

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 834**

51 Int. Cl.:
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06726451 .5**
96 Fecha de presentación: **21.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1867000**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54 Título: **BATERÍA DE SULFURO DE LITIO Y MÉTODO PARA PRODUCIR LA MISMA.**

30 Prioridad:
22.03.2005 GB 0505790
24.03.2005 US 664592 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2012

73 Titular/es:
Oxis Energy Limited
Culham Innovation Centre D5 Culham Science
Centre Abingdon
Oxfordshire OX14 3DB, GB

72 Inventor/es:
KARASEVA, Elena y
KOLOSNITSYN, Vladimir

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 374 834 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Batería de sulfuro de litio y método para producir la misma

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a la ingeniería electroquímica, y en particular a fuentes químicas de energía eléctrica (baterías) que comprenden un electrodo negativo (ánodo) que utiliza el par de oxidación-reducción Li^+/Li^0 , un electrodo positivo (cátodo) que utiliza el par de oxidación-reducción S^0/S^{-2} , y un electrolito aprótico no acuoso. Las realizaciones de la invención se refieren también a la composición de la sustancia despolarizadora del electrodo positivo.

Antecedentes de la invención

10 A lo largo de esta solicitud se hace referencia a diferentes patentes y solicitudes de patentes publicadas mediante una citación de identificación. Las descripciones de las patentes y solicitudes de patentes publicadas a las que se hace referencia en esta solicitud se incorporan aquí a la presente descripción como referencia para describir más completamente el estado de los conocimientos de la técnica a la que pertenece esta invención.

15 Un material electroactivo que ha sido fabricado dentro de una estructura para uso en una batería se denomina un electrodo. Del par de electrodos utilizados en una batería, a los que se hace referencia aquí como una fuente química de energía eléctrica, el electrodo del lado que tiene un potencial electroquímico más alto se conoce como el electrodo positivo, o el cátodo, mientras que el electrodo del lado que tiene un potencial electroquímico más bajo se conoce como el electrodo negativo, o el ánodo.

20 Un material electroquímicamente activo utilizado en el cátodo o electrodo positivo se denomina de aquí en adelante como un material activo del cátodo. Un material electroquímicamente activo utilizado en el ánodo o electrodo negativo se denomina de aquí en adelante como un material activo del ánodo. Una fuente química de energía eléctrica o batería que comprende un cátodo con el material activo del cátodo en estado oxidado y un ánodo con el material activo del ánodo en estado reducido, se identifica como en estado de carga. Por consiguiente, una fuente química de energía eléctrica que comprende un cátodo con el material activo del cátodo en estado reducido y un
25 ánodo con el material activo del ánodo en estado oxidado, se identifica como en estado de descarga.

30 Existe una necesidad importante de nuevos tipos baterías recargables, que tengan alta energía específica, largo ciclo de vida, seguridad para el usuario y el medio ambiente, así como bajo coste. Uno de los sistemas electroquímicos más prometedores es el sistema de litio-azufre, que tiene alta energía específica teórica (2600 Wh/kg), seguridad y bajo coste. Se utilizan compuestos orgánicos de azufre o con base de azufre y compuestos poliméricos en las baterías de litio-azufre como sustancia despolarizadora del electrodo positivo. Se utilizan el litio o aleaciones de litio como sustancia despolarizadoras en el electrodo negativo.

35 El azufre elemental (Documento US 5.789.108; Documento US 5.814.420), los compuestos orgánicos con base de azufre (Documento US 6.090.504) o los polímeros que contienen azufre (Documento US 6.201.100, Documento US 6.174.621, Documento US 6.117.590) usualmente sirven como un despolarizador para el electrodo positivo en las baterías de litio-azufre. El litio metálico se utiliza normalmente como material para el electrodo negativo (Documento US 6.706.449). Se ha sugerido que podrían utilizarse materiales que puedan intercalar de forma reversible litio en el material del electrodo negativo. Estos materiales incluyen grafito (D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller; "A short review of failure mechanism of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions"; Solid State Ionics; 2002; vol 148; pp 405-416), y óxidos y sulfuros de algunos metales (Documento US 6,319,633). Sin embargo, en la presente solicitud no se han encontrado ejemplos específicos de electrodos de intercalación para
40 baterías de litio-azufre en las publicaciones científicas disponibles. Se debe puntualizar que sólo es posible utilizar electrodos (negativo o positivo) de intercalación cuando están presentes en forma litiada. Es necesario tener en cuenta también que los compuestos intercalados (cuando está implicado el litio) son químicamente activos y tienen propiedades químicas próximas a las propiedades de litio metálico.

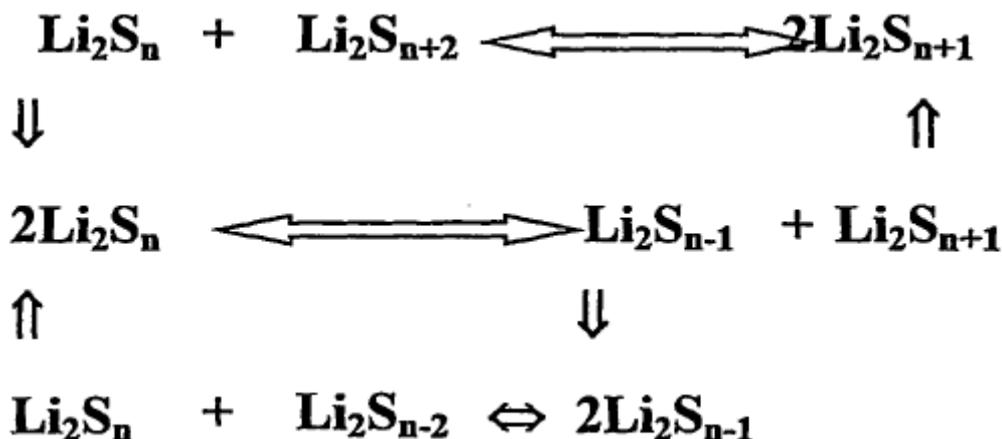
45 Una de las desventajas de las baterías de litio-azufre (que limitan su comercialización) es un ciclo de vida moderado causado por una baja eficiencia de reciclado del electrodo de litio. Por consiguiente, usualmente se proporciona en las baterías de litio-azufre de dos veces a diez veces la cantidad de litio teóricamente requerida para proporcionar un ciclo de vida más largo. Para mejorar el reciclado del electrodo de litio, se ha propuesto añadir diferentes compuestos al electrolito (Documento US 5.962.171, Documento US 6.632.573) o depositar capas protectoras de polímeros (Documento US 5.648.187, Documento US 5.961.672) o compuestos no orgánicos (Documento US 6.797.428, Documento US 6.733.924) sobre la superficie del electrodo. El uso de recubrimientos protectores mejora significativamente el reciclado del electrodo de litio pero todavía no proporciona un ciclo de vida suficientemente largo para muchas aplicaciones comerciales.

55 Se sabe que los electrodos intercalados de grafito tienen buenas capacidades de reciclado (D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller; "A short review of failure mechanism of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions"; Solid State Ionics; 2002; vol 148; pp 405-416). Sin embargo, para usar tales electrodos como un electrodo negativo, es necesario tener una fuente de iones litio. En las baterías de ion litio tradicionales, esta

puede ser óxidos litiados de metales de transición, cobalto, níquel, manganeso y otros que son despolarizadores del electrodo positivo.

Teóricamente es posible utilizar los productos finales de la descarga del electrodo de azufre (sulfuro y disulfuro de litio) como la fuente de iones litio. Sin embargo, el sulfuro y disulfuro de litio son poco solubles en sistemas de electrolitos apróticos, y son por tanto electroquímicamente no activos. Se ha intentado sin éxito hasta ahora utilizar sulfuro de litio como un despolarizador del electrodo positivo en baterías de litio-azufre (Peled E., Gorenshstein A., Segal M., Sternberg Y.; "Rechargeable lithium-sulphur battery (extended abstract)"; J. of Power Sources; 1989; vol 26; pp 269-271).

El sulfuro de litio es capaz de reaccionar con azufre elemental en medio aprótico para producir polisulfuros de litio, estando estos compuestos que tienen buena solubilidad en la mayor parte de los sistemas conocidos de electrolitos apróticos (AES) (Shin-Ichi Tobishima, Hideo Yamamoto, Minoru Matsuda, "Study on the reduction species of sulphur by alkali metals in nonaqueous solvents", *Electrochimica Acta*, 1997, vol 42, no 6, pp 1019-1029; Rauh R. D., Shuker F. S., Marston J. M., Brummer S. B., "Formation of lithium polysulphides in aprotic media", *J. inorg. Nucl. Chem.*, 1977, vol 39, pp 1761-1766; J. Paris, V. Plichon, "Electrochemical reduction of sulphur in dimethylacetamide", *Electrochimica Acta*, 1981, vol 26, no 12, pp 1823-1829; Rauh R. D., Abraham K. M., Pearson G. F., Surprenant J. K., Brummer S. B., "A lithium/dissolved sulphur battery with an organic electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol 126, no 4, pp 523-527). La solubilidad de polisulfuros de litio en un sistema de electrolitos apróticos depende de las propiedades de los componentes (disolventes y sales) del mismo, así como de la longitud de la cadena del polisulfuro. Los polisulfuros de litio pueden sufrir desproporción en soluciones según el siguiente esquema:



Por consiguiente, se pueden encontrar polisulfuros de litio de diferentes longitudes simultáneamente en la solución de electrolito al mismo tiempo, estando en equilibrio termodinámico uno con otro. La distribución de masa molecular de los polisulfuros es determinada por la composición y las propiedades físicas/químicas de los componentes de la solución del electrolito. Estas soluciones de polisulfuros de litio tienen una electroconductividad alta (Duck-Rye Chang, Suck-Hyun Lee, Sun-Wook Kim, Hee-Tak Kim "Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium-sulphur battery", *J. of Power Sources*, 2002, vol 112, pp 452-460) y una actividad electroquímica alta (Taitiro Fujnaga, Tooru Kuwamoto, Satoshi Okazaki, Masashi Horo, "Electrochemical reduction of elemental sulphur in acetonitrile", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, vol 53, pp 2851-2855; Levillain E., Gaillard F., Leghie P., Demortier A., Lelieur J. P., "On the understanding of the reduction of sulphur (S8) in dimethylformamide (DMF)", *J. of Electroanalytical Chemistry*, 1997, vol 420, pp 167-177; Yamin H., Penciner J., Gorenshstein A., Elam M., Peled E., "The electrochemical behavior of polysulphides in tetrahydrofuran", *J. of Power Sources*, 1985, vol 14, pp 129-134; Yamin H., Gorenshstein A., Penciner J., Sternberg Y., Peled E., "Lithium sulphur battery. Oxidation/reduction mechanisms of polysulphides in THF solution", *J. Electrochem. Soc.*, 1988, vol 135, no 5, pp 1045-1048).

Se ha propuesto utilizar soluciones de polisulfuro en AES (sistema de electrolito aprótico) como despolarizadores líquidos para baterías de litio-azufre (Rauh R. D., Abraham K. M., Pearson G. F., Surprenant J. K., Brummer S. B., "A lithium/dissolved sulphur battery with an organic electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol 126, no 4, pp 523-527; Yamin H., Peled E., "Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulphur cell", *J. of Power Sources*, 1983, vol 9, pp 281-287). Tales baterías son conocidas generalmente como "baterías de litio-azufre con cátodos líquidos". El grado de utilización de azufre en dichas baterías con cátodos de sulfuro líquido depende de la naturaleza y condiciones de polarización del AES. En muchos casos está cerca del 100 % si se cuenta el total de la reducción del azufre y la formación del sulfuro de litio (Rauh R. D., Abraham K. M., Pearson G. F., Surprenant J. K., Brummer S. B., "A lithium/dissolved sulphur battery with an organic electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol 126, no 4, pp 523-527). Se determina la producción de energía de los cátodos líquidos basados en polisulfuros de litio por su solubilidad. En algunos disolventes (tetrahidrofurano, por ejemplo) la solubilidad del azufre en la forma de polisulfuros de litio puede llegar a 20 M (Yamin H., Peled E., "Electrochemistry of a nonaqueouse lithium/sulphur cell", *J. of Power Sources*,

1983, vol 9, pp 281-287). La producción de energía de tales cátodos líquidos es más de 1000 Ah/l. El ciclo de vida de las baterías de litio-azufre se determina también por el comportamiento del electrodo de litio metal y está limitado por la eficiencia de reciclado de este electrodo, que es aproximadamente 80-90 % en sistemas sulfuros (Peled E., Sternberg Y., Gorenshtein A., Lavi Y., "Lithium/sulphur battery: evaluation of dioxolane-based electrolytes", J. Electrochem. Soc., 1989, vol 136, no 6, pp 1621-1625).

Otra célula de litio-azufre es conocida por el documento US 2004/101753.

Las investigaciones realizadas en la presente solicitud han demostrado que el ciclo de vida de las baterías de litio-azufre con cátodos líquidos podría mejorar utilizando grafito como el electrodo negativo. Pero en este caso se necesita una fuente de iones litio. Las soluciones de polisulfuros de cadena larga (Li_2S_n donde $n \geq 8$) se utilizan normalmente como cátodos líquidos de azufre. En tales moléculas, ocho o más átomos de azufre corresponden a un ion de litio. Por tanto la profundidad del reciclado de las baterías de litio-azufre con cátodos líquidos será baja y se determina por la longitud de la cadena de polisulfuro. Al reducir la longitud de las cadenas de polisulfuro de litio aumentará la profundidad del reciclado de las baterías de litio-azufre con un cátodo líquido basado en sulfuros de litio. Sin embargo, cuanto más cortas sean las cadenas de los polisulfuros de litio, más baja será su solubilidad en un sistema de electrolito aprótico, y por tanto la producción de energía del cátodo de sulfuro líquido disminuye.

La presente solicitud ha encontrado que se formará una solución de polisulfuros de litio durante el contacto de un sistema de electrolito aprótico con una mezcla de sulfuro de litio con azufre. La concentración de los polisulfuros en la solución y la longitud de las cadenas de polisulfuro se determinará por un lado por la relación molar entre el sulfuro de litio y el azufre, y por otro lado por la naturaleza del sistema de electrolito aprótico. Generalmente, no tendrá lugar la dilución completa del sulfuro en presencia de una pequeña cantidad de azufre. Sin embargo, durante la carga de la célula acompañada por la oxidación de polisulfuros solubles hasta azufre elemental, tendrá lugar la posterior dilución de sulfuro de litio como resultado de la reacción con el azufre generado hasta dilución completa del sulfuro de litio.

Sumario de la invención

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una fuente química de energía eléctrica que comprende un electrodo positivo (cátodo) hecho de un material eléctricamente conductor, un separador permeable o membrana; y un electrodo negativo (ánodo) hecho de un material eléctricamente conductor o de un material que es capaz de intercalar de forma reversible iones de litio; caracterizado porque: se proporciona una mezcla de sulfuro de litio y azufre en un primer electrolito aprótico que comprende al menos una sal de litio en al menos un disolvente, en la forma de una solución coloidal o una suspensión o una emulsión semisólida o una pomada, entre el electrodo positivo y el separador o membrana; y se proporciona un segundo electrolito aprótico que comprende al menos una sal de litio en al menos un disolvente entre el separador permeable o membrana y el electrodo negativo.

La mezcla de sulfuro de litio con azufre elemental sirve como una sustancia despolarizadora del electrodo positivo (sustancia electroactiva) y trata los problemas (ciclo de vida y costes de fabricación) inherentes al uso de un material que puede intercalar de forma reversible iones de litio como el electrodo negativo.

El electrodo positivo es preferiblemente poroso, altamente conductor eléctricamente y de forma ventajosa tiene una superficie desarrollada.

En otras realizaciones, el electrodo positivo puede tener una superficie sustancialmente o generalmente lisa, y/o ser de una configuración o construcción no porosa.

El electrodo positivo puede estar hecho de carbono o de grafito, o de un material metálico u otro, preferiblemente altamente, eléctricamente conductor (opcionalmente con alta porosidad) que es resistente a la corrosión en medio sulfuro. Los materiales semiconductores, tales como el silicio, se puede utilizar alternativa o adicionalmente para fabricar el electrodo positivo.

El separador permeable o membrana puede estar hecho de una película porosa o de un material no tejido, por ejemplo polipropileno microporoso (separador Celgard®) o polipropileno no tejido.

Cuando se proporciona la mezcla de sulfuro de litio/azufre en la forma de una suspensión o coloide, el contenido de sólidos de la suspensión o coloide es preferiblemente de 5 a 50 %. El contenido de sulfuro de litio en el coloide o suspensión es preferiblemente de 10 a 99 %, o de 10 a 90 %, en peso del contenido de azufre.

El electrolito aprótico puede comprender una solución de uno o más de: trifluorometanosulfonato de litio, perclorato de litio, trifluorometanosulfonimiduro de litio, hexafluorofosfato de litio, hexafluoroarsenato de litio, tetracloroaluminato de litio, sal de tetraalquilamonio de litio, cloruro de litio, bromuro de litio, y yoduro de litio en uno o varios disolventes seleccionados del grupo que consiste en: dioxolano, tetrahidrofurano, dimetoxietano, diglima, triglima, tetraglima, carbonatos de dialquilo, sulfolano, y butirolactona.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de una fuente química de energía eléctrica, comprendiendo el método las etapas de:

- i) proporcionar un cátodo;
 ii) proporcionar un primer electrolito aprótico que comprende al menos una sal de litio en al menos un disolvente;
 iii) aplicar un recubrimiento del primer electrolito aprótico al cátodo;
 iv) aplicar un separador permeable o membrana sobre el cátodo recubierto;
 5 v) aplicar un recubrimiento de un segundo electrolito aprótico que comprende al menos una sal de litio en al menos un disolvente sobre el separador permeable o membrana;
 vi) proporcionar un ánodo sobre el recubrimiento de electrolito aprótico, estando hecho el ánodo de un material eléctricamente conductor o un material que es capaz de intercalar de forma reversible iones de litio;
 10 vii) proporcionar conexiones terminales para el ánodo y el cátodo y sellar herméticamente la estructura obtenida por las etapas del método; caracterizado porque:

el primer electrolito aprótico incluye una mezcla de sulfuro de litio y azufre y se aplica al cátodo en la forma de una solución coloidal o una suspensión o una emulsión semi-sólida o una pomada.

El cátodo puede tener una superficie desarrollada o rugosa o lisa. Preferiblemente el cátodo es poroso, pero en algunas realizaciones el cátodo no es poroso.

- 15 La mezcla de sulfuro de litio y azufre se aplica preferiblemente como una suspensión, un coloide, una emulsión semi-sólida, una pomada o un polvo.

En la etapa v), el electrolito aprótico puede contener también opcionalmente una mezcla de sulfuro de litio y azufre como en la etapa ii), o puede estar libre de una mezcla de sulfuro de litio y azufre.

La estructura puede ser plegada o conformada como se desee antes del sellado.

- 20 Una importante distinción de realizaciones de la presente invención sobre la técnica anterior es que los electrodos positivos (cátodos) de la técnica anterior comprenden todos componentes que contienen azufre (azufre, sulfuros metálicos, compuestos orgánicos de azufre incluyendo polímeros) que forman directamente el cátodo. En otras palabras, estos componentes que contienen azufre se unen intrínsecamente en el cátodo. En realizaciones de la presente invención, por contraste, una mezcla (por ejemplo, una solución coloidal, suspensión, emulsión semi-sólida o pomada, o polvo) de sulfuro de litio y azufre en un electrolito aprótico forma un recubrimiento o se aplica sobre un material inerte conductor de electrones (por ejemplo carbono, grafito, metal, sílice). No hay componentes que contienen azufre unidos intrínsecamente en el cátodo. En particular, la técnica anterior no describe una célula en la que una mezcla de sulfuro de litio y azufre en un electrolito aprótico forme un recubrimiento o sea aplicada sobre el cátodo y en la que un separador permeable o membrana se coloque entonces sobre el recubrimiento.

- 30 Además, las realizaciones de la presente invención utilizan un procedimiento electroquímico diferente de los sistemas conocidos de la técnica anterior. En los sistemas de la técnica anterior, el ánodo se forma a partir de litio, aleaciones de litio u otros materiales que contienen iones de litio desde el principio, y el cátodo se prepara a partir de componentes que contienen azufre desde el principio. La reacción en la célula es de la forma $xLi + S = Li_xS$. En las realizaciones de la presente invención, el ánodo desde el principio no contiene litio metálico ni iones de litio. Lo a 35 iones de litio solamente se llegan a incorporar al ánodo después de cargar la célula. Asimismo, el cátodo no contiene azufre desde el principio. En términos sencillos, el sistema de litio-sulfuro de las realizaciones de la presente invención tiene un ciclo de comienzo en el punto en que termina el ciclo de las células existentes de litio-azufre, y en el que el litio se oxida en el ánodo y el azufre se reduce en el cátodo durante la descarga.

Breve descripción de los dibujos

- 40 Para entender mejor las presentes realizaciones y para demostrar que se pueden llevar a cabo, se hará referencia ahora a modo de ejemplo a los dibujos adjuntos, en los cuales:

la Figura 1 muestra una representación de carga-descarga para una primera realización; y

la Figura 2 muestra una representación de carga-descarga para una segunda realización.

Descripción detallada de la invención

- 45 Es sabido que el sulfuro de litio, en presencia de disolventes apróticos, reacciona con el azufre para producir polisulfuros de litio de diferentes longitudes:



- 50 Los polisulfuros de litio son muy solubles en la mayor parte de los sistemas conocidos de electrolitos apróticos y tienen alta actividad electroquímica. En solución, ellos sufren una disociación en multi-etapas:

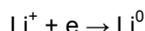




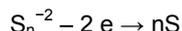
Durante la carga de una célula que comprende una mezcla de sulfuro de litio con azufre construida según el esquema:

Electrodo inerte / $\text{Li}_2\text{S} + n\text{S} + \text{solución de sal} / \text{electrodo inerte}$

5 tendrá lugar una reacción de reducción del litio en el electrodo negativo:

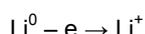


y una reacción de oxidación del azufre en el electrodo positivo:



Durante la descarga de la célula, tendrán lugar en los electrodos reacciones inversas.

10 En el electrodo negativo:



En el electrodo positivo:



15 La intensidad de potencia y la eficiencia de reciclado de una célula de este tipo se verán fuertemente afectadas por la relación molar de sulfuro de litio y azufre. Por un lado esta relación tiene que proporcionar una alta densidad de energía, y por otro lado tiene que proporcionar un largo ciclo de vida.

Ejemplo 1

20 Se trituraron sulfuro de litio, del 98 % (Sigma-Aldrich, UK) y azufre sublimado, del 99,5 % (Fisher Scientific, UK) en una relación de masas de 90:10 en un molino de alta velocidad (Microtron MB550) durante 15 a 20 minutos en una atmósfera de argón seco (contenido en humedad 20-25 ppm). La mezcla triturada de sulfuro de litio y azufre se puso en un matraz y se añadió un electrolito al matraz. Se utilizó como el electrolito una solución 1 M de trifluorometanosulfonato de litio (disponible de 3M Corporation, St. Paul, Minn.) en sulfolano (99,8 %, estándar para GC disponible de Sigma-Aldrich, UK). La relación de masas de líquido a sólido fue 10:1. Se mezcló el contenido del matraz durante 24 horas por medio de un agitador magnético a temperatura ambiente. Se separó la fase líquida de la fase sólida no disuelta por filtración. Entonces se analizaron el contenido de azufre en la forma de sulfuros y el contenido de azufre total. Se analizó también y se tuvo en cuenta el contenido de azufre total en el electrolito inicial.

Resultados del análisis:

30	Contenido de azufre total en el electrolito inicial, % en masa	25,8 ± 0,1
	Contenido de azufre total en el electrolito después de la reacción con la mezcla de azufre y de sulfuro litio, %	26,9 ± 0,1
	Contenido de sulfuro de azufre en el electrolito después de la reacción con la mezcla de azufre y de sulfuro litio, %	0,18 ± 0,015

Los resultados del análisis hicieron posible que se calculara la composición de polisulfuros de litio después de la reacción de sulfuro de litio y azufre en el electrolito así como la concentración de polisulfuro de litio en el electrolito.

35 Cálculo de los resultados:

Composición de polisulfuro:	$\text{Li}_2\text{S}_{6,1}$
Concentración:	0,18 %

Ejemplo 2

40 La solución de polisulfuros en el electrolito se preparó como se describe en el Ejemplo 1 (solución 1 M de trifluorometanosulfonato de litio en sulfolano) y se analizó químicamente la cantidad total de azufre y sulfuro. La relación de masas de $\text{Li}_2\text{S}:\text{S}$ fue 50:50.

Resultados del análisis:

Contenido de azufre total en el electrolito inicial, % en masa	25,8 ± 0,1
Contenido de azufre total en el electrolito después de la reacción	

con la mezcla de azufre y de sulfuro litio, % 31,8 ± 0,1

Contenido de sulfuro de azufre en el electrolito después de la reacción
con la mezcla de azufre y de sulfuro litio, % 0,96 ± 0,05

5 El contenido y la composición de polisulfuros de litio en el electrolito después de la reacción de sulfuro de litio con azufre se calcularon basándose en los resultados del análisis.

Cálculo de los resultados:

Composición de polisulfuro: $\text{Li}_2\text{S}_{6,25}$

Concentración: 0,96 %

Ejemplo 3

10 La solución de polisulfuros en el electrolito se preparó como se describe en el Ejemplo 1 (solución 1 M de trifluorometanosulfonato de litio en sulfolano) y se analizó químicamente la cantidad total de azufre y sulfuro de azufre. La relación de masas de $\text{Li}_2\text{S}:\text{S}$ fue 10:90.

Resultados del análisis:

Contenido de azufre total en el electrolito inicial, % en masa 25,8 ± 0,1

15 Contenido de azufre total en el electrolito después de la reacción
con la mezcla de azufre y de sulfuro litio, % 29,9

Contenido de sulfuro de azufre en el electrolito después de la reacción
con la mezcla de azufre y de sulfuro litio, % 0,7

20 La composición de polisulfuros de litio en el electrolito después de la reacción de sulfuro de litio con azufre y la concentración de polisulfuro de litio se calcularon basándose en los resultados del análisis.

Cálculo de los resultados:

Composición de polisulfuro: $\text{Li}_2\text{S}_{5,86}$

Concentración: 0,7 %

Ejemplo 4

25 Se preparó un electrodo poroso formado por 50 % de negro carbón electroconductor (Ketjenblack EC-600JD, disponible de Akzo Nobel Polymer Chemicals BV, Netherlands) y 50 % de óxido de polietileno (PEO, peso molecular 4.000.000, disponible de Sigma-Aldrich, UK) como un aglutinante, según el siguiente procedimiento.

30 Se trituró una mezcla de los componentes secos en un molino de alta velocidad (Microtron MB550) durante 15 a 20 minutos. Se añadió entonces acetonitrilo a la mezcla como un disolvente para el aglutinante. Se mezcló entonces la suspensión resultante durante 15 a 20 horas en un agitador de laboratorio DLH. El contenido en sólidos de la suspensión fue del 5 %. La suspensión producida de este modo se depositó mediante un aplicador automático de película (Elcometer SPRL) en un lado de una hoja de aluminio de 18 μm de espesor con un recubrimiento de carbono electroconductor (Producto No. 60303 disponible de Rexam Graphics, South Hadley, Mass.) como un colector de corriente.

35 El recubrimiento de carbono se secó en condiciones ambientales durante 20 horas. Después de secado, se sometió el electrodo a una presión de 1000 kg/cm^2 . La capa de cátodo seco resultante tenía un espesor de 8 μm después de la presión y contenía 0,47 mg/cm^2 de mezcla carbono-PEO. La densidad de volumen de la capa de carbono fue 590 mg/cm^3 y la porosidad fue del 72 %.

Ejemplo 5

40 Se produjo una suspensión que comprende una mezcla de sulfuro de litio con azufre en un electrolito. Se trituraron sulfuro de litio, del 98 % (Sigma-Aldrich, UK) y azufre sublimado, del 99,5 % (Fisher Scientific, UK) en una relación de masas 90:10 en un molino de alta velocidad (Microtron MB550) durante 15 a 20 minutos en una atmósfera de argón seco (contenido en humedad 20-25 ppm). La mezcla triturada de sulfuro de litio y azufre se puso en un molino de bolas, y se añadió un electrolito al molino. Se utilizó como el electrolito una solución de trifluorometanosulfonato de litio (disponible de 3M Corporation, St. Paul, Minn.) en sulfolano (99,8 %, estándar para GC disponible de Sigma-Aldrich, UK). La relación de líquido a sólido fue 10:1.

Ejemplo 6

El cátodo compuesto duro del Ejemplo 4 se utilizó en una pequeña célula que produce corriente eléctrica con un área de superficie del electrodo de aproximadamente 5 cm^2 . Se secó el electrodo a vacío a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas antes de ser instalado en la célula. Se utilizó como un separador poroso Celgard 2500 (marca de fábrica de Tonen Chemical Corporation, Tokyo, Japan, y disponible también de Mobil Chemical Company, Films Division, Pittsford, N.Y.). Se utilizó una hoja de cobre como un colector de corriente para el electrodo negativo.

Se ensambló la célula del siguiente modo:

Una capa fina plana de la suspensión de sulfuro de litio y azufre en el electrolito del Ejemplo 5 se depositó sobre el cátodo de carbono poroso del Ejemplo 4 en una cantidad de aproximadamente $7,5 \text{ mg/cm}^2$ de la superficie del cátodo. Entonces se puso una capa de Celgard 2500 en el electrodo sobre la suspensión depositada. Se depositó sobre el separador un electrolito que comprende una solución de trifluorometanosulfonato de litio (disponible de 3M Corporation, St. Paul, Minn.) en sulfolano (99,8 %, estándar para GC disponible de Sigma-Aldrich, UK), pero sin ninguna suspensión de sulfuro de litio-azufre, en una cantidad de $1 \text{ } \mu\text{l/cm}^2$. Se puso un colector de corriente de cobre sobre la parte superior de la estructura en "sandwich" producida de este modo. Finalmente, se selló herméticamente la célula.

La célula se mantuvo en condiciones ambientales durante 24 horas y después se cargó a una densidad de corriente de $0,05 \text{ mA/cm}^2$ a un voltaje de $2,8 \text{ V}$.

Después, se recicló la célula. Se realizó la carga y descarga a una densidad de corriente de $0,1 \text{ mA/cm}^2$ con terminación de la descarga a $1,5 \text{ V}$ y terminación de la carga a $2,8 \text{ V}$. Las representaciones de carga-descarga se muestran en la Figura 1. Las representaciones de carga-descarga son similares a las obtenidas para las células de litio-azufre que utilizan azufre elemental como un despolarizador del cátodo (sustancia electroactiva). La eficiencia de la utilización de litio-azufre es de 55 a 65 %.

Ejemplo 7

Se utilizó el cátodo compuesto en estado sólido del Ejemplo 3 en una célula electroquímica con un área superficial del cátodo de aproximadamente 5 cm^2 . Se secó el electrodo durante 5 horas a vacío a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ antes del ensamblaje de la célula.

Se utilizó un separador Celgard 2500 poroso (Tonen Chemical Corporation, Tokyo, Japan, disponible también de Mobil Chemical Company, Films Division, Pittsford, N.Y.).

Se utilizó una hoja de aluminio de 20 micrómetros como un colector de corriente para el electrodo negativo.

Se ensambló la célula del siguiente modo:

Se recubrió un electrodo de carbono poroso con una capa uniforme de la suspensión de sulfuro de litio y azufre en el electrolito obtenido como se describe en el Ejemplo 2 en una cantidad de aproximadamente $7,5 \text{ mg}$ por 1 cm^2 . Entonces se puso una capa de Celgard 2500 en la parte superior del electrodo recubierto con la suspensión. Se depositó el electrolito sobre el separador en una cantidad de 1 microlitro por 1 cm^2 . Se puso un disco de una hoja de cobre sobre la parte superior. Después se selló la célula.

La célula se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 horas y después se cargó a una densidad de corriente de $0,05 \text{ mA/cm}^2$ hasta $2,8 \text{ V}$.

Después, se recicló la célula a una densidad de corriente de $0,1 \text{ mA/cm}^2$ con terminación de la descarga a $1,5 \text{ V}$ y terminación de la carga a $2,8 \text{ V}$. Las curvas resultantes de carga-descarga se muestran en la Figura 2.

Las características preferidas de la invención son aplicables a todos los aspectos de la invención y se pueden utilizar en cualquier combinación posible.

A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, las palabras "comprender" y "contener" y las variaciones de estas palabras, por ejemplo "que comprende" y "comprende", significa "incluyendo pero sin limitarse a", y no pretenden excluir (y no excluyen) otros componentes, números enteros, restos, aditivos o etapas.

A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, el singular engloba el plural a menos que el contexto requiera otra cosa. En particular, cuando se usa el artículo indefinido, se debe entender que la memoria descriptiva contempla la pluralidad así como la singularidad, a menos que el contexto requiera otra cosa.

REIVINDICACIONES

1. Una fuente química de energía eléctrica que comprende:
un electrodo positivo (cátodo) hecho de un material eléctricamente conductor;
un separador permeable o membrana; y
- 5 un electrodo negativo (ánodo) hecho de un material eléctricamente conductor o de un material que es capaz de intercalar de forma reversible iones de litio; caracterizado porque:
se proporciona una mezcla de sulfuro de litio y azufre en un primer electrolito aprótico que comprende al menos una sal de litio en al menos un disolvente, bajo la forma de una solución coloidal o una suspensión o una emulsión semi-sólida o una pomada, entre el electrodo positivo y el separador o membrana; y
- 10 se proporciona un segundo electrolito aprótico que comprende al menos una sal de litio en al menos un disolvente, entre el separador permeable y el electrodo negativo;
2. Una fuente química de energía eléctrica según la reivindicación 1, en la que el electrodo positivo es poroso.
3. Una fuente química de energía eléctrica según la reivindicación 1, en la que el electrodo positivo no es poroso.
4. Una fuente química de energía eléctrica según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en la que el electrodo positivo tiene una superficie desarrollada o rugosa.
- 15 5. Una fuente química de energía eléctrica según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en la que el electrodo positivo tiene una superficie lisa.
6. Una fuente química de energía eléctrica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el electrodo positivo está hecho de carbono o de grafito, o de un material metálico que es resistente a la corrosión en medio sulfuro, o de un material semiconductor.
- 20 7. Una fuente química de energía eléctrica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el separador permeable o membrana está hecho de un material tejido o no tejido poroso.
8. Una fuente química de energía eléctrica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la mezcla tiene un contenido de sólidos de 5 % a 50 %.
- 25 9. Una fuente química de energía eléctrica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido de sulfuro de litio en la mezcla es de 10 % a 99 % en peso del contenido de azufre
10. Una fuente química de energía eléctrica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el primero y el segundo electrolitos apróticos son los mismos.
- 30 11. Una fuente química de energía eléctrica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el primero y el segundo electrolitos apróticos comprenden una solución de uno o más de: trifluorometanosulfonato de litio, perclorato de litio, trifluorometanosulfonimido de litio, hexafluorofosfato de litio, hexafluoroarsenato de litio, tetracloroaluminato de litio, sal de tetraalquilamonio de litio, cloruro de litio, bromuro de litio, y yoduro de litio en uno o varios disolventes seleccionados del grupo que consiste en: dioxolano, tetrahidrofurano, dimetoxietano, diglima, triglima, tetraglima, carbonatos de dialquilo, sulfolano, y butirolactona.
- 35 12. Una fuente química de energía eléctrica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el segundo electrolito aprótico incluye una mezcla de sulfuro de litio y azufre.
13. Una fuente química de energía eléctrica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el segundo electrolito aprótico no incluye una mezcla de sulfuro de litio y azufre.
14. Un método de fabricación de una fuente química de energía eléctrica, comprendiendo el método las etapas de:
- 40 i) proporcionar un cátodo;
ii) proporcionar un primer electrolito aprótico que comprende al menos una sal de litio en al menos un disolvente;
iii) aplicar un recubrimiento del primer electrolito aprótico al cátodo;
iv) aplicar un separador permeable o membrana sobre el cátodo recubierto;
- 45 v) aplicar un recubrimiento de un segundo electrolito aprótico que comprende al menos una sal de litio en al menos un disolvente sobre el separador permeable o membrana;

vi) proporcionar un ánodo sobre el recubrimiento de electrolito aprótico, estando hecho el ánodo de un material eléctricamente conductor o un material que es capaz de intercalar de forma reversible iones de litio;

vii) proporcionar conexiones terminales para el ánodo y el cátodo y sellar herméticamente la estructura obtenida por las etapas del método; caracterizado porque:

5 el primer electrolito aprótico incluye una mezcla de sulfuro de litio y azufre y se aplica al cátodo en la forma de una solución coloidal o una suspensión o una emulsión semi-sólida o una pomada.

15. Un método según la reivindicación 14, en el que el cátodo es poroso.

16. Un método según la reivindicación 14, en el que el cátodo tiene una superficie lisa.

10 17. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que en la etapa v), el segundo electrolito aprótico contiene una mezcla de sulfuro de litio y azufre.

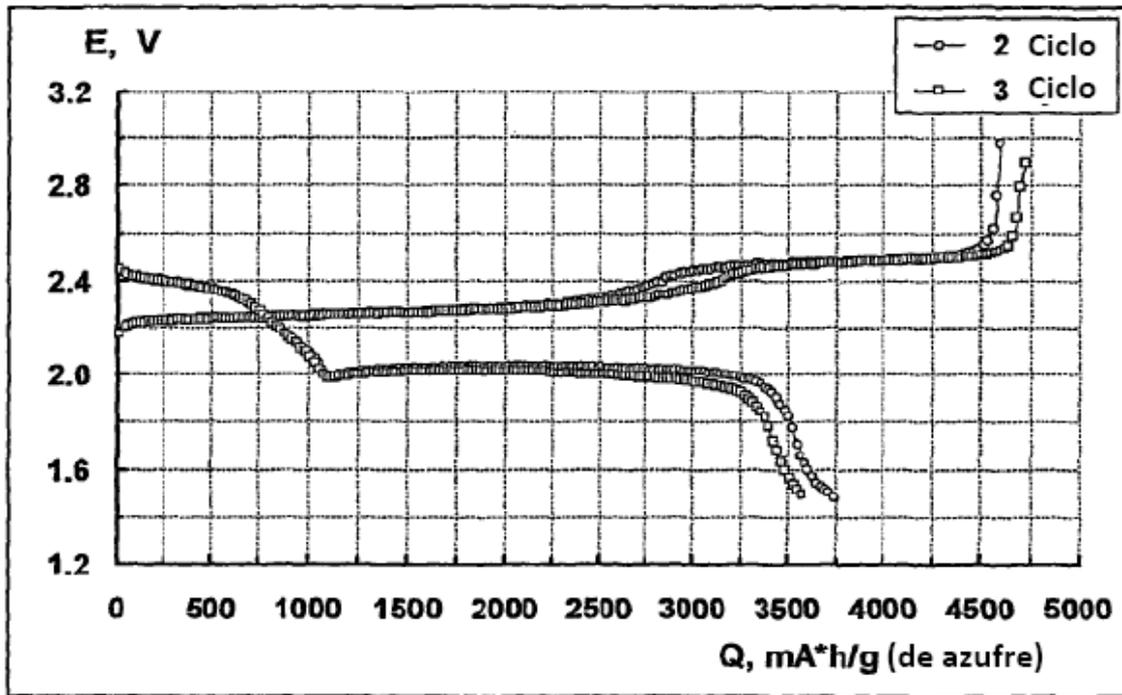


FIGURA 1

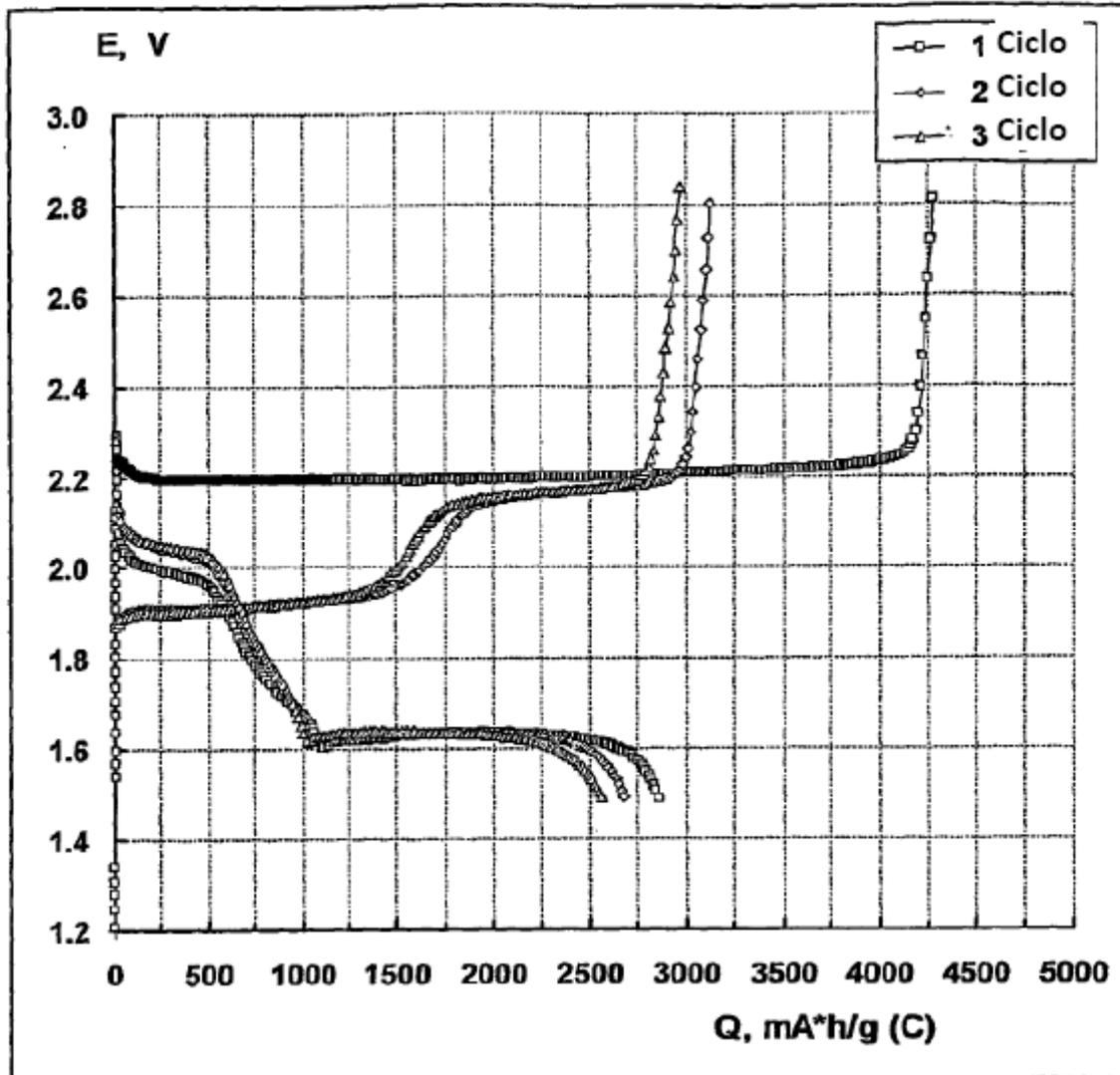


FIGURA 2