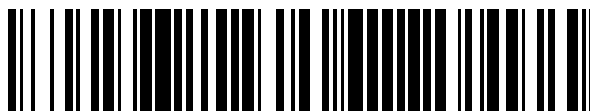


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 597**

51 Int. Cl.:  
**H01M 10/42** (2006.01)  
**H01M 10/36** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08862842 .5**  
96 Fecha de presentación: **12.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2227838**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2010**

54 Título: **ELECTROLITO PARA UNA CÉLULA DE BATERÍA ELECTROQUÍMICA.**

30 Prioridad:  
**14.12.2007 EP 07024275**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.02.2012**

73 Titular/es:  
**FORTU INTELLECTUAL PROPERTY AG  
GARTENSTRASSE 1  
6060 SARNEN, CH**

72 Inventor/es:  
**ZINCK, Laurent;  
HAMBITZER, Günther;  
HEITBAUM, Joachim y  
RIPP, Christiane**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 374 597 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

Electrolito para una célula de batería electroquímica

La invención se refiere a células de batería electroquímicas, especialmente células no acuosas que son recargables. Tales células y baterías fabricadas a partir de una o varias células se necesitan para múltiples fines de aplicación. Son objetivos de desarrollo de nuevas células de batería son especialmente alta densidad de energía, alta intensidad de corriente máxima admisible (resistencia interna reducida), alta vida útil durante muchos ciclos de carga y descarga, costes reducidos y una alta medida de seguridad de funcionamiento.

Un elemento funcional importante es el electrolito, con el que se encuentran en contacto el electrodo positivo y el negativo de células de batería. Éste contiene una sal conductora. Al menos un ion de la sal conductora (anión o catión) puede moverse en el electrolito en el sentido de que mediante la conducción de iones puede tener lugar un transporte de carga entre los electrodos necesario para la función de la célula.

Especialmente la invención se refiere a electrolitos que se basan en  $\text{SO}_2$ . Como "electrolito que se basa en  $\text{SO}_2$ " (electrolito a base de  $\text{SO}_2$ ) se designa un electrolito que contiene  $\text{SO}_2$  no sólo como aditivo en concentración reducida, sino con el que se garantiza la movilidad de los iones de la sal conductora, que está contenida en el electrolito y provoca el transporte de carga, al menos parcialmente mediante el  $\text{SO}_2$ .

Preferentemente se usa el electrolito en una célula de metal alcalino en la que el metal activo (cuyo estado de oxidación se modifica en caso de carga y descarga de la célula como consecuencia de la reacción de electrodo que se desarrolla en el electrodo negativo) es un metal alcalino, prefiriéndose especialmente litio. Sin embargo, el metal activo puede ser también un metal alcalinotérreo o un metal del grupo del sistema periódico. A continuación se hace referencia a modo de ejemplo (pero sin limitar la generalidad) predominantemente a litio como metal activo del electrodo negativo.

En el caso de una célula de metal alcalino se usa como sal conductora preferentemente un tetrahaloaluminato de metal alcalino, por ejemplo  $\text{LiAlCl}_4$ . Una célula de metal alcalino con un electrolito a base de  $\text{SO}_2$  se denomina a continuación como célula de metal alcalino- $\text{SO}_2$ . Otras sales conductoras preferentes son aluminatos, haluros, oxalatos, boratos, fosfatos, arseniatos y galatos de un metal alcalino, especialmente de litio.

Por regla general se usa para células de batería una disolución de electrolito líquido. Por ejemplo es líquido un electrolito a base de dióxido de azufre con un contenido en dióxido de azufre de al menos aproximadamente 0,5 mol de  $\text{SO}_2$  por mol de sal conductora a temperatura ambiente. Los electrolitos líquidos tienen sobre todo la ventaja de una alta conductividad iónica, ya que los iones pueden moverse fácilmente en el líquido. Las células tienen una resistencia interna reducida y pueden accionarse con altas corrientes de carga y descarga.

Estas ventajas van acompañadas sin embargo también de desventajas que especialmente afectan a la seguridad de las células de batería. Cuando la carcasa se vuelve no hermética mediante un deterioro que se produce en el funcionamiento o mediante un manejo inadecuado, sale inmediatamente un electrolito líquido, evaporándose los componentes volátiles tales como por ejemplo dióxido de azufre. La salida del electrolito puede originar molestias considerables o incluso riesgos. Así se percibe el  $\text{SO}_2$  que sale como sustancia que huele desagradablemente. En caso de contacto con el agua, la disolución de electrolito líquido reacciona en cualquier caso de manera contundente, de todos modos en caso de una célula de metal alcalino de manera enérgica. A este respecto pueden producirse no sólo nubes de niebla blancas, sino que puede llegarse a un salpicado de los componentes del electrolito que se descargan y con ello a irritaciones de la piel corrosivas.

Otra desventaja de disoluciones de electrolito líquido son las medidas necesarias que deben tomarse para impedir cortocircuitos entre las conexiones internas de la célula que producen la unión eléctrica entre los contactos de célula exteriores y los electrodos contenidos en la célula. Las células deben actuar por regla general de manera independiente de la posición, o sea independientemente de su orientación en el espacio. Cuando se encuentra electrolito entre las conexiones internas de la célula, en caso de carga puede separarse un metal, por ejemplo litio, de manera reforzada en esta zona, porque allí la resistencia eléctrica es más baja que en el resto de la célula. Debido a ello aumenta el metal en una de las conducciones y origina finalmente un cortocircuito cuando entra en contacto con la otra conducción. Para impedir esto deben asumirse medidas de aislamiento costosas.

Por estos y otros motivos se emprendieron numerosos estudios para evitar los riesgos e inconvenientes de un electrolito líquido. En el campo de los electrolitos orgánicos, tal como se usan en caso de las células de batería de iones litio, se propusieron sobre todo numerosas variantes de electrolitos poliméricos que aportan concretamente un aumento de la seguridad, sin embargo conllevan considerables inconvenientes en otro aspecto, especialmente con respecto a la resistencia eléctrica y con ello a la potencia eléctrica de la célula. Las propiedades relativamente mejores en este aspecto pueden alcanzarse con los denominados electrolitos de polímero en gel. Una visión general de este desarrollo se proporciona en la publicación A. M. Stephan, "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries", European Polymer Journal 42 (2006), 21-42.

La presente invención se refiere especialmente a electrolitos inorgánicos. Preferentemente no contienen ningún átomo de carbono. Sin embargo, la invención también puede usarse con electrolitos que contienen componentes

orgánicos, por ejemplo acetonitrilo.

Para electrolitos inorgánicos se propone por ejemplo en el documento EP 1 149 429, disponer en la zona del electrodo negativo de la célula una sal en estado sólido en una estructura porosa, de manera que se encuentre en contacto con la masa activa que se deposita en el electrodo negativo. El efecto pretendido que aumenta la seguridad se debe tanto a las acciones químicas del aditivo salino, como a las acciones físicas que están relacionadas entre otras cosas con la movilidad reducida en la zona de la sal sólida. Según el documento WO 02/071507 se propone, en caso de un electrolito a base de dióxido de azufre, usar un aditivo que aumente la viscosidad de partículas sólidas inorgánicas. En el documento WO 2003/061036 se propone usar en la célula una estructura porosa de partículas, preferentemente de al menos dos fracciones de partículas sólidas que forman la estructura con distinto tamaño de partícula medio. Aunque estas propuestas son adecuadas para aumentar la seguridad de células de batería electroquímicas y garantizan buenas propiedades de funcionamiento existe además la necesidad de una solución técnica que mantenga lo más ampliamente posible las ventajas de un electrolito líquido, sobre todo con respecto a una resistencia interna reducida de la célula, pero que evite lo más ampliamente posible riesgos de seguridad.

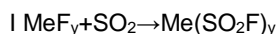
Sobre este fundamento, la invención se basa en el problema técnico de proponer un electrolito para una célula de batería electroquímica y una célula de batería que contenga este electrolito, que garantice una combinación lo más óptima posible de las propiedades contradictorias hasta un cierto grado de densidades de corriente altas permitidas y seguridad de funcionamiento alta.

El objetivo se soluciona mediante un electrolito según la reivindicación 1. Configuraciones preferentes son objeto de las reivindicaciones dependientes. La invención se refiere también a una célula de batería que contiene un electrolito de este tipo. En las reivindicaciones ha de entenderse la palabra "un" como artículo indeterminado, no como numeral. De los elementos correspondientes de las reivindicaciones pueden estar presentes como consecuencia de eso también respectivamente varios en caso de una realización de la invención.

El electrolito según la invención contiene dióxido de azufre. Preferentemente, la cantidad de SO<sub>2</sub>, con respecto a la cantidad de la sal conductora, asciende a al menos 0,1 mol de SO<sub>2</sub> por mol de sal conductora, preferentemente al menos 0,5 mol de SO<sub>2</sub> por mol de sal conductora. En caso de una concentración muy reducida del SO<sub>2</sub> se observó un aumento de la resistencia específica del electrolito. El electrolito es un gel formado con la participación de un fluorosulfinato. Como fluorosulfinato en este sentido se entiende una sal de un anión [SO<sub>2</sub>F]<sup>-</sup> y un catión cualquiera.

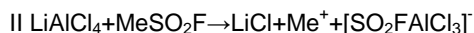
Como gel se denomina habitualmente un sistema disperso constituido por al menos dos componentes, en el que uno de los componentes es una sustancia sólida, coloidalmente dividida que con frecuencia se denomina espesante o también gelificante. A continuación se usa la denominación "formador de gel". El formador de gel forma en el gel una red espacial enlazándose entre sí sus partículas en puntos individuales (por ejemplo mediante fuerzas de Van-der-Waals, puentes iónicos, puentes de SO<sub>2</sub>). En los espacios intermedios de la red se encuentra el segundo componente.

En el contexto de la invención se estableció que puede generarse un electrolito de gel con propiedades especialmente ventajosas cuando en la reacción que forma el gel participa una sal con un anión de fluorosulfinato. Este conocimiento se basa en la observación experimental de que el sistema de electrolito LiAlCl<sub>4</sub> · xSO<sub>2</sub> (electrolito a base de SO<sub>2</sub> con tetracloroaluminato de litio como sal conductora) gelifica cuando se le añade un fluoruro adecuado. Mediante experimentos adicionales se aclaró que el fluoruro reacciona con el SO<sub>2</sub> del electrolito para dar una sal, cuyo anión es [SO<sub>2</sub>F]<sup>-</sup>. Si el catión del fluoruro se designa con Me, entonces puede escribirse la reacción para formar el fluorosulfinato:

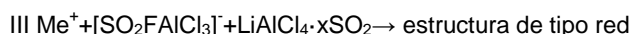


Para la formación de gel adicional se propone el siguiente mecanismo según el nivel de conocimiento actual, aún no completamente afianzado, del inventor que se explica a continuación a modo de ejemplo para el caso de un catión metálico monovalente Me<sup>+</sup>:

Reacción del fluorosulfinato con la sal conductora tetracloroaluminato. A este respecto se produce el ácido de Lewis cloruro de aluminio que reacciona a través de una reacción de ácido de Lewis/base de Lewis con el fluorosulfinato. A este respecto se forma un complejo metálico y LiCl sólido. La precipitación de LiCl sólido puede evitarse o puede impedirse totalmente, si se añade a la disolución de electrolito de antemano un haluro metálico MX, siendo M un metal del grupo IIIa del sistema periódico y X uno de los halógenos flúor, cloro, bromo o yodo:



Enlace de los iones de complejo mediante el dióxido de azufre de la disolución de electrolito y formación de una estructura de tipo red:



Una estructura del electrolito en forma de gel de tipo red probable según el nivel de conocimiento actual del inventor está representada gráficamente en la figura 6.

5 Para la formación de gel básicamente es adecuado especialmente un fluoruro, cuyo catión coincida con el catión de la sal conductora (que al mismo tiempo es el metal activo de la célula), por tanto  $\text{Li}^+$  en el caso de una célula de litio. Por la bibliografía (F. Seel, L. Riehl "Über Fluorsulfinate" Z. Anorg. Chem. 282, 293 (1955)) se sabe que puede prepararse fluorosulfatos de metales alcalinos mediante el tratamiento de fluoruros alcalinos con  $\text{SO}_2$  líquido o gaseoso. Sin embargo, la reacción de adición que conduce a la formación del sulfinato no tiene lugar con todos los fluoruros. Se observó con NaF, KF, RbF y CsF, aumentando la velocidad de la transformación en esta serie (o sea con el tamaño del catión). Generalmente, la reacción es muy lenta, pudiéndose necesitar semanas. En el caso más favorable se requieren algunos días.

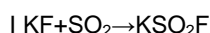
10 Con LiF y  $\text{CaF}_2$  no tiene lugar, según la bibliografía, ninguna reacción de adición para dar los correspondientes sulfonatos. En el contexto de la invención se estableció, sin embargo, que puede observarse también, con la participación de LiF, la formación de un sulfinato y posterior formación de gel cuando se toman medidas adicionales. Especialmente puede acelerarse la reacción lenta mediante procedimientos adecuados, por ejemplo agitación o uso de ultrasonidos. También la presencia de cantidades reducidas de un catión más grande en comparación con Li, por ejemplo iones potasio  $\text{K}^+$ , puede acelerar la formación de gel. Este efecto se basa en la mejor solubilidad de KF en la disolución de electrolito en comparación con LiF.

Para ello se propone el siguiente mecanismo de reacción:

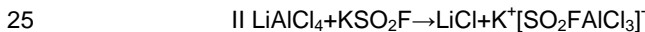
Reacción de los iones potasio con el fluoruro de litio (intercambio iónico):



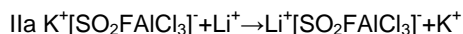
Reacción del fluoruro de potasio con el dióxido de azufre de la disolución de electrolito para dar fluorosulfinato de potasio:



Reacción de formación de complejo de manera análoga a la ecuación anterior II:



Reacción de intercambio iónico de los cationes de complejo:



El ión potasio formado a este respecto está a disposición de nuevo para la reacción Ia. El proceso circular aclara la acción aceleradora de cantidades muy pequeñas del aditivo de potasio.

30 Formación de estructura de manera análoga a la ecuación anterior III:



35 El agente decisivo del proceso de formación de gel descrito es el anión fluorosulfinato. Puede formarse mediante una reacción con un fluoruro adecuado según las ecuaciones de reacción I anteriores, pudiendo tener lugar esta reacción en la adaptación al procedimiento para fabricar la célula (tal como se explica aún en más detalle más abajo) tanto dentro de una célula de batería (*in situ*) como fuera.

40 Para la preparación del anión fluorosulfinato son adecuados distintos fluoruros. A estos pertenecen fluoruros alcalinos o alcalinotérreos, tales como por ejemplo CsF, RbF, SrF<sub>2</sub> o BaF<sub>2</sub>. Pueden usarse también fluoruros metálicos, especialmente fluoruros de metales de transición con (para metales de transición) cationes pequeños, tales como por ejemplo MnF<sub>3</sub>. No se añaden LiF y CaF<sub>2</sub>, tal como se expone, sin medidas adicionales con SO<sub>2</sub> para dar sulfonato y por tanto no conducen tampoco de manera espontánea a la formación de gel. Pueden usarse, sin embargo, cuando se toman medidas adicionales que favorezcan la formación de gel, especialmente se añaden cationes grandes al menos en una cantidad catalíticamente eficaz y/o se introduce energía mecánica durante largo tiempo (por ejemplo mediante agitación o tratamiento con ultrasonidos). La idoneidad de un fluoruro en el caso particular puede determinarse mediante prueba experimental, siendo importantes las siguientes propiedades de la sal usada para la formación del anión fluorosulfinato:

- El fluoruro metálico deberá reaccionar con SO<sub>2</sub> (en forma pura o a partir del electrolito).

45 - El catión del fluoruro no puede perturbar la función de la célula, o sea especialmente las reacciones electroquímicas que transcurren en la célula. Tal como ya se mencionó, los mecanismos anteriores designados con II y III de la formación de estructura de gel de tipo red aún no están completamente afianzados. Sin embargo ha de admitirse que el SO<sub>2</sub> en el gel es un componente de la estructura de formador de gel. Si se parte por ejemplo de la estructura representada en la figura 6, entonces está unida en la misma una parte del SO<sub>2</sub> originariamente presente

en el fluorosulfinato. Otra parte está presente concretamente aún como molécula  $\text{SO}_2$ , sin embargo en la estructura (en el caso representado en forma de puentes de  $\text{SO}_2$  entre complejos) está fijada de manera inmóvil. No obstante, el  $\text{SO}_2$  garantiza también en el gel (al menos parcialmente) la movilidad de los iones de la sal conductora (en el sentido de la definición anterior de un electrolito a base de  $\text{SO}_2$ ), ya que la energía de solvatación que permite la disociación de la sal conductora en el electrolito, se proporciona mediante el  $\text{SO}_2$ . En este sentido, el  $\text{SO}_2$  actúa como disolvente para la sal conductora, también cuando se encuentra predominantemente en el gel en forma unida y/o fijada.

El electrolito de tipo gel según la invención se caracteriza por múltiples propiedades ventajosas:

- las propiedades eléctricas son igualmente buenas que en el caso de un electrolito a base de dióxido de azufre que no se gelificó. Por ejemplo, una disolución de electrolito de la composición  $\text{LiAlCl}_4 \cdot 1,4\text{SO}_2$  a temperatura ambiente tiene una conductividad eléctrica de  $50 \text{ mS cm}^{-1}$ , que no se modifica mediante la formación de un gel.

- La presión de vapor de una disolución de electrolito con la composición mencionada asciende a  $20^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $0,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Si a partir de la misma se forma un gel, la presión de vapor se encuentra aún inferior.

- Mediante la reacción del  $\text{SO}_2$  para dar el fluorosulfinato se evita la concentración del  $\text{SO}_2$  en la disolución de electrolito. Debido a ello aumenta la seguridad de la célula, sin que la reducción (ventajosa de manera técnica de seguridad) de la concentración de  $\text{SO}_2$  no unido conduzca a un empeoramiento de las propiedades eléctricas.

- El gel tiene propiedades tixotrópicas, es decir se vuelve de nuevo líquido mediante agitación. Esto es ventajoso para el procesamiento en caso de la producción de células de batería.

- Dado que el dióxido de azufre se encuentra en el electrolito según la invención en gran medida en forma unida y/o fijada, participa en el transporte de los iones de la masa activa sólo de manera insignificante. Debido a ello no se forma ningún gradiente de concentración de dióxido de azufre en la célula como consecuencia de la corriente de iones transportada en la misma. Más bien permanece distribuido el  $\text{SO}_2$  que se encuentra en forma unida y fijada de manera regular en la célula.

- Se observó que se producen reacciones de sobrecarga en extensión reducida. Esto puede atribuirse a que el anión formador de gel o un complejo que contiene el anión formador de gel en caso de potenciales elevados se adsorbe en la superficie del electrodo positivo. La reacción de sobrecarga es una oxidación electroquímica heterogénea del anión sal conductora, que puede tener lugar de manera sólo reducida en el electrodo positivo cuando los sitios de adsorción allí presentes están ocupados por el anión formador de gel. El anión formador de gel es inerte con respecto a la reacción de sobrecarga.

- La reducción de las reacciones de sobrecarga permite tensiones de célula superiores. Están presentes materiales de electrodos adecuados para fabricar células con tensión de por ejemplo 5 V. Sin embargo, estas posibilidades no pudieron usarse hasta ahora porque no estaba a disposición ningún electrolito estable para altas tensiones semejantes.

Las propiedades del gel pueden variarse de manera dirigida variando las relaciones cuantitativas de los componentes  $\text{SO}_2$ , anión formador de gel y sal conductora. Mediante el aumento de la cantidad del anión formador de gel aumenta la resistencia a la deformación del gel resultante. En caso de una concentración alta resulta un electrolito con propiedades mecánicas similares a un cuerpo sólido.

Para fabricar una célula de batería con el electrolito de tipo gel según la invención es necesario introducir el electrolito en la célula y allí establecer el contacto estrecho necesario con los electrodos, que con frecuencia tienen estructuras microporosas. Para ello se aclaran a continuación varios modos de procedimiento posibles.

#### 1. Preparación *in situ* mediante la introducción de un fluoruro en la célula

El fluoruro se disuelve en un disolvente adecuado (por ejemplo agua o acetonitrilo), se introduce la disolución en la célula y a continuación se separa por evaporación el disolvente.

La célula se carga con gas dióxido de azufre para formar el fluorosulfinato (fórmula de reacción I). Se descarga el gas  $\text{SO}_2$  en exceso.

La célula se carga con disolución de electrolito. Según en cada caso el fluoruro usado no tiene lugar la formación de gel de manera espontánea, sino por medio de medidas adicionales que favorezcan la formación de gel. Especialmente se usa a este respecto una sal cuyo catión se intercambia con el catión del fluoruro añadido, tal como se aclara a modo de ejemplo mediante las ecuaciones de reacción Ia y IIa anteriores. Para reducir la formación de  $\text{LiCl}$  sólido que tiene lugar según la fórmula de reacción II, puede ser ventajoso usar una disolución de electrolito enriquecida con un cloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ).

#### 2. Introducción de un fluorosulfinato preparado previamente

El fluorosulfinato se disuelve en un disolvente adecuado. A este respecto debe usarse un disolvente orgánico (libre

de protones). La disolución se introduce en la célula y a continuación el disolvente se separa por evaporación.

La célula se carga, como en el procedimiento según el número 1, con disolución de electrolito normal o rica en cloruro de aluminio y se espera la formación de gel.

3. Introducción de un complejo de fluorosulfinato preparado previamente

- 5 Se disuelve un complejo de fluorosulfinato en un disolvente adecuado, la disolución se introduce en la célula y el disolvente se separa por evaporación.

Tras el llenado con disolución de electrolito de manera análoga a los procedimientos según el número 2 y el número 3 tiene lugar de manera espontánea la formación de gel.

4. Llenado directo de las células.

- 10 Dado que el gel es tixotrópico, existe también la posibilidad de licuarlo e introducirlo directamente en la célula en estado líquido mediante el efecto de fuerzas mecánicas, por ejemplo por medio de agitación, sacudidas o con el efecto de ultrasonidos.

Los componentes de partida que participan en las reacciones mencionadas anteriormente podrían prepararse tal como sigue:

- 15 a) Fluorosulfinato

El fluorosulfinato se forma mediante la reacción del correspondiente fluoruro con dióxido de azufre. A este respecto se mezclan por ejemplo los reactantes con gas protector y a continuación se agita. Tras un tiempo de reacción, que en cada caso según el fluoruro usado y las condiciones de reacción dura por regla general de algunas horas a días, puede eliminarse por evaporación el SO<sub>2</sub> que no ha reaccionado y puede usarse el producto resultante.

- 20 Para la preparación del fluorosulfinato se conocen varias vías, en las que se usa SO<sub>2</sub> en distintas formas y estados de agregado. El modo de procedimiento mencionado anteriormente es sólo un ejemplo que se describió ya en 1955 en:

F. Seel, L. Riehl "Über Fluorsulfinate", Z. Anorg. Allgem. Chem. 282, 293 (1955)

- b) Complejo de fluorosulfinato

- 25 El fluorosulfinato se mezcla con

(i) un electrolito a base de SO<sub>2</sub>, preferentemente con un aditivo de AlCl<sub>3</sub> o

(ii) SO<sub>2</sub> líquido, preferentemente con un aditivo de AlCl<sub>3</sub>. La reacción tiene lugar de manera espontánea. El SO<sub>2</sub> en exceso se separa por evaporación y puede usarse el producto resultante. En el caso (i) se lava la sal conductora con SO<sub>2</sub> líquido, quedando el producto tras la eliminación del SO<sub>2</sub> en exceso. En el caso (ii) se separa por evaporación el SO<sub>2</sub> en exceso y se obtiene el producto listo para su uso.

- 30

A continuación se aclaran las propiedades positivas del electrolito de gel según la invención y las células de batería fabricadas con el mismo mediante resultados experimentales que están representados en las figuras 1 a 5.

- 35 Para someter a prueba las propiedades del electrolito de gel con respecto a las reacciones de sobrecarga, se midió la intensidad de corriente específica de superficie (cubierta de corriente) de un electrodo de óxido de cobalto y litio a distintos potenciales. La figura 1 muestra la cubierta de corriente *i* en mA/cm<sup>2</sup> dependiendo del potencial de electrodo en V en caso del uso de un electrolito líquido EL (puntos de medición triangulares) y en caso del uso de un electrolito de gel EG (puntos de medición cuadrados).

- 40 La figura muestra claramente que en caso del uso del electrolito líquido a partir de aproximadamente 4,2 V aumenta rápidamente la cubierta de corriente, porque se consume la corriente mediante las reacciones de sobrecarga y se transforma en calor. En caso del uso del electrolito de gel según la invención por el contrario se impide en su mayor parte la reacción de sobrecarga, la corriente permanece pequeña y la cantidad de energía usada de manera irreversible es baja.

- 45 La propiedad en este caso discutida de las células según la invención puede adaptarse mediante la variación de la cantidad usada del anión formador de gel a los requerimientos en el caso particular. Cuando es ventajosa una reacción de sobrecarga para el presente caso de aplicación, se usa una cantidad relativamente baja del fluorosulfinato en caso de la preparación del electrolito. Por el contrario son ventajosas altas concentraciones de fluorosulfinato cuando se tiene como objetivo una tensión de célula lo más alta posible y no es necesaria una reacción de sobrecarga (por ejemplo debido a un proceso de carga bien controlado).

- 50 La figura 2 muestra los resultados de experimentos en los que se sometió a prueba la capacidad de descarga de electrodos de óxido de cobalto y litio dependiendo del número de ciclos de carga y descarga. Para este fin se

midieron voltamogramas cíclicos en un sistema de tres electrodos (electrodo de trabajo: óxido de cobalto y litio; contraelectrodo: litio; electrodo de referencia: litio). Los electrodos se dispusieron en una célula E transparente y se rellenó con la disolución de electrolito que va a someterse a prueba respectivamente. El intervalo de potencial de los voltamogramas cíclicos se encontraba entre 3,5 V y 4,5 V y se varió con una velocidad de 0,2 mV/s.

5 La figura 2 muestra las capacidades de descarga C determinadas de esta manera en porcentaje de la capacidad teórica dependiendo del número N de ciclos de carga y descarga realizados del electrodo de óxido de cobalto y litio, de nuevo como comparación de una disolución de electrolito líquido EL (círculos) y un electrolito de gel EG (cuadrados), que se preparó mediante la adición de fluoruro de litio y medidas adicionales que favorecen la formación de gel. Se observa que la capacidad de descarga de la célula es esencialmente superior con el electrolito de gel y es más constante durante el número de ciclos que con el electrolito líquido. Esto puede deberse a que en  
10 caso del uso del electrolito de gel se consume menos energía para la reacción de sobrecarga sin efecto de carga real.

La figura 3 muestra igualmente resultados de medición que se derivaron de los voltamogramas cíclicos explicados anteriormente. En este caso está representada la posición pico PP (*peak position*) del pico de carga del electrodo positivo en V para un electrolito líquido EL (círculo) y un electrolito de gel EG (cuadrado) dependiendo del número de  
15 ciclos N. Un desplazamiento del pico a potenciales superiores es un indicio de un aumento de la resistencia que se origina por una capa de cubierta del electrodo positivo. Los resultados muestran que un desplazamiento de este tipo con el electrolito de gel tiene lugar en perímetro claramente más pequeño que con el electrolito líquido. Esto puede deberse a que mediante el uso del gel se forman menos productos de sobrecarga que podrían reaccionar para dar  
20 una capa de cubierta.

Las figuras 4 y 5 muestran resultados experimentales correspondientes a las figuras 2 y 3, en los que sin embargo se preparó el electrolito de gel usando fluoruro de manganeso ( $MnF_3$ ). Los resultados representados confirman los resultados derivados de las figuras 2 y 3 anteriormente con respecto a las acciones ventajosas del uso de un electrolito de gel.

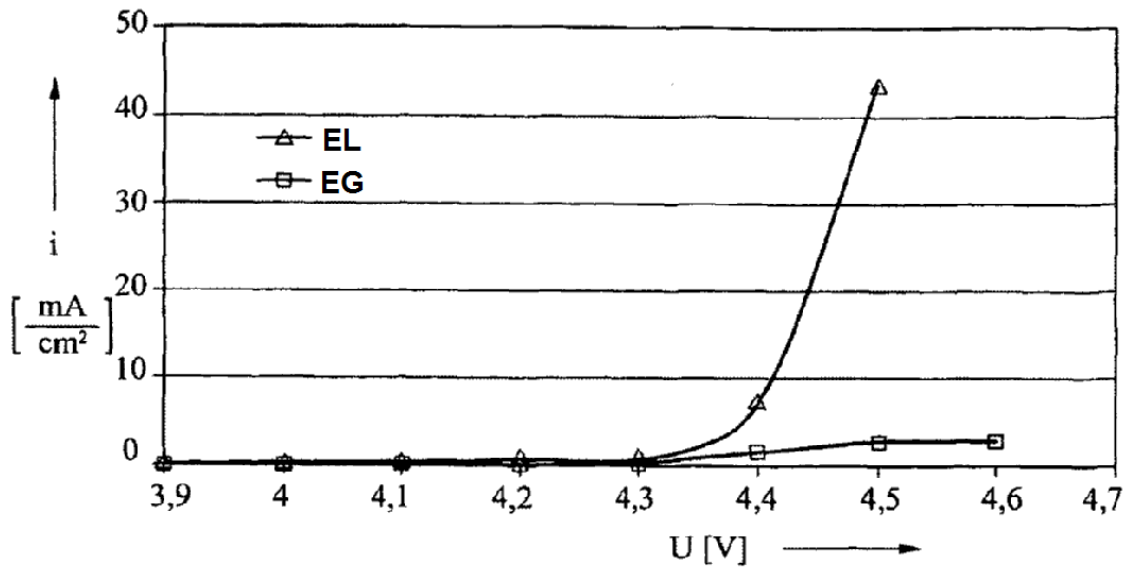
25

## REIVINDICACIONES

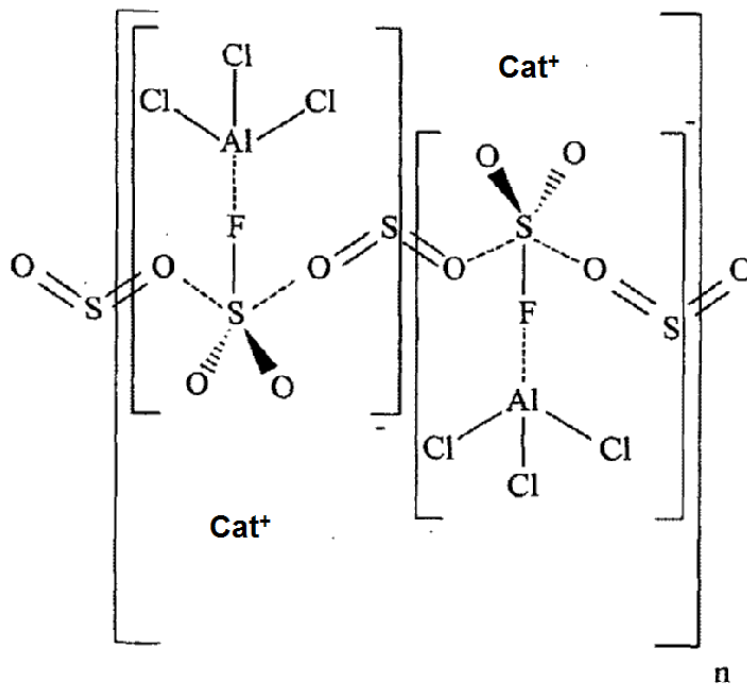
1. Electrolito para una célula de batería electroquímica, que contiene dióxido de azufre y una sal conductora, **caracterizado porque** es un gel que está formado con la participación de un fluorosulfinato.
- 5 2. Electrolito según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción de formación de gel incluye una reacción de base de Lewis-ácido de Lewis del fluorosulfinato con un ácido de Lewis.
3. Electrolito según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** contiene un haluro metálico MX, siendo M un metal del grupo IIIa del sistema periódico y X uno de los halógenos flúor, cloro, bromo o yodo.
4. Electrolito según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el gel contiene un solvato de la sal conductora con SO<sub>2</sub>.
- 10 5. Electrolito según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cantidad del SO<sub>2</sub>, con respecto a la cantidad de la sal conductora, en el electrolito es al menos 0,1 mol, preferentemente al menos 0,5 mol de SO<sub>2</sub> por cada mol de sal conductora.
- 15 6. Electrolito según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la sal conductora se selecciona del grupo constituido por los aluminatos, haluros, oxalatos, boratos, fosfatos, arseniats y galatos de un metal alcalino, especialmente de litio.
7. Célula de batería electroquímica que contiene un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito según una de las reivindicaciones anteriores.
8. Célula de batería electroquímica según la reivindicación 7, **caracterizada porque** la masa activa del electrodo positivo contiene un compuesto metálico, preferentemente un óxido metálico.
- 20 9. Célula de batería electroquímica según la reivindicación 8, **caracterizada porque** la masa activa del electrodo positivo contiene un óxido metálico de un metal de transición M, especialmente de un elemento de números atómicos 22 a 28.
- 10 Célula de batería electroquímica según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizada porque** la masa activa del electrodo positivo contiene un compuesto de intercalación.
- 25 11. Célula de batería electroquímica según una de las reivindicaciones 7 a 10, en la que al cargar la célula, mediante una reacción de electrodo, se forma un metal activo en el electrodo negativo, **caracterizada porque** el metal activo se selecciona del grupo constituido por los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos y los metales del grupo IIb del sistema periódico, especialmente el metal activo litio, sodio, calcio, cinc o aluminio.
- 30 12. Procedimiento para fabricar una célula de batería según una de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado porque** el gel se forma dentro de la célula mediante una reacción en la que participa el fluorosulfinato y un electrolito que contiene SO<sub>2</sub> y una sal conductora.
13. Procedimiento para fabricar una célula de batería según una de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado porque** el gel se forma fuera de la célula, se transforma al estado líquido con el efecto de fuerzas mecánicas y como líquido se introduce en la célula.

35

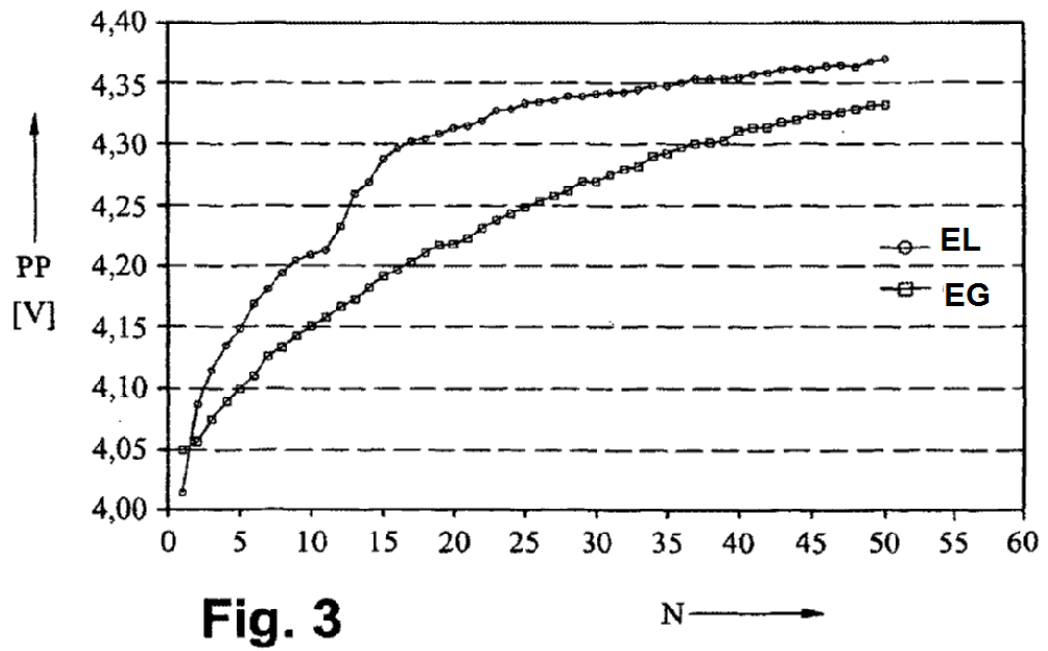
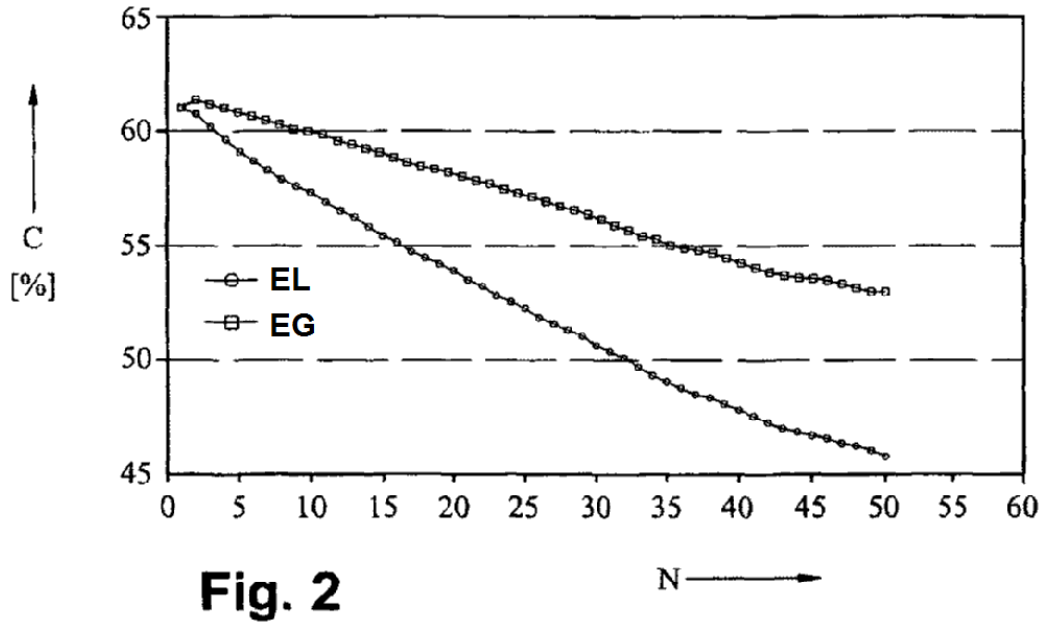




**Fig. 1**



**Fig. 6**



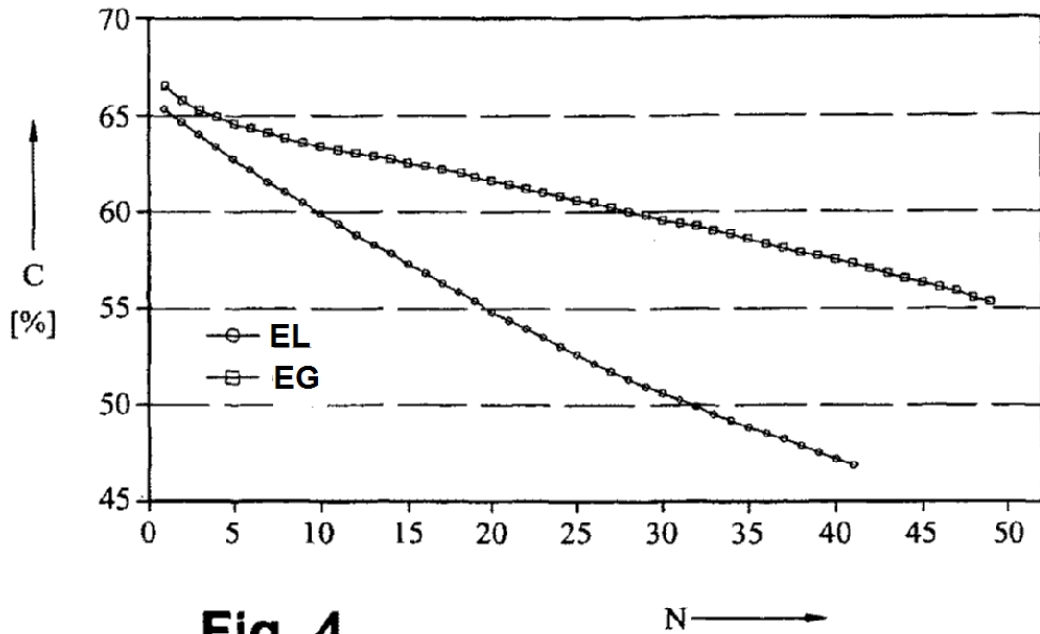


Fig. 4

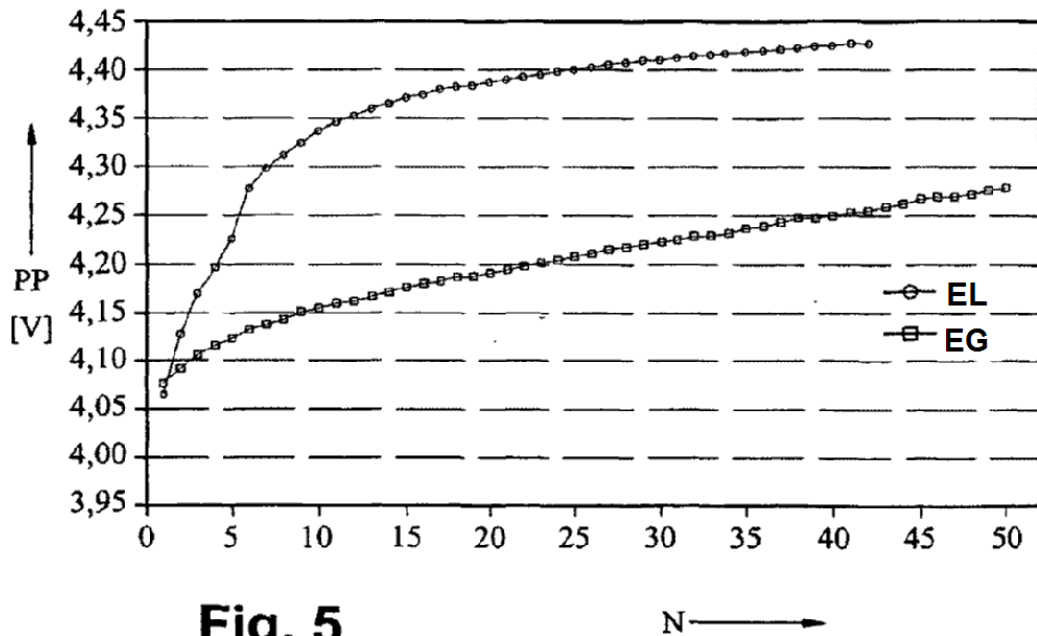


Fig. 5