

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 522**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/58** (2010.01)

**H01M 4/60** (2006.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**H01M 10/0567** (2010.01)

**H01M 10/0569** (2010.01)

**H01M 10/0568** (2010.01)

**H01M 6/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2005 E 05818427 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 1815546**

54 Título: **Electrolito para baterías de litio-azufre y baterías de litio-azufre que lo usan**

30 Prioridad:

**02.12.2004 RU 2004135236**

**02.03.2005 GB 0504290**

**02.03.2005 US 657436 P**

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

**07.03.2013**

73 Titular/es:

**OXIS ENERGY LIMITED (100.0%)  
CULHAM INNOVATION CENTRE D5 CULHAM  
SCIENCE CENTRE ABING  
Oxfordshire OX14 3DB, GB**

72 Inventor/es:

**KOLOSNITSYN, VLADIMIR y  
KARASEVA, ELENA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 397 522 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 baterías de litio-azufre y baterías de litio-azufre que lo usan.

**Campo técnico**

5 La presente invención pertenece generalmente al campo de composiciones de electrolito no acuosas para el uso en fuentes químicas de energía eléctrica que incorporan electrodos negativos que comprenden metales alcalinos altamente reactivos. Más particularmente, la presente invención pertenece a las composiciones de electrolito no acuosas que comprenden unos disolventes, sales y aditivos de electrolito no acuosos y que son adecuados para el uso en células secundarias productoras de electricidad. La presente invención pertenece además a fuentes químicas de energía eléctrica que comprenden dichas composiciones de electrolito.

**10 Fundamento**

A lo largo de esta solicitud, se hace referencia a diversas publicaciones, patentes y solicitudes de patente publicadas mediante una citación identificadora. Las descripciones de las publicaciones, patentes y memorias de patente publicadas referenciadas en esta solicitud, describen de forma más completa el estado de la técnica a la que pertenece la invención.

15 Debido a que la rápida evolución de las baterías continúa, y en particular, debido a que las baterías eléctricas secundarias tales como las baterías de ión litio y metal de litio se han aceptado más ampliamente para una variedad de usos, la necesidad de células recargables seguras, de larga duración (más de 300 ciclos), con un amplio intervalo de temperatura de trabajo, resulta cada vez más importante. Las patentes de EE.UU. núms. 5.460.905, 5.462.566, 5.582.623 y 5.587.253, describen los elementos básicos y las necesidades de funcionamiento de las baterías de litio secundarias y sus componentes. Una característica clave en el desarrollo de baterías secundarias de alta energía es la elección de la composición de electrolito para mejorar la vida del ciclo, intervalo de temperatura de trabajo y seguridad de la batería.

25 Uno de los muchos problemas encontrados en el procedimiento de producción de elementos de electrolito es que hay una dificultad en la obtención de buena eficiencia de ciclado, vida de ciclo, estabilidad de temperatura y seguridad de las células debido a la reactividad del elemento del electrolito con los elementos del electrodo, particularmente debido a las reacciones con el ánodo. Esto es especialmente cierto con ánodos que comprenden litio, que es altamente reactivo. Las reacciones del litio con el electrolito son indeseables ya que llevan a la autodescarga y el fallo temprano de la batería. La reacción del litio con disolventes orgánicos de electrolito puede además dar por resultado la formación de una película superficial en el ánodo, lo que reduce posteriormente la eficacia del ánodo, y puede provocar el revestimiento irregular que puede llevar a la formación de dendritas. Estos factores limitan el número de composiciones de electrolito potenciales que pueden usarse para formar el elemento del electrolito.

35 Los elementos de electrolito deseables proporcionan alta eficacia de ciclado, buena conductividad iónica, buena estabilidad térmica y coste razonable. El número de veces que puede recargarse una batería de litio es dependiente de la eficacia de cada ciclo de carga y descarga de la célula y proporciona una medida de la eficacia de ciclado. Por eficacia de ciclado se entiende el porcentaje del litio (u otro material del ánodo) que se reviste o reduce en el ánodo en la carga completa en comparación con la cantidad de litio recién decapado u oxidado desde el ánodo en la descarga completa anterior de la célula. Cualquier desviación en este porcentaje de 100 por cien representa el litio que se ha perdido en términos de disponibilidad útil para la realización de la carga/descarga de la célula. La eficacia de ciclado es principalmente una función de la calidad de la composición del electrolito.

45 Los factores de seguridad que afectan a la elección de los disolventes del electrolito incluyen el margen de seguridad frente a la sobrecarga de la célula. El margen de seguridad por sobrecarga se determina por la diferencia de voltaje entre la finalización de la recarga de los electrodos y la descomposición del electrolito. Por ejemplo, en las células de ión litio, la diferencia en potencial del ánodo y el cátodo es aproximadamente 4 V. Tarascón y Guyomard, J. Electrochem. Soc., 1991, 138, 2864-2868, describen el intervalo superior de voltaje de un barrido de potencial que está limitado a 4,5 V frente a  $\text{Li/Li}^+$  por la ruptura del electrolito a potenciales superiores (4,6 V frente a  $\text{Li/Li}^+$ ) en un electrolito de  $\text{LiClO}_4$  1M 50:50 EC (carbonato de etileno): DME (dimetoxietano). Además, por ejemplo, Ein-Eli et al., J. Electrochem. Soc., 1997, 144, L205-L207, presenta el comienzo de la oxidación del electrolito a 5,1 V para una composición de electrolito que comprende  $\text{LiPF}_6$  1,2M carbonato de etileno:carbonato de dimetilo (2:3 por volumen).

50 La necesidad de composiciones de electrolito que no se descomponen a altos potenciales se enfatiza por la reciente recomendación de Zhong et al., J. Electrochem. Soc., 1997, 144, 205-213, que ciertos materiales de cátodo de ión litio deberían cargarse a aproximadamente 5 V.

Factores adicionales que afectan la elección de las composiciones de electrolito pueden ilustrarse por referencia a células que comprenden electrodos de carbono intercalados. Ein-Eli et al., J. Electrochem. Soc., 1996, 143, L273-277, presentan que los electrodos de grafito, que son normalmente sensibles a la composición de la disolución del electrolito, pueden ciclarse con éxito a altas capacidades reversibles en los electrodos que comprenden carbonato de etilmetilo. Estos resultados son interesantes porque los iones de litio no pueden intercalarse en grafito en disoluciones de carbonato de dietilo y ciclan pobremente en disoluciones de carbonato de dimetilo.

- Un gran número de disolventes orgánicos no acuosos se han sugerido e investigado como electrolitos en conexión con diversos tipos de células que contienen electrodos de litio. Las patentes de EE.UU. núms. 3.185.590, 3.578.500, 3.778.310, 3.877.983, 4.163.829, 4.118.550, 4.252.876, 4.499.161, 4.740.436 y 5.079.109, describen muchas posibles combinaciones de elementos de electrolito y disolventes de electrolito, tal como boratos, éteres sustituidos y no sustituidos, éteres cíclicos, poliéteres, ésteres, sulfonas, carbonatos de alquileo, sulfitos orgánicos, sulfatos orgánicos, nitritos orgánicos y nitrocompuestos orgánicos.
- Una clase de disolventes de electrolito orgánicos que han recibido atención como un componente de elementos de electrolito para células electroquímicas y otros dispositivos son las sulfonas. Las sulfonas pueden dividirse en dos tipos: i) sulfonas cíclicas o aromáticas, y ii) sulfonas alifáticas. Las sulfonas forman un grupo potencialmente atractivo de disolventes orgánicos que presentan una alta estabilidad química y térmica.
- Se ha investigado el uso de sulfonas cíclicas, sulfolano (tetrametilsulfona) junto con sus derivados sustituidos con alquilo, 3-metilsulfolano y 2,4-dimetilsulfolano, como disolventes de electrolito.
- La patente de EE.UU. núm. 3.907.597 de Mellors describe un electrolito orgánico líquido que consiste esencialmente en sulfolano o sus derivados líquidos sustituidos con alquilo en combinación con un co-disolvente, preferiblemente un disolvente de baja viscosidad tal como 1,3-dioxolano, y una sal ionizable. El sulfolano y sus derivados líquidos sustituidos con alquilo, tal como 3-metilsulfolano, son buenos disolventes no acuosos aunque tienen la desventaja de que tienen una viscosidad relativamente alta. Así, cuando las sales metálicas se disuelven en estos disolventes con el propósito de mejorar la conductividad iónica de los disolventes, la viscosidad del disolvente y la sal se vuelve demasiado alta para su uso eficiente como un electrolito para aplicaciones de células no acuosas. Por ejemplo, en la patente .597, se usa sulfolano en combinación con un co-disolvente de baja viscosidad para superar el problema de la viscosidad.
- Las publicaciones de patente japonesa números JP 08-298229, publicada el 12 de noviembre de 1996 y JP 08-298230, publicada el 12 de noviembre de 1996, describen electrolitos para condensadores eléctricos de doble capa que comprenden sulfolano como uno de los componentes del electrolito.
- La patente de EE.UU. núm. 4.725.927 de Morimoto et al., describe el uso de sulfolano y sus derivados, 3-metilsulfolano y 2,4-dimetilsulfolano, para el uso de condensadores eléctricos de doble capa. Sin embargo, se anota que el disolvente de sulfolano tiene una alta viscosidad y una temperatura de solidificación relativamente alta. Por lo tanto, cuando se usa para una disolución de electrolito, la conductividad iónica tiende a ser baja.
- La patente de EE.UU. núm. 5.079.109 de Takami et al., describe una mezcla de disolventes de electrolito no acuosos que puede comprender sulfolano como uno de los componentes para el uso de batería secundarias de litio recargables. La patente de EE.UU. núm. 5.219.684 de Wilkinson et al., describe un electrolito que consiste esencialmente en sulfolano y un glyme para una célula electroquímica que comprende un ánodo que contienen litio y un cátodo que incluye material activo de cátodo  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ .
- La patente de EE.UU. núm. 4.550.064 de Yen et al., describe electrolitos con disolventes tipo sulfolano que tienen constantes dieléctricas relativamente altas y baja presión de vapor. Los electrolitos que contienen sulfolano muestran además eficacia de ciclado de decapado/revestimiento mejorada por la excelente estabilidad de reducción. Sin embargo, el uso de disolventes de sulfolano se inhibe por incompatibilidad del líquido de sulfolano polar con el separador hidrófobo y con el aglutinante no polar del cátodo. Se describen métodos para mejorar la humectabilidad del separador y el electrodo del cátodo.
- El uso de las sulfonas alifáticas, dimetilsulfona y dipropilsulfona, se ha investigado como disolventes de electrolitos. La patente de EE.UU. núm. 4.690.877 de Gabano et al., presenta composiciones de electrolito que contienen al menos una sulfona aromática o alifática lineal para el uso en células operables a temperaturas entre 100°C y 200°C. Se prefiere particularmente la dimetilsulfona.
- Los electrolitos basados en sulfona que comprenden dimetilsulfona, dipropilsulfona y sulfolano se han descrito por J. Pereira-Ramos et al., J. Power Sources, 1985, 16, 193-204 para el uso en baterías de intercalado de litio. La dimetilsulfona fundida a 150°C como un electrolito para una batería recargable de  $\gamma\text{-MnO}_2$  litio se describe por Bach et al., J. Power Sources, 1993, 43-44, 569-575.
- Las patentes de EE.UU. núms. 4.060.674 y 4.104.451 de Klemann y Newman, describen composiciones de electrolito para células reversibles de metal alcalino que consisten esencialmente en un disolvente y una sal de metal alcalino electrónicamente activa. Los disolventes de electrolito orgánicos empleados son generalmente los seleccionados del grupo que consiste en éteres, ésteres, sulfonas, sulfitos orgánicos, sulfatos orgánicos, nitritos orgánicos o nitrocompuestos orgánicos, sustituidos de forma inerte y no sustituidos. Ejemplos de disolventes orgánicos incluyen carbonato de propileno, tetrahidrofurano, dioxolano, furano, sulfolano, sulfito de dimetilo, nitrobenzono, nitrometano y similares. Los disolventes preferidos son éteres, y se prefiere un disolvente de electrolito que contenga dioxolano.

La publicación de patente JP número JP 09-147913, publicada el 6 de junio de 1997, describe disolventes de electrolito que contienen sulfonas de la fórmula  $R^1-SO_2-R^2$ , donde  $R^1$  y  $R^2$  son grupos alquilo  $C_{1-4}$ , y  $R^1$  y  $R^2$  son diferentes. Preferiblemente los ánodos son ánodos carbonáceos de interacción de Li.

5 La mayoría de sistemas de electrolito propuestos para las baterías de ión litio no son útiles en baterías de litio-azufre. Las sulfonas de bajo peso molecular son buenos disolventes para los sistemas de electrolito de baterías Li-S, aunque estas sulfonas tienen altas temperaturas de fusión, lo que significa que no pueden usarse a bajas temperaturas. La patente de EE.UU. núm. 6.245.465 propone (como disolventes para baterías de Li-S) sulfonas no cíclicas o sulfonas no cíclicas no simétricas fluoradas, que poseen menores temperaturas de fusión. Esta patente describe además el uso de mezclas de las sulfonas mencionadas anteriormente con otros disolventes tales como carbonatos, glymes, siloxanos y otros. Sin embargo, las temperaturas de fusión de las sulfonas propuestas no son suficientemente bajas para producir electrolitos con las propiedades de baja temperatura deseables. Por otro lado, las sulfonas propuestas son muy caras, y esto restringe su amplio uso.

15 A pesar de los numerosos disolventes de electrolito propuestos para el uso en células recargables, permanece una necesidad para mejorar las composiciones de electrolito no acuosas que proporcione efectos beneficiosos durante la vida útil de las fuentes químicas de energía eléctrica, y que pueden incorporarse fácilmente y completamente en la célula sin coste extra significativo.

Las realizaciones de la presente invención se buscan para proporcionar una composición de electrolito no acuoso mejorado que es adecuado para el uso en células recargables.

20 Las realizaciones de la presente invención pueden buscarse además para proporcionar unos contenidos de electrolito no acuoso que tengan mayor estabilidad de sobrecarga.

Las realizaciones de la presente invención pueden buscarse además para proporcionar un disolvente de electrolito no acuoso con alta conductividad iónica y baja volatilidad del disolvente.

25 Las realizaciones de la presente invención pueden buscarse además para proporcionar una composición de electrolito no acuosa mejorada para fuentes químicas de energía eléctrica que comprenden electrodos negativos de metal alcalino (que incluye litio).

Las realizaciones de la presente invención pueden además buscarse para proporcionar composiciones de electrolito no acuosas que son útiles tanto con ánodos de metal de litio y de ión de litio para células de batería secundarias.

Las realizaciones de la presente invención pueden buscarse además para proporcionar composiciones de electrolito no acuosas que proporcionan el intercalado reversible de litio a grafito.

30 Las realizaciones de la presente invención pueden buscarse además para proporcionar composiciones de electrolito no acuosas que aumentan la vida del ciclo y la seguridad de las células secundarias.

Las realizaciones de la presente invención pueden buscarse además para proporcionar composiciones de electrolito no acuosas que proporcionan mejor estabilidad de temperatura.

35 Las realizaciones de la presente invención pueden buscarse además para proporcionar células de litio secundarias que emplean los electrolitos de la presente invención.

Según un primer aspecto de la presente invención, se ha proporcionado un electrolito como se define en la reivindicación 1.

40 Preferiblemente, las concentraciones de los componentes de la disolución se seleccionan de manera que la disolución está en como mucho  $\pm 20\%$  de su concentración eutéctica, e incluso más preferiblemente en como mucho  $\pm 10\%$  de su concentración eutéctica.

El uso de composiciones eutécticas o casi eutécticas mejora dramáticamente las propiedades de funcionamiento a baja temperatura del electrolito. Se obtiene una reducción significativa del límite de la capacidad de funcionamiento de las baterías de litio-azufre a temperaturas reducidas, ya que es una mejora en las características de capacidad y potencia a baja temperatura. Además, puede ampliarse la vida del ciclo de la batería a bajas temperaturas.

45 La sulfona que está presente además del sulfolano tiene preferiblemente un peso molecular de 94 a 150.

La sal de electrolito puede ser al menos una sal o una mezcla de sales seleccionadas de un grupo que comprende: hexafluorofosfato de litio ( $LiPF_6$ ), hexafluoroarseniato de litio ( $LiAsF_4$ ), perclorato de litio ( $LiClO_4$ ), sulfonilimida trifluorometano de litio ( $LiN(CF_3SO_2)_2$ ) y trifluorosulfonato de litio ( $CF_3SO_3Li$ ).

50 La concentración del al menos una sal de electrolito es preferiblemente entre 0,1M y una concentración de saturación.

El electrolito puede incluir además uno o más aditivos orgánicos o no orgánicos para la contribución a una formación de fase de interfaz de electrolito sólido (IES) en una superficie de un electrodo negativo (ánodo) y para mejorar un ciclado del electrodo negativo. El aditivo puede ser al menos una sustancia o una mezcla de sustancias seleccionadas de un grupo que comprende: S,  $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$ , Br, I y aminas.

5 La cantidad de aditivo está preferiblemente entre 0,2% y 10% de la masa total del electrolito.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una batería de litio-azufre que comprende un electrodo negativo que incluye un material que contiene litio, un electrodo positivo que incluye un material que contiene azufre y un electrolito del primer aspecto.

10 El electrodo negativo puede incluir un material electroquímicamente activo negativo seleccionado de una lista que comprende: litio metálico, aleación que contiene litio, litio combinado con azufre no activo, un compuesto que puede intercalar de forma reversible iones de litio (tal como polvos metálicos, intercalados de metal litio-carbono y metal litio-grafito y mezclas de los mismos), y compuestos que pueden experimentar de forma reversible un procedimiento de reducción-oxidación con iones de litio.

15 El electrodo positivo puede incluir un material electroquímicamente activo positivo que comprende al menos un material basado en azufre seleccionado de una lista que comprende: azufre elemental, compuestos de  $\text{Li}_2\text{S}_n$  (con  $n \geq 1$ ), compuestos orgánicos de azufre y polímeros que contienen azufre.

Para una mejor comprensión de la presente invención y para mostrar cómo puede efectuarse, se hará referencia actualmente por medio del ejemplo al dibujo que se acompaña, en que:

FIGURA 1 es un diagrama de constitución de un sistema de sulfolano-metilpropilsulfona.

20 Ejemplo 1

Se sintetizaron sulfonas de bajo peso molecular. Sus propiedades se estudiaron y los resultados se presentan en la tabla.

Nombre	Masa molecular	Densidad $10^3 \cdot \text{kg/m}^3$	Viscosidad $\text{N} \cdot \text{s/m}^2, 10^3$	Volumen Molar, $\text{m}^3/\text{mol} \cdot 10^6$	Temperatura de Congelación $^{\circ}\text{C}$	Índice de refracción $n_D$	Permisividad $\epsilon$
<b>Metilensulfona *</b>	108,2	1,1638*	4,75*	93,0*	34,5	1,4453	57,5
<b>Metilpropilsulfona</b>	122,2	1,1081	5,22	110,3	32,5	1,4472	40,2
<b>Metilbutilsulfona</b>	136,2	1,0686	6,58	127,5	30,3	1,4485	35,1
<b>Sulfolano</b>	120,2	1,2594	9,04	95,4	28,4	1,4820	42,9
<b>2,4-metilsulfolano</b>	148,2	1,1263	6,74	131,6	18,0	1,4708	30,0

\*t=40°C

Ejemplo 2

Se preparó una composición desde 0,8 ml de metilpropilsulfona (temperatura de fusión 32,5°C) y 0,2 ml de sulfolano (temperatura de fusión 28,4°C). La temperatura de fusión de la mezcla fue +21°C.

Ejemplo 3

- 5 Se preparó una composición desde 0,6 ml de metilpropilsulfona (temperatura de fusión 32,5°C) y 0,4 ml de sulfolano (temperatura de fusión 28,4°C). La temperatura de fusión de la mezcla fue +6°C.

Ejemplo 4

Se preparó una composición desde 0,4 ml de metilpropilsulfona (temperatura de fusión 32,5°C) y 0,6 ml de sulfolano (temperatura de fusión 28,4°C). La temperatura de fusión de la mezcla fue -8,5°C.

10 Ejemplo 5

Se preparó una composición desde 0,2 ml de metilpropilsulfona (temperatura de fusión 32,5°C) y 0,8 ml de sulfolano (temperatura de fusión 28,4°C). La temperatura de fusión de la mezcla fue +0,5°C.

- 15 El diagrama de constitución de la Figura 1 muestra las temperaturas de fusión del sulfolano puro y la metilpropilsulfona pura, y además las temperaturas de fusión de las mezclas de las mismas. La extrapolación proporciona la composición de la mezcla eutéctica y su temperatura de fusión. Los datos obtenidos indican que la temperatura de fusión de la mezcla eutéctica es aproximadamente -17°C, que es aproximadamente 47°C menos que la de los componentes de sulfona iniciales.

Ejemplo 6 (Comparativa)

- 20 Se produjo una batería de litio-azufre, comprendiendo la batería un ánodo hecho de lámina de litio metálico, un separador Celgard® y un cátodo de azufre que contiene azufre elemental (70% en peso) como un despolarizador, aditivo conductor de carbono (Ketjenblack EC-600JD, 10% en peso) y un aglutinante (óxido de polietileno con masa molecular 4000000, 20% en peso). La energía específica del cátodo se midió para ser 2 mAh/cm<sup>2</sup>. La batería montada se llenó con un electrolito en forma de una disolución 1M de LiClO<sub>4</sub> en sulfolano. La batería se cicló con una densidad de corriente de 0,3 mA/cm<sup>2</sup> a 25°C. La capacidad de descarga en el primer ciclo fue 1,45 mAh/cm<sup>2</sup>. El grado de utilización de azufre fue 72,5%.

Ejemplo 7 (Comparativa)

Se produjo una batería de litio-azufre como se describe en el Ejemplo 6. La batería se cicló con una densidad de corriente de 0,3 mA/cm<sup>2</sup> a 0°C. La capacidad de descarga en el primer ciclo fue 0,42 mAh/cm<sup>2</sup>. El grado de utilización de azufre fue 21%.

30 Ejemplo 8 (Comparativa)

Se produjo una batería de litio-azufre como se describe en el Ejemplo 6. La batería se cicló con una densidad de corriente de 0,3 mA/cm<sup>2</sup> a -10°C. La capacidad de descarga en el primer ciclo fue 0,02 mAh/cm<sup>2</sup>. El grado de utilización de azufre fue 1%.

Ejemplo 9

- 35 Se produjo una batería de litio-azufre como se describe en el Ejemplo 6, aunque usando en cambio, como el electrolito, una disolución 1M de LiClO<sub>4</sub> en una mezcla eutéctica de sulfolano (2M) y etilbutilsulfona (dM). La batería se cicló con una densidad de corriente de 0,3 mA/cm<sup>2</sup> a 25°C. La capacidad de descarga en el primer ciclo fue 1,53 mAh/cm<sup>2</sup>. El grado de utilización de azufre fue 76,5%.

Ejemplo 10

- 40 Se produjo una batería de litio-azufre como se describe en el Ejemplo 6, aunque usando en cambio, como el electrolito, una disolución de LiClO<sub>4</sub> en una mezcla eutéctica de sulfolano (2M) y etilbutilsulfona (1M). La batería se cicló con una densidad de corriente de 0,3 mA/cm<sup>2</sup> a -10°C. La capacidad de descarga en el primer ciclo fue 1,01 mAh/cm<sup>2</sup>. El grado de utilización de azufre fue 50,5%.

Ejemplo 11 (Comparativa)

- 45 Se produjo una batería de litio-azufre como se describe en el Ejemplo 6, aunque usando en cambio, como el electrolito, una disolución 1M de LiClO<sub>4</sub> en 2,4-dimetilsulfoleno. La batería se cicló con una densidad de corriente de 0,3 mA/cm<sup>2</sup> a -10°C. La capacidad de descarga en el primer ciclo fue 0,13 mAh/cm<sup>2</sup>. El grado de utilización de azufre fue 6,5%.

Los ejemplos enumerados anteriormente demuestran las ventajas de las baterías con electrolitos hechos de disoluciones de sales de electrolito en mezclas eutécticas de sulfonas. A temperaturas reducidas (0°C a -10°C) la capacidad de descarga y el grado de utilización de azufre son respectivamente 2,5 y 6 veces mayores que para disoluciones de electrolito no eutécticas.

- 5 A lo largo de la descripción y reivindicaciones de esta memoria, las palabras “comprender” y “contener” y variaciones de las palabras, por ejemplo “que comprenden” y “comprende”, significan “que están incluidas aunque no limitadas a”, y no se pretende excluir (o no hacerlo) otros componentes, enteros, restos, aditivos o etapas.

- 10 A lo largo de la descripción y reivindicaciones de esta memoria, el singular abarca el plural a menos que el contexto necesite otra cosa. En particular, donde se usa el artículo indefinido, se va a entender que la memoria contempla la pluralidad además de la singularidad, a menos que el contexto necesite otra cosa.



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un electrolito para una batería de litio-azufre, comprendiendo el electrolito una disolución de al menos una sal de electrolito en al menos dos disolventes apróticos, **caracterizado en que** el primer disolvente aprótico es sulfolano y el segundo disolvente aprótico, es una sulfona, y en donde las concentraciones de los componentes de la disolución se seleccionan de manera que la disolución esté en su concentración eutéctica o en como mucho  $\pm 30\%$  de su concentración eutéctica.
2. Un electrolito como se reivindica en la reivindicación 1, en donde las concentraciones de los componentes de la disolución se seleccionan de manera que la disolución esté en como mucho  $\pm 20\%$  de su concentración eutéctica.
- 10 3. Un electrolito como se reivindica en la reivindicación 1, en donde las concentraciones de los componentes de la disolución se seleccionan de manera que la disolución esté en como mucho  $\pm 10\%$  de su concentración eutéctica.
4. Un electrolito como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el segundo disolvente aprótico es una sulfona que tiene un peso molecular de 94 a 150.
- 15 5. Un electrolito como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde la sal de electrolito es al menos una sal o una mezcla de sales seleccionadas de un grupo que comprende: hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), hexafluoroarseniato de litio ( $\text{LiAsF}_6$ ), perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ ), sulfonilimida trifluorometano de litio ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) y trifluorosulfonato de litio ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ).
6. Un electrolito como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde la concentración de la al menos una sal de electrolito está entre 0,1M y una concentración de saturación.
- 20 7. Un electrolito como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye además como un aditivo uno o más aditivos orgánicos o no orgánicos para contribuir a una formación de fase de interfaz de electrolito sólido (IES) en una superficie de un electrodo negativo y para mejorar un ciclado del electrodo negativo.
8. Un electrolito como se reivindica en la reivindicación 7, en donde dicho aditivo es al menos una sustancia o una mezcla de sustancias seleccionada de un grupo que comprende: S,  $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$ , Br, I y aminas.
- 25 9. Un electrolito como se reivindica en la reivindicación 8 o 9, en donde la cantidad de aditivo está entre 0,2% y 10% de la masa total del electrolito.
10. Una batería de litio-azufre que comprende un electrodo negativo que incluye un material que contiene litio, un electrodo positivo que incluye un material que contiene azufre y un electrolito como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 30 11. Una batería como se reivindica en la reivindicación 10, en donde el electrodo negativo incluye un material electroquímicamente activo negativo seleccionado de una lista que comprende: litio metálico, aleación que contiene litio, litio combinado con azufre no activo, un compuesto que puede intercalar de forma reversible iones de litio (que incluye aunque no está limitado a polvos metálicos, intercalados de metal de litio-carbono y metal de litio-grafito y mezclas de los mismos, y compuestos que pueden experimentar de forma reversible un procedimiento de oxidación-reducción con iones de litio).
- 35 12. Una batería como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en donde el electrodo positivo incluye un material electroquímicamente activo positivo que comprende al menos un material basado en azufre seleccionado de una lista que comprende: azufre elemental, compuestos de  $\text{Li}_2\text{S}_n$  (con  $n \geq 1$ ), compuestos de azufre orgánico y polímeros que contienen azufre.
- 40 13. El uso de un electrolito como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como un electrolito en una batería de litio azufre.

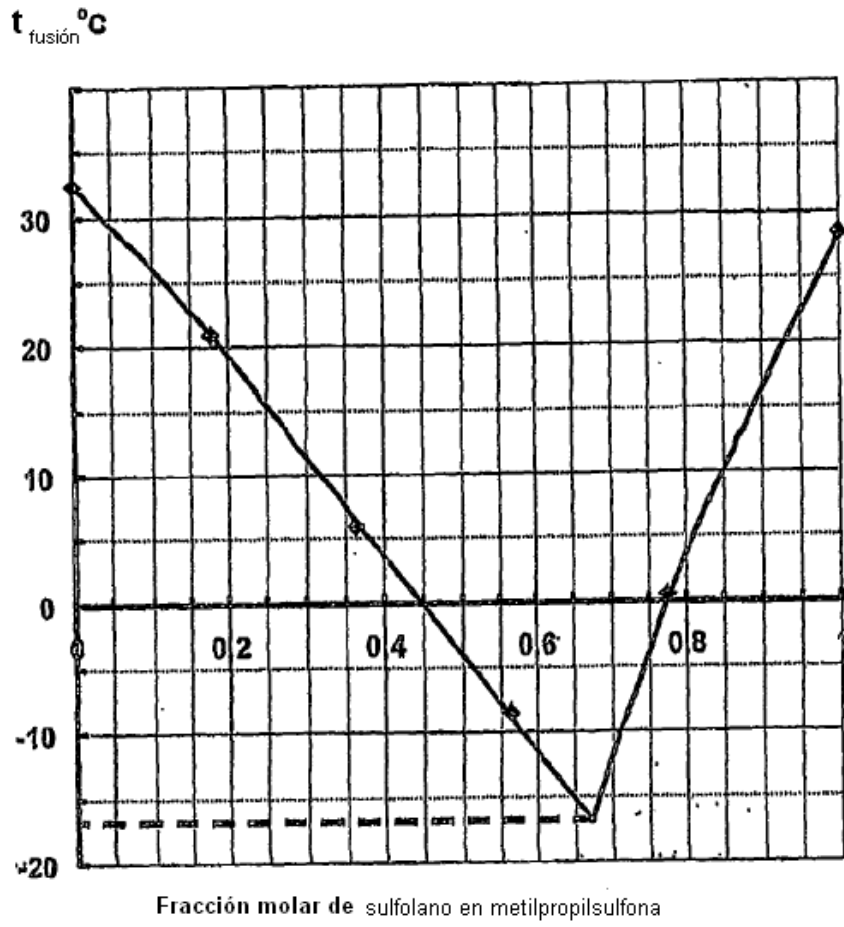


Figura 1