



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 302 942**

51 Int. Cl.:
H01M 6/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03757346 .6**

86 Fecha de presentación : **05.06.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1518287**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

54 Título: **Celda electroquímica no acuosa con densidad de energía mejorada.**

30 Prioridad: **05.06.2002 US 164239**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2008

73 Titular/es: **EVEREADY BATTERY COMPANY, Inc.**
25225 Detroit Road, P.O. Box 450777
Westlake, Ohio 44145, US

72 Inventor/es: **Marple, Jack, W.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 302 942 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

Celda electroquímica no acuosa con densidad de energía mejorada.

5 Esta invención se refiere a una celda no acuosa, tal como una celda en la que el litio es el material activo del ánodo y el disulfuro de hierro o pirita es el material activo del cátodo.

10 El par electroquímico de un electrodo negativo (ánodo) de metal litio con un electrodo positivo (cátodo) de pirita o disulfuro de hierro, ha sido ampliamente reconocido como un par de teóricamente alta energía. En adelante, "pirita" y "disulfuro de hierro" se usarán indistintamente. El metal litio tiene la densidad más baja de cualquier metal y proporciona una densidad de energía volumétrica de 2062 miliamp-hora/centímetro cúbico (mAh/cm³) y una densidad de energía gravimétrica de 3861,7 milamp-hora/gramo (mAh/g). La pirita proporciona posibilidades de energía ventajosas debido a su capacidad para sufrir una reducción de cuatro electrones y tiene una densidad de energía volumétrica de 4307 mAh/cm³ y una densidad de energía gravimétrica de 893,58 mAh/g.

15 Sin embargo, hay muchas dificultades para conseguir una celda comercialmente viable con este particular par electroquímico. Una dificultad clave es cómo usar el volumen interno de la celda de manera eficiente. Se sabe que este sistema electroquímico da lugar a un aumento de volumen durante la descarga y a la formación acompañante de productos de reacción. Por lo tanto, es necesario que en el diseño de la celda se incorpore suficiente volumen vacío para acomodar este aumento de volumen. Se apreciará entonces que, a medida que aumenta la eficiencia de descarga de la celda, se generarán productos de reacción adicionales lo que origina un aumento de volumen creciente que se debe acomodar mediante la incorporación de suficiente volumen vacío dentro de la celda.

20 Los esfuerzos para mejorar la densidad de energía de la celda aumentando la densidad del cátodo presentan dificultades adicionales. En primer lugar, se apreciará que un aumento en la densidad del cátodo dará lugar a menos volumen vacío dentro de este electrodo para acomodar los productos de reacción, requiriendo a su vez que se proporcionen lugares vacíos alternativos dentro de la celda. Además, la densificación del cátodo mediante un aumento en la fuerza de calandrado aplicada al bloque de electrodo revestido puede ocasionar un alargamiento del sustrato de lámina metálica que actúa como el colector de corriente del cátodo. Dicho alargamiento puede comprometer a la uniformidad de la capa de revestimiento y puede conducir a arrugamiento, resquebrajamiento y en último término a la separación de toda o de parte de la capa de revestimiento del sustrato.

25 En el interés por adecuar el aumento de volumen asociado a los productos de reacción para el par electroquímico de litio/hierro, mejorando también a su vez la eficiencia de descarga de la celda y la capacidad de la celda, se apreciará que se ha de minimizar lo más posible el volumen ocupado por los componentes internos de la celda no reactivos. A este respecto, el uso de una lámina metálica de litio como el ánodo obvia la necesidad de utilizar un colector de corriente para el ánodo distinto, ya que la lámina de litio es suficientemente conductora. Sin embargo, la lámina de litio tiene una resistencia a la tracción relativamente baja y como consecuencia puede sufrir alargamiento y disminución de espesor originando regiones localizadas con capacidad del ánodo reducida. En un caso pronunciado, la disminución de espesor se puede agravar hasta tal punto que se produzca desconexión dentro del ánodo de litio. Se han propuesto diversas soluciones al problema del debilitamiento de la lámina de litio, incluyendo el diseño de celdas con láminas de litio de mayor espesor, colectores de corriente del ánodo separados, y ánodos de litio con regiones de transporte no iónico reducido. Estas soluciones típicamente dan lugar a un excedente de ánodo en la celda y no son eficientes o volumétricamente satisfactorias. El uso de exceso de litio en la celda es también costoso ya que una lámina metálica de litio es un material relativamente caro.

30 Existe, por lo tanto, la necesidad de obtener una celda no acuosa de litio/disulfuro de hierro con una densidad de energía y eficiencia de descarga mejoradas que acomode el aumento de volumen de los productos de reacción generados durante la descarga. Además, existe la necesidad de obtener dicha celda no acuosa que tenga un cátodo denso con buena adherencia al sustrato colector de corriente sin que se sacrifique la uniformidad de la capa de revestimiento del cátodo. Existe, además, la necesidad de obtener dicha celda no acuosa que reduzca la proporción en la celda de ánodo a cátodo sin sacrificar la integridad del ánodo.

35 El documento GB-A-2160705 describe una celda electroquímica que comprende un cátodo que contiene disulfuro de hierro con espesor específico y un ánodo de litio con espesor específico.

La presente invención se ilustrará adicionalmente, haciendo referencia al dibujo que se acompaña, en el que la Figura 1 es una ilustración de un ánodo y un cátodo y la anchura interfacial de electrodos.

40 Esta invención se refiere a una celda electroquímica que comprende un electrolito no acuoso, un ánodo y un montaje de cátodo, comprendiendo el electrolito un disolvente, comprendiendo el montaje del cátodo un colector de corriente metálico del cátodo que tiene dos superficies principales y un revestimiento de cátodo dispuesto en al menos una de las dos superficies principales, comprendiendo el revestimiento disulfuro de hierro, y comprendiendo el ánodo litio metálico, en la que la relación inicial de ánodo a cátodo es inferior o igual a 1,0, en la que la relación inicial del ánodo al cátodo se determina como sigue:

Relación inicial de ánodo a cátodo = capacidad del ánodo por 2,54 cm/capacidad del cátodo por 2,54 cm,

en la que

la capacidad del ánodo por $2,54 \text{ cm} = (\text{espesor de la lámina}) \times (\text{anchura interfacial de los electrodos}) \times (2,54 \text{ cm}) \times (\text{densidad de la lámina de litio a } 20^\circ\text{C}) \times (\text{densidad de energía del litio, } 3861,7 \text{ mAh/g})$ y

la capacidad del cátodo por $2,54 \text{ cm} = (\text{espesor final del revestimiento del cátodo}) \times (\text{anchura interfacial de los electrodos}) \times (2,54 \text{ cm}) / x (\text{densidad mixta en seco del cátodo}) \times (\text{porcentaje final de empaquetamiento del cátodo}) \times (\text{porcentaje en peso en seco de } \text{FeS}_2) \times (\text{porcentaje de pureza de } \text{FeS}_2) \times (\text{densidad de energía de } \text{FeS}_2, 893,58 \text{ mAh/g})$.

Las realizaciones preferidas son evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

Los inventores han descubierto, inesperadamente, que la densidad de energía para la celda se puede mejorar tanto volumétrica como gravimétricamente en un valor de aproximadamente 20 a 25% incrementándose solamente el volumen de los sólidos del revestimiento del cátodo en aproximadamente un 10% mediante una única y nueva formulación del revestimiento del cátodo.

La formulación del revestimiento del cátodo de la celda de la invención se puede usar junto con un ánodo de lámina metálica de litio. El metal litio puede ser una aleación de litio-aluminio. El contenido de aluminio de la aleación de litio-aluminio puede estar entre 0,1 y 2,0 por ciento en peso. En algunas realizaciones, el contenido de aluminio está entre 0,1 y 0,9 por ciento. En otra realización, el contenido de aluminio del material del ánodo de lámina de litio es 0,5 por ciento. Dicha aleación se encuentra comercialmente disponible, a modo de ejemplo, en Chemetall Foote Corporation, Kings Mountain, NC, EE.UU. Los inventores han encontrado que el uso de litio aleado con aluminio, junto con la formulación de la suspensión para el cátodo descrita más adelante, permite minimizar la cantidad de litio en la celda. El litio aleado da lugar a un aumento en la resistencia. Por ejemplo, en una celda de la invención en la que los electrodos están enrollados juntos en un montaje de electrodos tipo rollo de gelatina, el uso de una aleación de litio-aluminio que contiene aproximadamente 0,5 por ciento en peso de aluminio aumenta la resistencia de manera que el material se alarga menos del 0,5 por ciento sobre una longitud inicial del ánodo de 30,5 cm. Esto significa que, cuando la celda está descargada, se minimizan las discontinuidades del ánodo a lo largo de la longitud de la banda de electrodo enrollada, lo que contribuye a una mejora en el rendimiento global de la celda. Los inventores han observado también que la película sólida de la interfaz del electrolito (o SEI) que se forma durante la reacción inicial del ánodo de litio aleado con disolventes orgánicos en el electrolito presenta menos resistencia a la transferencia iónica que la película de SEI que se forma con un ánodo de litio sin alear.

El revestimiento del cátodo de la celda de la invención se puede formar aplicando al colector de corriente una suspensión que contiene los ingredientes del revestimiento en un disolvente. La suspensión incluye disulfuro de hierro, material eléctricamente conductor, tal como un material de carbono, y opcionalmente otros aditivos. Una formulación nueva de la suspensión permite obtener un cátodo más denso, una relación inicial de ánodo a cátodo de 1,0 o inferior y un aumento en la densidad de energía de la celda. Todo esto se lleva a cabo sin sacrificar la eficiencia de descarga de la celda, la integridad del cátodo o la adherencia de la suspensión del cátodo seca al sustrato de lámina metálica. Los inventores han descubierto que una selección adecuada de los aditivos conductores en el revestimiento del cátodo permite una reducción en la cantidad del disolvente utilizado, dando lugar a una reducción del volumen vacío en el revestimiento final del electrodo y a un cátodo más denso. Los inventores han descubierto también que se puede minimizar la fuerza de calandrado requerida para conseguir la porosidad del cátodo y el espesor del revestimiento deseados incorporando ciertos agentes de deslizamiento y modificadores reológicos, además de posibilitar la relación inicial de ánodo a cátodo de la celda de la invención.

El aditivo de carbono conductor puede comprender una mezcla de grafito sintético y negro de acetileno. Los inventores han descubierto que se pueden conseguir ciertos efectos beneficiosos incorporando un grafito sintético que sea altamente cristalino y que tenga un carácter extremadamente anisótropo. Este grafito (en adelante denominado "grafito sintético altamente cristalino") proporciona un polvo con un área superficial y estructura moderada a baja y tiene también un elevado nivel de pureza. El grafito sintético altamente cristalino adecuado puede estar en forma de plaquetas delgadas. Las plaquetas pueden ser casi planas o pueden estar curvadas, tal como en forma de arco o similar a una copa. Las plaquetas curvadas tienen a añadir resistencia al revestimiento del cátodo y a mejorar la conductividad eléctrica del cátodo. El área superficial y estructura moderada a baja se refieren a los valores de BET y DBP como se definieron anteriormente. Los carbones con áreas superficiales y estructuras más altas tienden a retener disolvente, lo que contribuye en última instancia a defectos en el revestimiento. Un grafito sintético altamente cristalino adecuado tiene un nivel máximo de impurezas o cenizas de 0,1 por ciento, un tamaño medio de partículas de 9 micrómetros (μm), un área superficial específica BET de aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y un índice de absorción de aceite de n-dibutil-ftalato (DBP) de 190 por ciento. El área superficial específica BET es el área superficial específica, determinada mediante el método de Brunauer-Emmet-Taylor, según la norma ASTM D6556, que correlaciona el área superficial con la adsorción de gas nitrógeno en múltiples puntos. El valor de DBP se determina según la norma ASTM D2414. Dicho grafito sintético altamente cristalino se encuentra comercialmente disponible de Timcal Graphite (Westlake, OH, EE.UU.) como TIMREX[®] MX-15. TIMREX[®] MX-15 tiene un nivel de impurezas de 0,01 a 0,2 por ciento, un tamaño medio de partículas de 3,0 a $11,0 \mu\text{m}$, un área superficial BET de 3,0 a $11,0 \text{ m}^2/\text{g}$ y un índice de DBP de 160 a

ES 2 302 942 T3

200 por ciento. Se pueden usar otros grafitos sintéticos altamente cristalinos tales como, por ejemplo, grafito sintético expandido.

Un ejemplo de un negro de acetileno adecuado es SHAWINIGAN BLACK® ABC55, un negro de acetileno compactado al 55% disponible comercialmente de Chevron Phillips Chemical Company LP, The Woodlands, TX, EE.UU.

En una realización, la cantidad de aditivos de carbono conductores en la formulación de la suspensión es de 7,0 a 11,0 por ciento en volumen del contenido total de sólidos, y en otra realización la cantidad de carbono conductor es de 10,0 a 10,5 por ciento en volumen del contenido total de sólidos. “Contenido de sólidos” y “porcentaje de sólidos” según se usa en esta memoria se refiere a la formulación del revestimiento del cátodo en seco sin considerar el disolvente, mientras que “contenido en húmedo” y “porcentaje en húmedo” se refiere a la formulación del revestimiento del cátodo teniendo en cuenta el disolvente usado. Los inventores han descubierto además que usando un alto nivel de grafito sintético altamente cristalino y un bajo nivel de negro de acetileno, se puede reducir generalmente la retención indeseada de disolvente del revestimiento que da lugar a una mayor dificultad en el tratamiento del electrodo. Esto puede reducir también la retención de disolvente del electrolito y mejorar el rendimiento de la descarga a alta velocidad. Por ejemplo, el volumen de grafito sintético altamente cristalino puede exceder el volumen de negro de acetileno, en base a los sólidos tanto en húmedo como en seco. Se puede mejorar adicionalmente el tratamiento cuando el volumen del grafito sintético altamente cristalino es al menos el doble del volumen de negro de acetileno, nuevamente en base a los sólidos en húmedo y en seco. En un procedimiento de fabricación del cátodo tal como el descrito en el Ejemplo 1 de más adelante, el porcentaje en volumen de sólidos del grafito sintético altamente cristalino está ventajosamente entre 7,0 y 7,5, mientras que el porcentaje en volumen de sólidos del negro de acetileno está entre 3,0 y 3,5, de manera que el porcentaje en volumen de sólidos del grafito sintético altamente cristalino es aproximadamente 7,39 y el porcentaje en volumen de sólidos del negro de acetileno es aproximadamente 3,05. En base al porcentaje en peso de sólidos, el negro de acetileno es ventajosamente de 1,0 a 3,0 por ciento, y el grafito sintético altamente cristalino es ventajosamente de 3,0 a 6,0 por ciento en peso para dicho procedimiento.

La formulación de la suspensión del cátodo puede comprender además al menos un modificador reológico para ayudar en el tratamiento del electrodo. Los inventores han descubierto que una suspensión del cátodo que comprende dicho modificador con una alta sensibilidad a la tensión por cizalladura hace posible además obtener un cátodo denso y una baja relación inicial de ánodo a cátodo. Un ejemplo de dicho modificador es un modificador que ayudará a que la suspensión conserve su viscosidad mientras se encuentra en un estado de reposo pero que originará una disminución de la viscosidad de la suspensión cuando dicha suspensión se somete a una cizalladura relativamente elevada. Se puede encontrar una alta cizalladura durante el proceso de transferencia de la suspensión desde un depósito de mantenimiento al sustrato del electrodo. Se puede mejorar adicionalmente la aplicación de la suspensión sobre el colector de corriente cuando dicho modificador ayuda además a que la suspensión vuelva a tener la viscosidad relativamente más alta una vez que se elimina la tensión por cizalladura. Los inventores han descubierto que la incorporación de sílice de humo en la suspensión del cátodo de la celda de la invención proporciona la sensibilidad a la cizalladura descrita anteriormente. La sílice puede tener una concentración superficial de grupos silanol de entre 0,5 y 1,0 mmol/g, tal como entre 0,70 y 0,80 mmol/g. La sílice de humo se puede añadir en una cantidad de 0,2 a 0,6 por ciento en peso de los sólidos incorporados en la formulación de la suspensión. La densidad aparente de la sílice puede ser de 35,0 a 50,0 g/litro. Un ejemplo de un aditivo de sílice de humo adecuado es AEROSIL® 200, disponible comercialmente de, Degussa AG, Düsseldorf, Alemania. Tiene una densidad aparente de 45,0 a 50,0 g/litro y se ha usado en una formulación para suspensión en la que la sílice de humo comprende el 0,3 por ciento en peso de los sólidos. Otros modificadores reológicos incluyen óxidos de polietileno (por ejemplo, POLYOX™ WSR-205 de Dow Chemical Company, Midland, MI, EE.UU.) y sulfonatos cálcicos sobrebasificados (por ejemplo, K-STAY® 501, King Industries, Norwalk, CT, EE.UU.).

Se puede usar también un agente de deslizamiento como un aditivo en la formulación de la suspensión del cátodo. El TEFLON® micronizado, o el politetrafluoroetileno micronizado (PTFE), es un ejemplo de un agente de deslizamiento. Un PTFE micronizado con un tamaño medio de partículas de 2,0 a 4,0 μm y un tamaño máximo de partículas de 12,0 μm se dispersa fácilmente en formulaciones de revestimiento y se ha tratado hasta una molienda NPRI de 1,0 a 1,5, en el que NPRI representa National Printing Ink Research Institute. En un procedimiento de fabricación del cátodo tal como el descrito en el Ejemplo siguiente, el PTFE micronizado puede comprender de 0,2 a 0,6 por ciento en peso del peso total de los sólidos en la suspensión. PTFE micronizados adecuados son FLUO HT, fabricado por Micro Powders Inc., y distribuido por Dar-Tech Inc., Cleveland, OH, EE.UU., y POLYMIST TEFLON® en polvo, de E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, EE.UU. Otros agentes de deslizamiento incluyen polvos de microceras tales como SUPERSLIP 6520, fabricado por Micro Powders, Inc., y distribuido por Dar-Tech Inc., Cleveland, OH, EE.UU.

La relación inicial de ánodo a cátodo usado en esta memoria se puede calcular como sigue:

Capacidad del ánodo por milímetro:

(espesor de lámina) x (anchura interfacial de electrodos) x (25,4 mm) x (densidad de la lámina de litio a 20°C) x (densidad de energía de litio, 3861,7 mAh/g)

ES 2 302 942 T3

Capacidad del cátodo por milímetro:

(espesor final del revestimiento del cátodo) x (anchura interfacial de electrodos) x 25,4 mm x (densidad mixta en seco del cátodo) x (porcentaje de empaquetamiento final del cátodo) x (porcentaje en peso en seco de FeS_2) x (pureza en porcentaje de FeS_2) x (densidad de energía de FeS_2 , 893,58 mAh/g).

Relación inicial de ánodo/cátodo = capacidad del ánodo por 2,54 milímetros/capacidad del cátodo por 2,54 mm

“La anchura interfacial de los electrodos” según se usa en esta memoria es la dimensión lineal que abarca una superficie interfacial entre el cátodo y el ánodo. En la Figura 1 se ilustra un ejemplo en el que la dimensión designada “A” es la anchura interfacial de los electrodos. El “espesor final del revestimiento del cátodo” se refiere al espesor del revestimiento después de cualquier operación de calandrado u otro procedimiento de densificación del cátodo. El “porcentaje de empaquetamiento final del cátodo” se refiere al porcentaje en volumen de sólido después de cualquier operación de calandrado u otro procedimiento de densificación y es equivalente a 100 por ciento menos el porcentaje en volumen vacío después de cualquier operación de calandrado u otro procedimiento de densificación del cátodo. La “densidad mixta en seco del cátodo” se refiere a la densidad aditiva de los componentes sólidos del revestimiento del cátodo.

Se puede incluir un aglutinante en el revestimiento del cátodo de la celda de la invención. Un ejemplo de un aglutinante adecuado es un copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS). Dicho copolímero en bloque adecuado se encuentra comercialmente disponible de Kraton Polymers of Houston, TX, EE.UU. como KRATON® G1651. Se pueden usar otros aglutinantes y combinaciones de aglutinantes.

Se incluye un disolvente en la formulación del cátodo para formar una suspensión. Un disolvente orgánico, tal como 1,1,2-tricloroetileno estabilizado es adecuado para usar como disolvente cuando se usa SEBS como un aglutinante. Se pueden usar otros disolventes, incluyendo disolventes acuosos. La selección de un disolvente dependerá en parte del aglutinante que se use. Por ejemplo, se puede usar con agua como disolvente un aglutinante de látex que incluye poliacrilamida y al menos un copolímero de estireno carboxilado-butadieno y estireno-acrilato.

Ejemplo 1

Las celdas electroquímicas de tamaño R6 (AA) que comprenden litio como el material activo del ánodo y pirita como el material activo del cátodo se pueden construir según la invención como sigue.

Se proporcionó una banda continua de lámina de aluminio de 0,254 mm de espesor por 43,7 mm de anchura como el colector de corriente del cátodo y sustrato para el revestimiento del cátodo. La lámina de aluminio era aluminio de aleación estándar 1145-H19 de elevada dureza con ambas superficies limpiadas con llama para eliminar aceites y para mejorar la adherencia del revestimiento a la superficie del sustrato.

Se preparó una suspensión para el revestimiento del cátodo usando los ingredientes en seco enumerados en la Tabla 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 302 942 T3

TABLA 1

5	Material	Cantidad (porcentaje en peso)	Cm ³ /100g
10	FeS ₂	92,0	19,087
	Negro de acetileno	1,4	0,733
15	Grafito	4,0	1,777
	Sílice de humo	0,3	0,136
20	PTFE micronizado	0,3	0,136
25	Aglutinante	2,0	2,198
	Total	100,0	24,064
30			(4,155 g/cm ³)

35 El FeS₂, una pirita de hierro de calidad para baterías con un grado de pureza del 95 por ciento en peso disponible de Chemetall, se tamizó a través de un tamiz de malla 230 para eliminar las partículas con un tamaño superior a 62 μ m. El negro de acetileno era ABC55 SHAWINIGAN BLACK®. El grafito era TIMREX® MX-15. La sílice de humo era AEROSIL® 200. El PTFE era FLUO HT. El espesante era KRATON® G1651. La pirita tamizada, el negro de acetileno, el grafito y la sílice de humo se pesaron y se mezclaron con disolvente 1,1,2-tricloroetileno usando un mezclador de disco de alta velocidad. Después de humedecer y mezclar a fondo estos ingredientes, se añadió el aglutinante polímero al mezclador y se mezcló hasta disolverlo uniformemente. El PTFE micronizado luego se mezcló en la mezcla y se incorporó disolvente adicional para conseguir una viscosidad deseada comprendida en el intervalo de 2,9 a 4,1 Pa.s, medida usando un Viscosímetros Brookfield.

45 La suspensión se aplicó a ambas caras del sustrato de la banda de aluminio en una operación de revestimiento con rodillo, dejando una banda sin revestir a lo largo de uno de los bordes de ambas caras del sustrato en la dirección de la banda continua (máquina) (la zona 1 libre de material mostrada en la Figura 1). El revestimiento húmedo se aplicó hasta un espesor de 0,1435 mm por 40,8 mm de anchura sobre cada cara de la banda del colector del cátodo. Después del secado, el revestimiento del cátodo se densificó mediante calandrado, reduciendo el revestimiento a aproximadamente 0,0800 mm en cada cara del sustrato de 0,0254 mm de espesor. El revestimiento del cátodo resultante tenía un factor de empaquetamiento de sólidos de aproximadamente 64 por ciento.

Se proporcionó para el ánodo una banda de lámina metálica litio de 0,152 mm de espesor por 39,0 mm de ancho y aleada con aluminio al 0,5 por ciento en peso. Se cortaron tiras de ánodo, hechas a partir de una lámina de acero niquelado de 0,051 mm de espesor y se pegaron por presión a la banda continua de la lámina de litio a intervalos predeterminados correspondientes a una longitud del ánodo de 30,0 cm antes del enrollado.

Se proporcionaron dos rollos de película de polipropileno microporoso de 25 μ m de espesor, disponible de Celgard Corporation como Celgard 2400, uno para cada una de dos capas.

60 El ánodo, el cátodo y el separador se enrollaron juntos a partir de bandas continuas en un montaje de electrodos (rollo de gelatina) usando un enrollador automático. En el enrollado de cada rollo de gelatina, la banda del cátodo se introdujo en el mandrín de enrollado antes que la banda del ánodo. Las bandas del cátodo y ánodo se alinearon de manera que una pequeña parte de la zona revestida de la banda del cátodo se prolonga más allá del extremo delantero y a ambos lados del ánodo. Las bandas y el separador de los electrodos se enrollaron hasta que la tira de ánodo alcanzó una posición predeterminada. Las bandas del cátodo, el ánodo y el separador se cortaron para producir un rollo de gelatina con las longitudes del cátodo y ánodo deseadas, basado en el espaciamiento de las tiras sobre la banda del

ES 2 302 942 T3

ánodo. Se alimentó una banda de película de polipropileno en el extremo saliente del rollo de gelatina, y se enrolló alrededor del rollo de gelatina como una sobrenvuelta hasta que se alcanzó un diámetro predeterminado del rollo de gelatina de 13,3 mm. La película de sobrenvuelta se cortó y el extremo se selló con calor al rollo de gelatina.

Los rollos de gelatina se insertaron en latas. A medida que se formaba cada rollo de gelatina, la tira de ánodo, que se prolonga desde un extremo del rollo de gelatina, se plegó radialmente hacia fuera y luego a lo largo del lado del rollo de gelatina. El borde sin revestir de la banda del cátodo, que se prolonga desde el extremo opuesto del rollo de gelatina desde la tira, se arrugó hacia dentro para formar un cono en forma de estrella. Se colocaron discos aislantes de plástico en el fondo de latas de acero niquelado de 0,254 mm de espesor las cuales tenían un diámetro exterior de cuerpo de 13,9 mm. Cada rollo de gelatina se insertó en una lata, con la tira de ánodo en el fondo y a lo largo del lado del rollo de gelatina.

La relación inicial de ánodo a cátodo se determinó como sigue:

Capacidad de cátodo por centímetro = $(0,016 \text{ cm de espesor}) \times (3,899 \text{ cm de anchura}) \times (2,54 \text{ cm}) \times (4,1555 \text{ g/cm}^3 \text{ de densidad del cátodo}) \times (0,64 \text{ de empaquetamiento de sólidos}) \times (0,92 \text{ de FeS}_2 \text{ en el cátodo seco}) \times (0,95 \text{ de pureza de FeS}_2) \times (893,58 \text{ mAh/g}) = 329 \text{ mAh/cm}$.

Capacidad de ánodo por mm = $(0,015 \text{ cm de espesor}) \times (3,899 \text{ cm de anchura}) \times (2,54 \text{ cm}) \times (0,534 \text{ g/cm}^3 \text{ de densidad de litio}) \times (3861,7 \text{ mAh/g}) = 311 \text{ mAh/cm}$.

Relación de entrada de ánodo a cátodo = $311/329 = 0,95$.

Se añadieron a cada celda 1,6 gramos de electrolito. El electrolito contenía 63,05 por ciento en peso de 1,3-dioxolano, 27,63 por ciento en peso de 1,2-dimetoxietano, 0,18 por ciento en peso de 3,5-dimetilsoxazol, y 9,14 por ciento de yoduro de litio. Se utilizaron un montaje convencional de celda y métodos de cierre para completar la celda, seguido de un régimen de predescarga.

Las características de las celdas del Ejemplo 1 se resumen en la Tabla 2 siguiente.

Ejemplo 2

Se prepararon celdas comparativas de Li/FeS₂ de tamaño R6 usando el mismo procedimiento de fabricación que el empleado en el Ejemplo 1. Las características de las celdas comparativas se resumen en la Tabla 2 siguiente. Las celdas del Ejemplo 1 difieren de las celdas comparativas en diversas maneras no relacionadas directamente con la invención. El diámetro de la lata era 0,13 mm mayor, la cantidad de capacidad consumida durante la predescarga era más pequeña, y las anchuras de los electrodos eran 0,38 mm más grandes que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Las celdas de los Ejemplos 1 y 2 se descargaron continuamente a 1000 miliamperios hasta 1,0 voltio. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

La Tabla 3 muestra que las celdas preparadas según la invención daban aproximadamente un 35 por ciento más de capacidad de descarga que las celdas comparativas. Los ensayos separados mostraron que menos de un 11 por ciento de este incremento se atribuía a la reducción de la capacidad consumida durante la predescarga de las celdas del Ejemplo 1 y posiblemente a otras pequeñas diferencias resultantes de la variabilidad del procedimiento. Las mayores anchuras de los electrodos en las celdas del Ejemplo 1 daban lugar a un aumento de aproximadamente 2,4 por ciento en la capacidad inicial. El mayor diámetro de la lata en las celdas del Ejemplo 1 justifica un aumento en la capacidad inicial de aproximadamente 2,4 por ciento. Esto origina un aumento de aproximadamente 20 por ciento en la capacidad de descarga real en las celdas del Ejemplo 1 comparadas con las celdas del Ejemplo 2 que no se atribuía a estas otras diferencias.

ES 2 302 942 T3

TABLA 2

Objeto	Parámetro	Ejemplo 1	Ejemplo 2
5	Ánodo	Composición	Aleación de Li-Al, 0,05% de Al
		Espesor	0,152 mm
		Anchura	3,90 cm
10		Longitud inicial	30,5 cm
		Longitud final	30,61 cm
		Peso de lámina	0,97 g
		Material de la tira	Acero niquelado
15		Dimensiones de la tira	0,051x4,750x55,58 mm
		Superficie interfacial	222 cm ²
		Capacidad inicial interfacial	3485 mAh
		Capacidad inicial total	3725 mAh
20	Cátodo	Material del colector	Lámina de Al
		Espesor del colector	0,254 mm
		Anchura del colector	43,69 mm
25		Composición del revestimiento	FeS ₂ 92,00%
			Negro de aceti. 1,40%
			Grafito MX-15 4,00%
30			Kranton G1651 2,00%
			PTFE 0,39%
			Sílice de humo 0,30%
35		Espesor total del revestimiento	0,1600 mm
		Anchura del revestimiento	40,77 mm
		Peso del revestimiento	5,00 g
40		Sólidos del revestimiento	64%
		Espesor del cátodo	0,1854 mm
		Longitud del cátodo	28,83 mm
		Área interfacial	222 cm ²
45		Capacidad inicial interfacial	3690 mAh
	Separador	Espesor y tipo	25 µm de Celgard 2400
		Dimensiones (cada capa)	0,44 x 78 cm
50	Rollo de gelatina	Diámetro externo	13,34 mm
	Lata	Espesor	0,254 mm
		Diámetro externo	13,92 mm
55	Electrolito	Composición	DIOX 63,05%
			DME 27,63%
			DMI 0,18%
60			LiI 9,14%
		Peso	1,60 g
	Celda	Vol. Vacío interno	10%
		Capacidad ánodo:cátodo	0,95 (interfacial)
65		Predescarga	185 mAh

ES 2 302 942 T3

TABLA 3

Tipo de celda	Tiempo de descarga (minutos)	Capacidad de descarga (mAh)
Ejemplo 1 (invención)	159	2650
Ejemplo 2 (comparativo)	118	1959

El Ejemplo 1 anterior es una realización de la presente invención. Se pueden hacer diversas modificaciones, incluyendo cualquiera de las siguientes pero sin limitarse a las mismas. La celda puede tener otras formas, tal como forma de prisma. Las bandas de electrodos pueden estar dispuestas juntas en formas alternas, estando al menos el cátodo combado. Por ejemplo, al menos el cátodo puede estar enrollado, bobinado, formando un arco, plegado, arrugado o engoznado, o tanto el cátodo como el ánodo pueden estar entrecruzados. Se pueden usar otros modelos de revestimiento del cátodo. Por ejemplo, se pueden revestir completamente ambas superficies principales del sustrato del colector de corriente, o pueden disponerse zonas libres de material (sin revestir) en una o ambas superficies, uno o ambos bordes longitudinales o uno o ambos extremos del cátodo, dependiendo de dónde y cómo se hace contacto eléctrico entre el colector de corriente y otros componentes de la celda. El contacto eléctrico entre los electrodos y otros componentes de la celda se puede hacer mediante presión, con o sin resortes adicionales, o mediante fijación, tal como mediante soldadura; se pueden usar o no cables metálicos conductores, tal como tiras o alambres. Los electrodos pueden tener tamaños y formas alternativas, dependiendo del tamaño y diseño de la celda. Se pueden usar diversos tipos de colectores de corriente (por ejemplo, formas y materiales). Se pueden usar procedimientos alternativos para aplicar material del cátodo sobre el colector de corriente. Por ejemplo, el material puede ser revestido usando un troquel acanalado u otro procedimiento de revestimiento convencional, o el material del cátodo se puede combinar con un tamiz, metal alargado u otro colector de corriente perforado mediante incrustación u otro procedimiento convencional para hacer bandas de electrodos. Se pueden usar materiales alternativos como modificadores reológicos, agentes de deslizamiento y aglutinantes, y se pueden añadir otros materiales a la suspensión del cátodo para mejorar los procedimientos de fabricación, rendimiento de la descarga, tiempo de vida y otras características de la celda. En las realizaciones de la celda de la presente invención se pueden incorporar estas y otras modificaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una celda electroquímica que comprende un electrolito no acuoso, un ánodo y un montaje de cátodo, comprendiendo el electrolito un disolvente, comprendiendo el montaje del cátodo un colector de corriente metálico del cátodo que tiene dos superficies principales y un revestimiento de cátodo dispuesto en al menos una de las dos superficies principales, comprendiendo el revestimiento disulfuro de hierro, y comprendiendo el ánodo litio metálico, en la que la relación inicial de ánodo a cátodo es inferior o igual a 1,0, en la que la relación inicial del ánodo al cátodo se determina como sigue:

Relación inicial de ánodo a cátodo = capacidad del ánodo por 2,54 cm/capacidad del cátodo por 2,54 cm,

en la que

la capacidad del ánodo por 2,54 cm = (espesor de la lámina) x (anchura interfacial de los electrodos) x (2,54 cm) x (densidad de la lámina de litio a 20°C) x (densidad de energía del litio, 3861,7 mAh/g) y

la capacidad del cátodo por 2,54 cm = (espesor final del revestimiento del cátodo) x (anchura interfacial de los electrodos) x (2,54 cm) x (densidad mixta en seco del cátodo) x (porcentaje final de empaquetamiento del cátodo) x (porcentaje en peso en seco de FeS₂) x (porcentaje de pureza de FeS₂) x (densidad de energía de FeS₂, 893,58 mAh/g).

2. Una celda según la reivindicación 1, en la que el litio metálico está aleado con aluminio.

3. Una celda según la reivindicación 1, en la que el litio metálico comprende menos de 1,0 por ciento en peso de aluminio.

4. Una celda según la reivindicación 4, en la que el litio metálico comprende entre 0,1 y 0,9 por ciento en peso de aluminio.

5. Una celda según la reivindicación 4, en la que el litio metálico comprende 0,5 por ciento en peso de aluminio.

6. Una celda según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el revestimiento del cátodo comprende además un volumen vacío de menos de 43 por ciento.

7. Una celda según la reivindicación 6, en la que el volumen vacío es de 36 por ciento a 42 por ciento.

8. Una celda según cualquier reivindicación precedente, en la que el revestimiento del cátodo comprende además grafito sintético.

9. Una celda según la reivindicación 8, en la que el grafito sintético es grafito sintético altamente cristalino.

10. Una celda según la reivindicación 9, en la que el grafito sintético altamente cristalino tiene un tamaño medio de partículas de 3,0 a 11,0 μm, un área superficial BET de 3,0 a 11,0 m²/gy un DBP de 160 a 200 por ciento.

11. Una celda según cualquier reivindicación precedente, en la que el revestimiento del cátodo comprende además negro de acetileno.

12. Una celda según cualquier reivindicación precedente, en la que el revestimiento del cátodo comprende además un polvo de politetrafluoroetileno micronizado.

13. Una celda según cualquier reivindicación precedente, en la que el revestimiento del cátodo comprende además un copolímero en bloque de estireno-etileno-butileno-estireno.

14. Una celda según cualquier reivindicación precedente, en la que el revestimiento del cátodo comprende además sílice de humo.

15. Una celda según cualquier reivindicación precedente, en la que el revestimiento del cátodo comprende además un total de entre 7,0 y 11,0 por ciento de grafito sintético y negro de acetileno, basado en el contenido total de sólidos del revestimiento del cátodo.

16. Una celda según cualquier reivindicación precedente, en la que el grafito sintético y el negro de acetileno juntos comprenden entre 10,0 y 10,5 por ciento en volumen del contenido total de sólidos del revestimiento del cátodo.

17. Una celda según la reivindicación 15 ó la reivindicación 16, en la que el porcentaje en volumen de sólidos del grafito sintético es al menos dos veces el porcentaje en volumen de sólidos del negro de acetileno.

ES 2 302 942 T3

18. Una celda según cualquier reivindicación precedente, en la que dicha celda comprende además un montaje de electrodos que comprende el montaje del cátodo y el ánodo, y al menos el montaje del cátodo está combado.

19. Una celda según la reivindicación 18, en la que el ánodo está combado.

20. Una celda según la reivindicación 19, en la que el montaje del cátodo y el ánodo están en una configuración enrollada en espiral.

21. Una celda según cualquier reivindicación precedente, en la que el cátodo comprende los siguientes componentes, en las cantidades correspondientes basadas en el peso total de todos los sólidos en el revestimiento del cátodo: disulfuro de hierro, 90,0 a 94,0; negro de acetileno, 1,0 a 3,0 por ciento; grafito sintético, 3,0 a 6,0 por ciento; politetrafluoroetileno, 0,2 a 0,6 por ciento; sílice, 0,2 a 0,6 por ciento; y copolímero en bloque de SEBS, 1,5 a 3,0 por ciento.

22. La celda según la reivindicación 1, en la que el electrolito comprende un disolvente orgánico.

23. La celda según la reivindicación 1, en la que los electrodos están enrollados juntos en un montaje de rollo de gelatina.

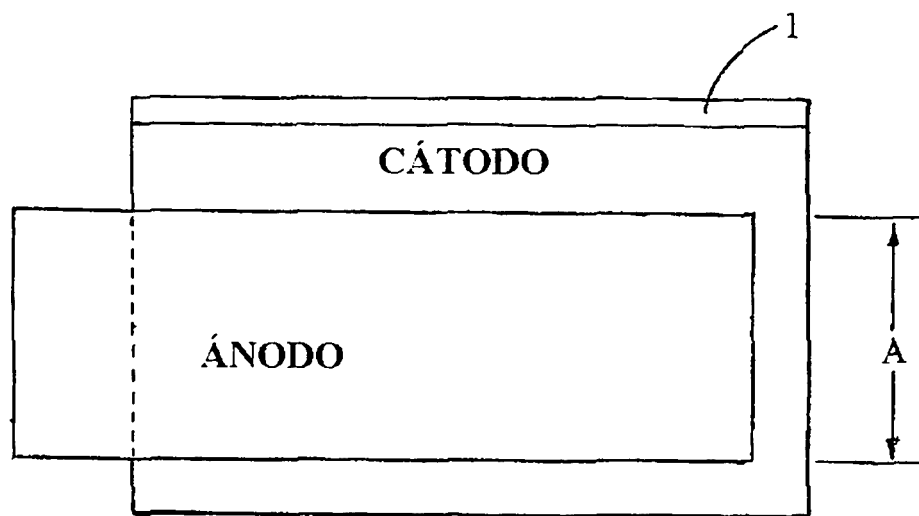


FIG. 1