$, incluyendo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y LiTi_2O_4
 b) $\text{Li}_x\text{Mg}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$ en donde $x > 0$; $z > 0$; $0,01 \leq y \leq 0,20$; $0,01 \leq y/z \leq 0,10$; y $0,5 \leq (x+y)/z \leq 1,0$
 c) $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_{5-d}\text{M}^2_d\text{O}_{12}$ en donde M^2 está en menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Si, Ti, Zn, Zr, Ca, W, Nb y Sn, $-1 \leq y \leq 3,5$ y $0 \leq d \leq 0,1$
 d) $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
 e) $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$
 f) TiO_2
 g) $\text{Li}_x\text{TiNb}_y\text{O}_z$ en donde $0 \leq x \leq 5$; $1 \leq y \leq 24$; $7 \leq z \leq 62$.
 h) $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{M}_c\text{Nb}_d\text{O}_{7+\sigma}$ en donde $0 \leq a \leq 5$; $0 \leq b \leq 0,3$; $0 \leq c \leq 10$; $-0,3 \leq \sigma \leq 0,3$ y M es al menos un elemento seleccionado de Fe, V, Mo y Ta.
 i) $\text{Nb}_\alpha\text{Ti}_\beta\text{O}_{7+\gamma}$ en donde $0 \leq \beta \leq 24$; $0 \leq \beta \leq 1$; $-0,3 \leq \gamma \leq 0,3$

y sus mezclas.

[0024] El electrodo negativo se prepara de una manera convencional. Consiste en un soporte conductor utilizado como colector de corriente que está recubierto con una capa que contiene el óxido de titanato litiado o el óxido de titanato capaz de ser litiado y que además comprende un aglutinante y un material conductor. El colector de corriente es preferiblemente un soporte conductor bidimensional tal como una tira sólida o perforada, generalmente hecha de cobre.

[0025] El aglutinante tiene la función de reforzar la cohesión entre las partículas de material activo, así como de mejorar la adhesión de la pasta al colector de corriente. El aglutinante puede contener uno o más de los siguientes: fluoruro de polivinilideno (PVDF) y sus copolímeros, politetrafluoroetileno (PTFE), poliacrilonitrilo (PAN), poli(metilo)- o (butilo)-metacrilato, cloruro de polivinilo (PVC), polivinilo formal, poliéster y amidas de bloque de poliéter, polímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, ácido itacónico, ácido sulfónico, elastómeros y compuestos de celulosa.

[0026] El aditivo conductor electrónico se selecciona generalmente de grafito, negro de carbono, negro de acetileno, hollín o una mezcla de los mismos. Se usa en una cantidad baja, generalmente 5% o menos.

[0027] El material electroquímicamente activo positivo no está particularmente limitado.

[0028] Un primer material positivo preferido electroquímicamente activo es un compuesto ii) que tiene la fórmula:



donde:

M es Ni, M' es Co, M'' es Al, M''' es B o Mg, y
 x varía de 0,9 a 1,1;
 $y > 0$;
 $z > 0$;
 $0 \leq w \leq 0,2$.

[0029] De acuerdo con una forma de realización:
 x varía de 0,9 a 1,1;

$$0.70 \leq 2-x-y-z-w \leq 0.9$$

$$0.05 \leq y \leq 0.25;$$

$$0 < z \leq 0.10$$

y

$$y+z+w=1.$$

[0030] De acuerdo con una forma de realización:
 x varía de 0,9 a 1,1;

$$0.75 \leq 2-x-y-z-w \leq 0.85;$$

$$0.10 \leq y \leq 0.20;$$

$$0 < z \leq 0.10$$

$$y+z+w=1.$$

[0031] Según una realización, $2-x-y-z-w = 0.80$; $y = 0.15$ y $z = 0.05$.

[0032] Un segundo material positivo preferido electroquímicamente activo es un compuesto ii) tiene la fórmula:



donde

M es Ni, M' es Mn y M'' es Co y

M''' se selecciona del grupo que consiste en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb y Mo, con $0.8 \leq x \leq 1.4$; $0 < y \leq 0.5$; $0 \leq z \leq 0.5$; $0 \leq w \leq 0.2$ y $x+y+z+w < 2$.

[0033] Según una realización, M es Ni, M' es Mn, M'' es Co y $2-x-y-z-w < 0.60$.

[0034] Según una realización, M es Ni, M' es Mn, M'' es Co y $0.45 \leq 2-x-y-z-w \leq 0.55$.

[0035] Según una realización, M es Ni, M' es Mn, M'' es Co y $0.40 \geq y \geq 0.15$, preferiblemente $0.35 \geq y \geq 0.20$.

[0036] Según una realización, M es Ni, M' es Mn, M'' es Co y $0.40 \geq z \geq 0.15$; preferiblemente $0.35 \geq z \geq 0.20$.

[0037] De acuerdo con una realización, $1 \leq x \leq 1.1$; preferiblemente $1.01 \leq x \leq 1.06$.
Ejemplos del compuesto ii) son:

- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$;

- $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ con $0.01 \leq x \leq 0.10$, preferiblemente $0.01 \leq x \leq 0.06$;

- $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ con $0.01 \leq x \leq 0.10$, preferiblemente $0.01 \leq x \leq 0.06$.

[0038] En una realización, Ni, Mn, Co y se sustituyen parcialmente por Al ($\text{M}''' = \text{Al}$), tal como en el compuesto de fórmula $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$.

[0039] Un tercer material positivo preferido electroquímicamente activo es un compuesto iii) que tiene la fórmula $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO), donde $1 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 0.6$ y $0 \leq z \leq 0.2$ y M' y M'' se seleccionan del grupo que consiste en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb y Mo, M' es diferente de M''.

[0040] Un compuesto más preferido es uno donde $x = 1$; $0 \leq y \leq 0.1$; $z = 0$ y M' es Al, como $\text{LiMn}_{1.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_4$.

[0041] El electrodo positivo se compone de un soporte conductor está utilizando como un colector de corriente que está recubierto con una capa que contiene el positivo material electroquímicamente activo y que comprende además un aglutinante y un material conductor.

[0042] El colector de corriente es preferiblemente un soporte conductor de dos dimensiones tal como una lámina sólida o perforada, a base de carbono o de metal, por ejemplo en níquel, acero, acero inoxidable o aluminio, preferiblemente aluminio.

[0043] El aglutinante utilizado en el electrodo positivo puede ser elegido a partir de los aglutinantes descritos en relación con el electrodo negativo.

[0044] El material conductor se selecciona entre grafito, negro de carbono, negro de acetileno, hollín o una de sus mezclas.

[0045] Las células se preparan de manera convencional. El electrodo positivo, un separador y el electrodo negativo se superponen. El conjunto se enrolla (apilando respectivamente) para formar el rollo de gelatina electroquímica

(respectivamente la pila electroquímica). Una parte de conexión está unida al borde del electrodo positivo y conectada al terminal de salida de corriente. El electrodo negativo se puede conectar eléctricamente a la lata de la célula. Por el contrario, el electrodo positivo podría conectarse a la lata y el electrodo negativo a un terminal de salida. Después de ser insertada en la lata, la pila electroquímica se impregna en electrolito. Posteriormente, la célula se cierra de manera estanca. La lata también se puede proporcionar de manera convencional con una válvula de seguridad que hace que la célula se abra en caso de que la presión interna de gas supere un valor predeterminado. La descripción dada anteriormente se hace en referencia a una lata que tiene una forma cilíndrica. Sin embargo, la forma de la lata no está limitada, también puede ser una forma prismática en el caso de los electrodos planos.

[0046] La sal de litio se puede seleccionar a partir de litio perclorato LiClO_4 , litio hexafluorofosfato LiPF_6 , litio tetrafluoroborato LiBF_4 , litio trifluorometanosulfonato LiCF_3SO_3 , litio bis(fluorosulfonilo)imida $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), litio trifluorometanosulfonimida $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), litio trifluorometanosulfonometilo $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiT-FSM), bisperfluoroetilsulfonimida de litio $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_6\text{SO}_2)_2$ (LiBETI), litio 4,5-diciano-2-(trifluorometilo)imidazolidina (LiTDI), litio bis(oxalatoborato) (LiBOB), litio tris(pentafluoroetilo)trifluorofosfato $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAP) y mezclas de los anteriores.

[0047] Preferiblemente, el disolvente es uno o una mezcla de disolventes seleccionados de disolventes orgánicos convencionales, en particular los carbonatos cíclicos saturados, carbonatos cíclicos insaturados y carbonatos no cíclicos, ésteres de alquilo, tales como formiatos, acetatos, propionatos o butiratos, éteres, lactonas tales como gamma-butirolactona, dióxido de tetrahidrotiofeno, solventes de nitrilo y mezclas de los mismos. De los carbonatos cíclicos saturados, se pueden mencionar, por ejemplo, carbonato de etileno (EC), carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC) y mezclas de los anteriores. Entre los carbonatos cíclicos insaturados, se pueden mencionar, por ejemplo, carbonato de vinileno (VC), carbonato de vinilo etileno (VEC), sus derivados y sus mezclas. Entre los carbonatos no cíclicos, se pueden mencionar, por ejemplo, dimetilo carbonato (DMC), dietilo carbonato (DEC), etilo metilo carbonato (EMC), dipropilo carbonato (DPC) y mezclas de los mismos. Entre los ésteres de alquilo podemos mencionar, por ejemplo, acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de butilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de propilo y mezclas de los mismos. Entre los éteres podemos mencionar, por ejemplo, dimetilo (DME) o dietilo (DEE) éter, y sus mezclas.

[0048] El electrolito puede ser seleccionado a partir de un electrolito líquido no acuoso que comprende una sal de litio disuelta en un disolvente y un ion de polímero sólido conductor para litio iones de electrolito, tal como óxido de polietileno (PEO).

[0049] El separador puede consistir en una capa de polipropileno (PP), polietileno (PE), politetrafluoroetileno (PTFE), poliacrilonitrilo (PAN), tereftalato de polietileno (PET), celulosa o de una mezcla de capas de diferentes naturalezas. Los polímeros citados se pueden recubrir con una capa de cerámica y/o con difluoruro de polivinilideno (PVDF) o poli(vinilideno fluoruro-hexafluoropropileno (PVdF-HFP)).

[0050] Una ventaja de la célula de acuerdo con la invención es que puede ser cargada en altas velocidades. Altas velocidades de carga típicas oscilan entre 0,5C a 7C. La célula puede ser cargada a una velocidad de carga de al menos C, al menos 2C, al menos 3C o al menos 5C.

[0051] Además, la célula puede ser descargada en altas velocidades, pero aún proporciona una alta capacidad de amperios-hora a pesar de esta alta velocidad de descarga. Las altas velocidades de descarga típicas varían de 0,5C a 7C. La célula puede descargarse a una velocidad de descarga de al menos C, al menos 2C, al menos 3C y al menos 5C. La invención presenta otra ventaja que la de extender la vida útil de la célula o permitir alcanzar mayores profundidades de descarga. Al aumentar la densidad de energía de la célula, es posible reducir el peso de la célula electroquímica y, en consecuencia, el peso del satélite.

[0052] La célula según la invención se utiliza en un satélite operado en órbita terrestre baja. El uso de esta célula evita el desarrollo de la heterogeneidad de la distribución de litio en el electrodo negativo gracias a la presencia de un óxido de titanato litiado (o un óxido de titanato capaz de ser litiado). De hecho, en una célula convencional que equipa un satélite colocado en órbita terrestre baja y que contiene grafito como material electroquímicamente negativo activo, se observa heterogeneidad de la distribución de litio en el electrodo negativo cuando se carga a una corriente alta. En una situación en donde no hay un período de descanso entre la carga y la descarga, no puede producirse la homogeneización de la distribución de litio y la heterogeneidad de la distribución de litio permanece en el electrodo negativo. La célula según la invención resuelve este problema mediante el uso de un óxido de titanato litiado (o un óxido de titanato capaz de ser litiado) en el electrodo negativo. La célula según la invención puede soportar una serie de cargas/descargas a una corriente alta incluso en ausencia de cualquier período de descanso entre la carga y la descarga.

[0053] La célula preparada de acuerdo con la invención puede ser utilizada en particular en un satélite de comunicación o una Tierra o satélite de observación de espacio.

[0054] La invención es de menos interés cuando la célula es para ser utilizada en satélites situados en una órbita geoestacionaria, que es, una órbita situada a una altitud de 36.000 kilómetros sobre el ecuador de la Tierra. De hecho,

un satélite colocado en una órbita geoestacionaria sigue la dirección de la rotación de la Tierra. Su período orbital es, por lo tanto, igual al período de rotación de la Tierra (24 horas). Por lo tanto, la célula que contiene no sufre aproximadamente 15 ciclos de carga/descarga en un día. Se puede cargar a una corriente más baja, en cuyo caso no se produce el problema de la heterogeneidad de la distribución de litio.

EJEMPLOS

[0055]

A) El siguiente ejemplo ilustra la buena capacidad de carga y el buen desempeño de la capacidad de la célula de acuerdo con la invención. Se prepararon dos células. El material electroquímicamente positivo de la primera célula es un compuesto de tipo ii) (LMO2) que comprende níquel, manganeso y cobalto. El material positivo electroquímicamente activo de la segunda célula es un compuesto de tipo iii) (LMO). El material electroquímicamente negativo activo en ambas células es un óxido de titanato litiado (LTO). Cada célula ha sufrido una carga seguida de una descarga. La carga y la descarga se realizaron a las tres velocidades siguientes: 0,5C, 3C y 7C. La Figura 1 muestra las curvas de carga y descarga a estas diversas velocidades. En lo que respecta a la capacidad de carga, merece la pena señalar en la Figura 1 que la célula según la invención puede cargarse a una velocidad de carga alta. Esto se evidencia por la forma de las curvas de carga que muestran que las mesetas inclinadas se extienden hasta aproximadamente el 90% de la capacidad nominal de la célula. Esto indica que la célula puede cargarse hasta aproximadamente el 90% de su capacidad nominal antes de que ocurra el fenómeno de polarización. Cuando la célula se carga más allá de aproximadamente el 90% de su capacidad, se produce el fenómeno de polarización y las curvas de carga exhiben una fuerte pendiente ascendente. La tabla a continuación indica la capacidad de amperios-hora proporcionada por la célula a varias velocidades de descarga altas.

Velocidad de descarga	Duración de la descarga	Capacidad suministrada por la célula con respecto a la capacidad nominal C de la célula
0,5C	2 h	97-100%
3C	20 minutos	90-97%
7C	8 min	80-90%

Merece la pena señalar que incluso a las velocidades de descarga 3C y 7C, la capacidad suministrada por la célula sigue siendo alta, es decir, al menos el 80%.

B) Se prepararon dos células A-B según la invención. En ambas células, el material electroquímicamente activo positivo es un óxido litiado de níquel, cobalto y aluminio (NCA). El material electroquímicamente activo negativo es un óxido de titanato litiado (LTO). El funcionamiento de la célula en una aplicación de órbita terrestre baja se simuló sometiendo la célula a ciclos de carga/descarga. La carga se realizó a una velocidad C. La descarga se realizó a una velocidad de 2C y hasta una profundidad de descarga del 80%. La impedancia de las células A y B se midió cada 500 ciclos sometiendo el célula a una velocidad de descarga C/2. La variación de la impedancia en función del número de ciclos se muestra en la Figura 2. La Figura 2 muestra que la variación en la impedancia permanece limitada durante los primeros 2.500 ciclos. De hecho, es del 5% o menos para ambas células. La capacidad de las células A y B se midió cada 500 ciclos sometiendo la célula a una velocidad de descarga C/2. La variación de la capacidad en función del número de ciclos se muestra en la figura 3. La Figura 3 muestra que la pérdida de capacidad sigue siendo muy limitada durante los primeros 2.500 ciclos, ya que es del 2% o menos.

C) Se prepararon dos grupos de células. El primer grupo comprende una célula, la célula C, que es una célula de referencia. Su electrodo negativo contiene grafito como material electroquímicamente activo. El segundo grupo comprende ocho células, concretamente células D-K, cuyo electrodo negativo contiene un óxido de titanato litiado como material electroquímicamente activo: las células D-K están de acuerdo con la invención.

[0056] Las células C-K se pusieron a prueba en condiciones que simulan el funcionamiento de una célula se coloca en órbita terrestre baja. Se aplicaron las siguientes velocidades de carga/descarga:

- una corriente de carga de C/6 cuando la profundidad de descarga es del 15%;
- una corriente de carga de C/5 cuando la profundidad de descarga es del 20%;
- una corriente de carga de C/3 cuando la profundidad de descarga es del 30%.

[0057] La corriente de descarga fue:

- C/4 cuando la profundidad de descarga es del 15%;
- C/3 cuando la profundidad de descarga es del 20%;
- C/2 cuando la profundidad de descarga es del 30%.

[0058] La siguiente tabla muestra, para cada célula, la profundidad de descarga hacia abajo a la que se descarga, la temperatura a la que opera la célula y el voltaje de corte de carga.

Célula	Profundidad de descarga (%)	Temperatura (°C)	Voltaje de corte de carga (V)
C	15	20	4,10
D	30	20	4,05
E	20	30	4,05
F	20	20	4,05
G	20	20	4,00
H	15	20	3,85
I	15	20	3,95
J	20	20	3,90
K	15	20	4,05

[0059] La Figura 4 muestra el porcentaje de capacidad retenida en función del número de ciclos para una célula de referencia (C) y para células de acuerdo con la invención (D-K). Muestra que la célula C, que sirve como referencia, exhibe una pérdida de capacidad del 18% después de 20.000 ciclos. En comparación, las células H, I y K, que se reciclaron en las mismas condiciones, exhiben una pérdida de capacidad de menos del 6%.

[0060] Además, la Figura 4 muestra con células D, E, F, G y J, que estas células pueden ser cicladas a una mayor profundidad de descarga de la célula C, pero todavía muestran una pérdida de capacidad inferior. De hecho, las células D, E, F, G y J se ciclaron a una profundidad de descarga del 20 o 30%, por lo tanto superior al 15%, pero aún exhiben una pérdida de capacidad del 10% o menos después de 15.000 ciclos, que es menor que la pérdida de capacidad del 16% después de 15.000 ciclos obtenidos con la célula C.

[0061] Por lo tanto, estos resultados muestran que una célula que tiene un electrodo negativo que comprende un óxido de titanato litiado está menos sujeto a la pérdida de capacidad que una célula que contiene grafito que tiene un electrodo negativo que comprende grafito. Cabe señalar que el voltaje de corte de carga tiene poca influencia en la capacidad de ciclo celular. Aunque el voltaje de corte varía en los ejemplos, no es responsable del aumento significativo del ciclo de vida en las células según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una célula electroquímica en una nave espacial de órbita terrestre baja, dicha célula electroquímica comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo, comprendiendo dicho electrodo negativo como material electroquímicamente activo un óxido de titanato litiado u un óxido de titanato capaz de ser litiado.
2. Uso según la reivindicación 1, en donde la célula electroquímica se descarga a una profundidad de descarga de al menos 50%, preferiblemente al menos 70%, lo más preferiblemente 80%.
3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la célula electroquímica se carga a una corriente de al menos C/2, preferiblemente al menos C, en donde C es la capacidad nominal de la célula electroquímica.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la célula electroquímica sufre al menos 15 ciclos de carga/descarga por día.
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la vida útil de la célula electroquímica es de hasta 12 años.
6. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 4 y 5, en donde la célula electroquímica es capaz de experimentar al menos aproximadamente 65.000 ciclos durante su vida útil, preferiblemente al menos 70.000 ciclos.
7. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el óxido de titanato litiado o el óxido de titanato capaz de ser litiado se selecciona del grupo que consiste en:
- a) $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ en donde $0,5 \leq a \leq 3$ y $1 \leq b \leq 2,5$
 - b) $\text{Li}_x\text{Mg}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$ en donde $x > 0$; $z > 0$; $0,01 \leq y \leq 0,20$; $0,01 \leq y/z \leq 0,10$ y $0,5 \leq (x+y)/z \leq 1,0$
 - c) $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_{5-d}\text{M}^2_d\text{O}_{12}$ en donde M^2 es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Si, Ti, Zn, Zr, Ca, W, Nb y Sn, $-1 \leq y \leq 3,5$ y $0 \leq d \leq 0,1$
 - d) $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
 - e) $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$
 - f) TiO_2
 - g) $\text{Li}_x\text{TiNb}_y\text{O}_z$ en donde $0 \leq x \leq 5$; $1 \leq y \leq 24$; $7 \leq z \leq 62$
 - h) $\text{Li}_a\text{TiM}_b\text{Nb}_c\text{O}_{7+\sigma}$ en donde $0 \leq a \leq 5$; $0 \leq b \leq 0,3$; $0 \leq c \leq 10$; $-0,3 \leq \sigma \leq 0,3$ y M es al menos un elemento seleccionado de Fe, V, Mo y Ta
 - i) $\text{Nb}_\alpha\text{Ti}_\beta\text{O}_{7+\gamma}$ en donde $0 \leq \alpha \leq 24$; $0 \leq \beta \leq 1$; $-0,3 \leq \gamma \leq 0,3$
- y sus mezclas.
8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el electrodo positivo comprende un material electroquímicamente activo seleccionado del grupo que consiste en:
- compuesto i) que tiene la fórmula $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), donde M' y M'' son diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb y Mo, con $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;
 - compuesto ii) que tiene la fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{2-x-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''_w\text{O}_2$ (LMO2), donde se seleccionan M, M' , M'' y M''' del grupo que consiste en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb y Mo, siempre que M o M' o M'' o M''' se seleccione entre Mn, Co, Ni o Fe; M, M' , M'' y M''' son diferentes entre sí; con $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ y $x+y+z+w < 2$;
 - compuesto iii) que tiene la fórmula $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO), donde M' y M'' se seleccionan del grupo que consiste en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb y Mo; M' y M'' son diferentes entre sí, y $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;
 - compuesto iv) de fórmula $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (LFMP), donde M se selecciona del grupo que consiste en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb y Mo, y $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$;
 - compuesto v) de fórmula $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$; $(1-x)\text{LiMO}_2$ donde M se selecciona de Ni, Co y Mn y $x \leq 1$;
 - compuesto vi) de fórmula $\text{Li}_{a+y}(\text{M}^1_{(1-t)}\text{Mo}_t)_2\text{M}^2_b(\text{O}_{1-x}\text{F}_{2x})_c$ en donde M^1 se selecciona del grupo que consiste en Ni, Mn, Co, Fe, V o una mezcla de los mismos; M^2 se selecciona del grupo que consiste en B, Al, Si, P, Ti y Mo; con $4 \leq a \leq 6$; $0 < b \leq 1,8$; $3,8 \leq c \leq 14$; $0 \leq x \leq 1$; $-0,5 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq t \leq 0,9$; $b/a < 0,45$; el coeficiente c cumple una de las siguientes relaciones:
- $$c = 4 + y/2 + z + 2t + 1,5b \text{ si } \text{M}^2 \text{ se selecciona de B y Al;}$$
- $$c = 5 + y/2 + z + 2t + 2b \text{ si } \text{M}^2 \text{ se selecciona de Si, Ti y Mo;}$$
- $$c = 4 + y/2 + z + 2t + 2,5b \text{ si } \text{M}^2 \text{ es P;}$$
- con $z = 0$ si M^1 se selecciona entre Ni, Mn, Co y Fe; y $z = 1$ si M^1 es V.

- compuesto vii) de fórmula $\text{Li}_{4+x}\text{MnM}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_c$ en donde:

M^1 se selecciona del grupo que consiste en Ni, Mn, Co, Fe y una mezcla de los mismos;
 M^2 se selecciona del grupo que consiste en Si, Ti, Mo, B, Al y una mezcla de los mismos; con:

$$-1.2 \leq x \leq 3 ; 0 < a \leq 2.5 ; 0 \leq b \leq 1.5 ; 4.3 \leq c \leq 10 ;$$

y

$$c = 4 + a + n \cdot b + x/2$$

en donde:

$n = 2$ cuando M^2 se selecciona del grupo que consiste en Si, Ti, Mo o una mezcla de los mismos; y
 $n = 1,5$ cuando M^2 se selecciona del grupo que consiste en B, Al o una mezcla de los mismos,

- y una mezcla de uno o más de los compuestos i) a vii).

9. Uso según la reivindicación 8, en donde en el compuesto ii);

$$1 \leq x \leq 1.15 ;$$

M es Ni;
 M' es Co;
 M'' es Al
 $y > 0$;
 $z > 0$;
 $w = 0$.

10. Uso según la reivindicación 9, en donde $x = 1$; $0,6 \leq 2 - x - y - z \leq 0,85$; $0,10 \leq y \leq 0,25$; $0,05 \leq z \leq 0,15$.

11. Uso según la reivindicación 10, en donde el compuesto ii) es $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.

12. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la nave espacial es un satélite, en particular un satélite de comunicación y de observación de la Tierra o el espacio.

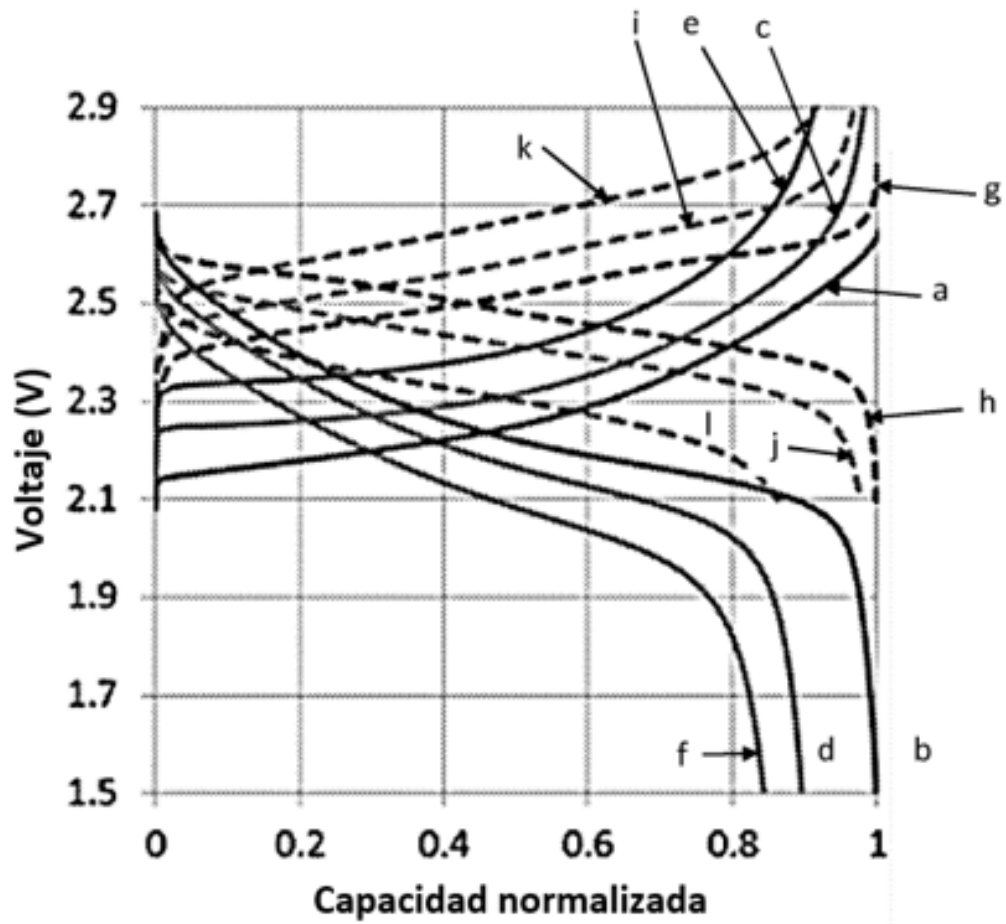


Figura 1

Compuesto ii (LMO2)	0.5C	CH	a
		DCH	b
	3C	CH	c
		DCH	d
	7C	CH	e
		DCH	f

Compuesto iii (LMO)	0.5C	CH	g
		DCH	h
	3C	CH	i
		DCH	j
	7C	CH	k
		DCH	l

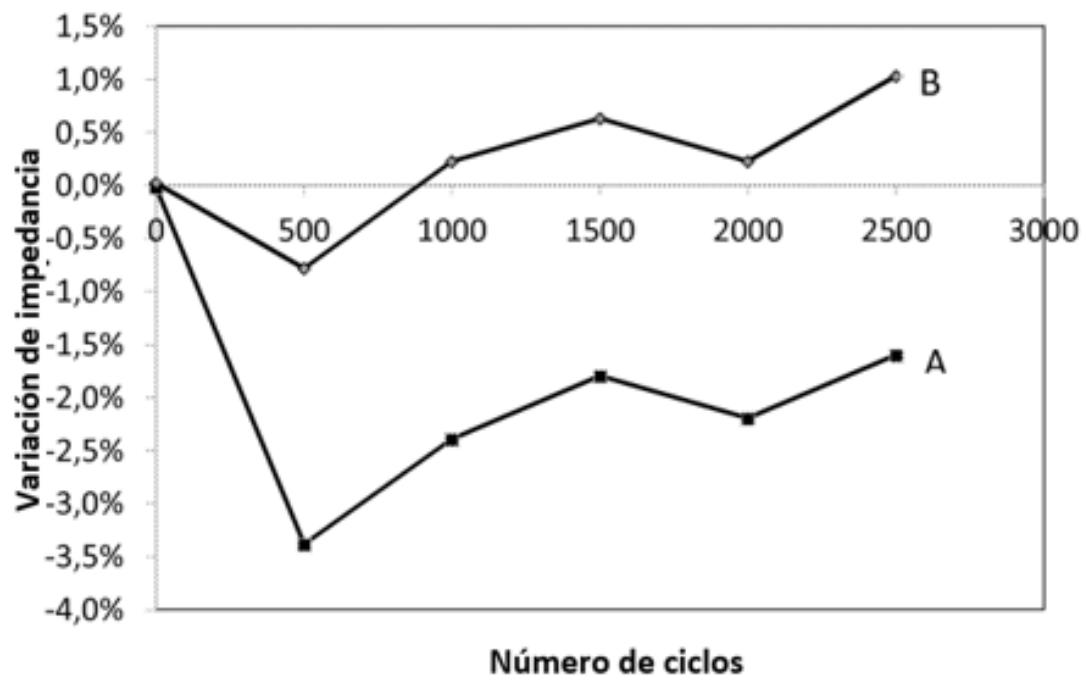


Figura 2

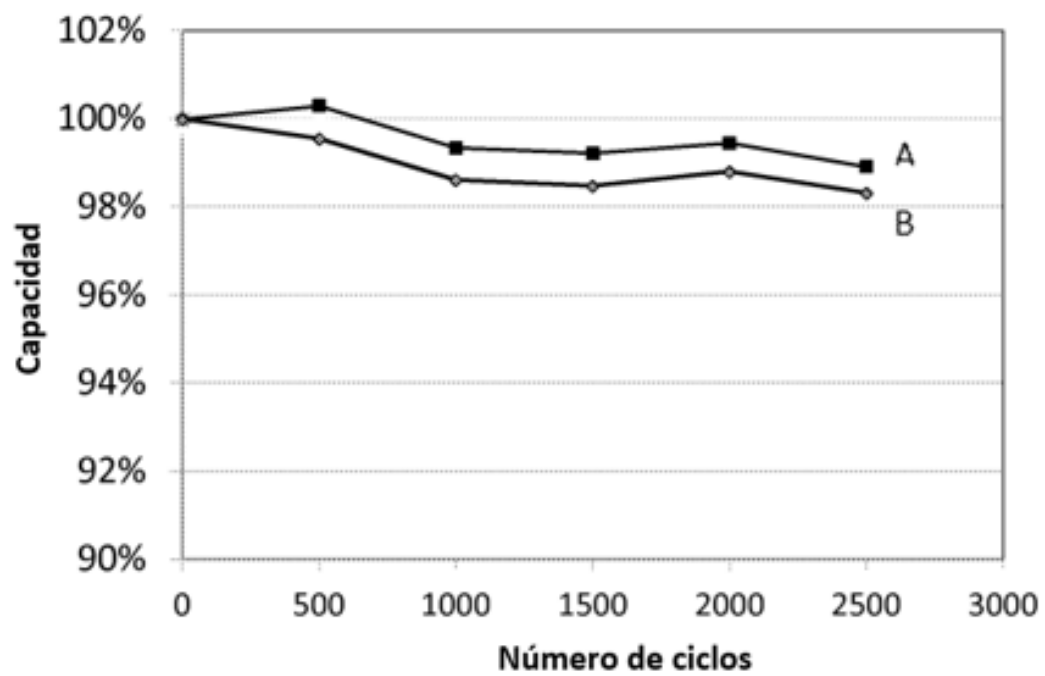


Figura 3

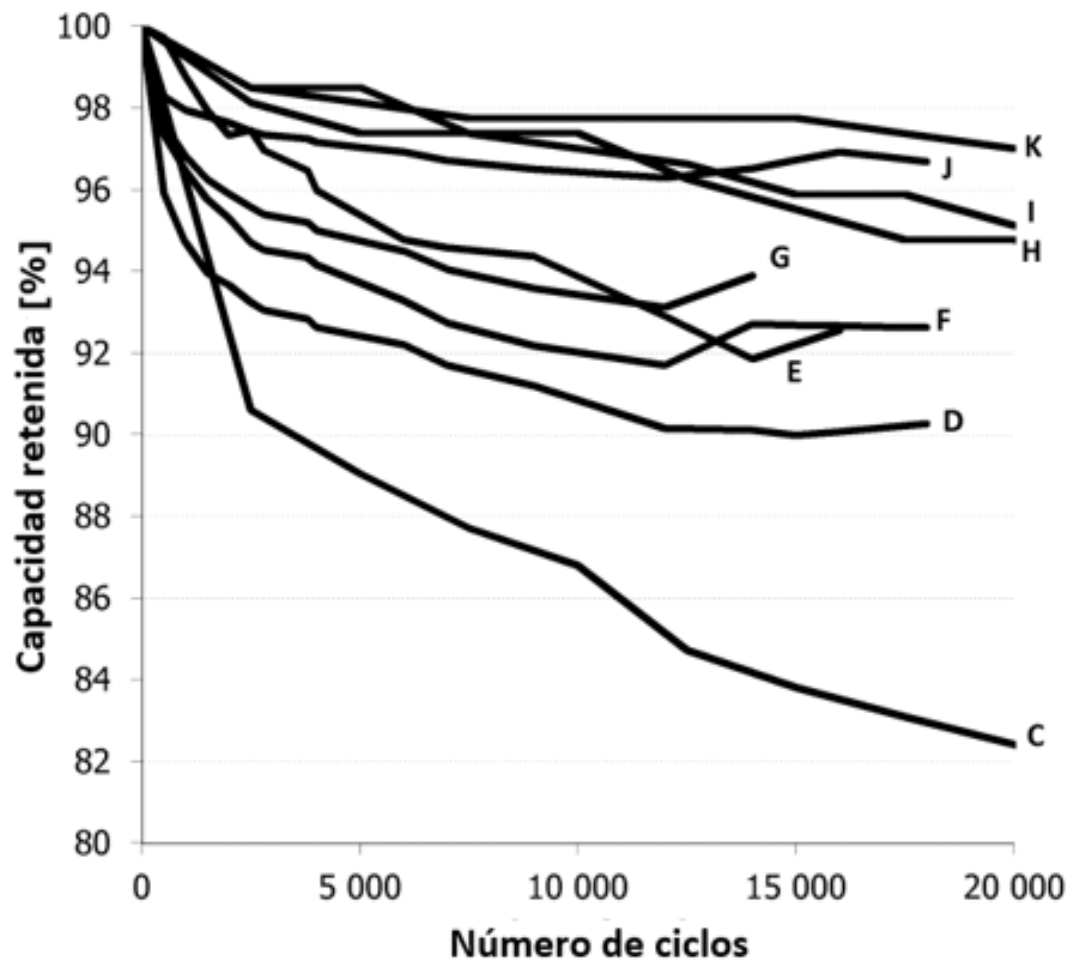


Figura 4