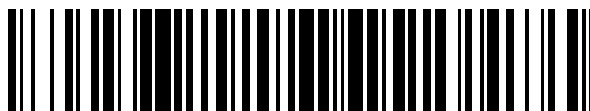


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 770**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2009** **E 09738441 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013** **EP 2297805**

54 Título: **Batería recargable con electrodo negativo de litio**

30 Prioridad:

02.05.2008 GB 0808059

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

25.10.2013

73 Titular/es:

**OXIS ENERGY LIMITED (100.0%)
Culham Innovation Centre D5 Culham Science
Centre Abingdon
Oxfordshire OX14 4RX, GB**

72 Inventor/es:

**KOLOSITSYN, VLADIMIR y
KARASEVA, ELENA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 426 770 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 recargable con electrodo negativo de litio.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a ingeniería de energía electroquímica, en particular se refiere a fuentes químicas de energía eléctrica con electrodos negativos hechos de litio metálico, aleaciones de litio o materiales o compuestos de litio que pueden intercalar iones litio.

Antecedentes de la invención

10 El litio metálico es el material más atractivo para electrodos negativos para fuentes de energía química debido a su alta capacidad específica (3,88 Ah/g). Sin embargo, los electrodos de litio metálico se usan principalmente en baterías primarias (no recargables).

15 La principal desventaja de los electrodos de litio metálico es la tendencia del litio a formar dendritas durante la deposición catódica sobre el ánodo. La formación de dendritas de litio durante la carga de la batería provoca un riesgo de cortocircuitos internos que pueden provocar fuego o explosión. Como resultado, no se producen comercialmente fuentes de energía secundarias y recargables con electrodos de litio metálico. Solo algunas compañías, tales como SANYO y VARTA, fabrican pilas de botón recargables con electrodos negativos hechos de aleaciones de litio (litio-aluminio, litio-indio, etc.).

20 Para prevenir la formación de dendritas durante la deposición catódica de litio (durante la carga) se han propuesto varios métodos: utilización de sistemas especiales de electrolito, la producción de películas duras de electrolitos poliméricos sobre la superficie del electrodo de litio; aditivos especiales de electrodo que poseen ciertas propiedades, por ejemplo aditivos monoméricos que se polimerizan sobre la superficie del electrodo de litio para dar películas de electrolito polimérico muy conductoras.

25 Se sabe de los documentos US 6.248.481 y US 5.882.812 proporcionar una pila de litio-azufre recargable (una pila en la que el electrodo negativo es un metal, y aleación o un material de intercalación, el electrodo positivo es un óxido metálico, sulfuro metálico o un electrodo de organoazufre, y el electrolito es por lo menos un disolvente orgánico en el que son solubles polisulfuros) incluyendo una "especie de ajuste" en la forma de por lo menos uno de azufre elemental, una especie sulfuro y una especie polisulfuro. El propósito de la especie de ajuste es proporcionar protección frente a la sobrecarga, es decir, para prevenir el daño a la pila en el caso de que se lleve a cabo una carga más allá de un límite predeterminado. La base del mecanismo de protección de la sobrecarga radica en el entendimiento de que en la sobrecarga, las especies polisulfuro de estado de oxidación intermedio localizadas en el electrodo positivo se convierten en especies polisulfuro más altamente oxidadas. Estas especies más altamente oxidadas se transportan al electrodo negativo donde se reducen de nuevo a las especies polisulfuro intermedio. Las especies polisulfuro intermedias producidas de este modo se transportan a continuación de nuevo al electrodo positivo donde se oxidan de nuevo al estado más altamente oxidado. Proporcionando este flujo estacionario de especies polisulfuro intermedio en el electrodo positivo se puede mantener el potencial de la pila a un nivel relativamente bajo dictado por la reacción de oxidación de la especie intermedia, ayudando por ello a proteger de la sobrecarga. Este mecanismo de transporte redox puede ser mejorado por la adición de varios agentes de mejora para ajustar el potencial al que ocurre la reacción. Se describe que la especie de mejora está presente en la forma de un aditivo electrolítico, o en la forma de un elemento aleante añadido a un componente metálico primario del electrodo negativo. No hay ninguna sugerencia de incorporar ningún aditivo al electrodo positivo, ni hay ninguna consideración de los problemas de la formación de dendritas de litio durante la carga. Ciertamente, los documentos US 6.248.481 y US 5.882.812 tratan totalmente del problema de la sobrecarga, mientras que la formación de dendritas, que es un problema tratado por realizaciones de la presente invención, ocurre durante la carga normal (es decir, cuando se está cargando inicialmente la pila hasta su potencial de funcionamiento, en lugar de ser sobrecargada a un potencial más alto que su potencial de funcionamiento). En particular, los documentos US 6.248.481 y US 5.882.812 describen sistemas electroquímicos diseñados para reducir el potencial cambiando una reacción electroquímica por otra en la sobrecarga, pero en la que es aún posible que se forme litio dendrítico sobre el electrodo positivo durante la carga normal.

50 El documento US 2006/0194115 describe una pila que tiene un electrodo negativo que comprende un material de intercalación de litio, un electrodo positivo que comprende azufre activo, y un electrolito líquido no acuoso. La superficie del electrodo negativo se modifica y protege con un revestimiento superficial que pasiva las reacciones redox de polisulfuros en el electrodo negativo y permite la intercalación/desintercalación de litio en/desde el electrodo negativo. Es importante apreciar que el electrodo positivo aquí es un electrodo de azufre (es decir, hecho de azufre elemental, sulfuro de litio o polisulfuros de litio) en lugar de un electrodo basado en óxidos u óxidos complejos de metales de transición, sulfuros de metales de transición o mezclas de sulfuros de metal de transición. Además, el electrodo negativo es un electrodo de carbono o grafito, en lugar de un electrodo hecho de litio metálico o una aleación de litio. Como tal, el documento US 2006/0194115 se refiere a un sistema electroquímico diferente al usado en realizaciones de la presente invención, y específicamente a un sistema electroquímico en el que la formación de dendritas de litio no es un problema porque el electrodo negativo no está hecho de litio metálico o una

aleación de litio.

Breve resumen de la descripción

5 Según la presente invención, se proporciona una pila o batería recargable que comprende un electrodo negativo, un separador, un electrodo positivo y un electrolito no acuoso, en la que el electrodo negativo comprende por lo menos uno o más de litio metálico, una aleación de litio o un material (compuesto) capaz de intercalar iones litio; y en la que el electrodo positivo incluye un aditivo de transporte redox para facilitar la disolución del litio dendrítico en el electrolito.

Ventajosamente, el electrolito puede incluir también un aditivo de transporte redox, que puede ser el mismo o diferente del aditivo de transporte redox en el electrodo.

10 Uno de los modos más eficientes de disolver dendritas que se pueden formar durante la precipitación catódica de litio metálico es usar aditivos de transporte redox en electrolitos, pero esto generalmente no resuelve completamente el problema de la formación de dendritas.

Incorporando un aditivo de transporte redox en el electrodo mismo, la formación de dendritas se suprime particularmente bien.

15 Los aditivos de transporte redox son compuestos capaces de oxidarse y reducirse reversiblemente. La oxidación de aditivos de transporte redox tiene que ocurrir en el electrodo positivo durante la carga de la pila o batería, mientras que la reducción tiene que ocurrir en el electrodo negativo durante la reacción con el litio dendrítico finamente disperso.

20 El aditivo de transporte redox preferentemente es o comprende por lo menos uno de azufre elemental o compuestos inorgánicos, orgánicos o poliméricos de o que contienen azufre.

Ventajosamente, el aditivo de transporte redox comprende por lo menos un polisulfuro de litio.

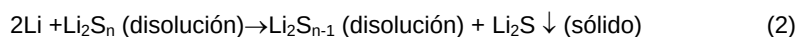
El aditivo de transporte redox actúa para facilitar la disolución del litio dendrítico, y por consiguiente para reducir o prevenir la deposición catódica de litio dendrítico sobre el ánodo durante la carga normal de la pila o batería, en lugar de para proteger de la sobrecarga.

25 Además, el aditivo de transporte redox puede ayudar a facilitar la disolución de litio dendrítico durante la carga, descarga y/o periodos de reposo. En otras palabras, las realizaciones de la invención pueden proporcionar el sorprendente beneficio técnico de reducir o eliminar la formación de dendritas de litio en todo momento, no solo durante partes particulares del ciclo de carga/descarga, e incluso cuando la pila no se está usando (por ejemplo, después de que ha sido fabricada pero antes de que se ha vendido y/o usado).

30 Durante la descarga de baterías o pilas en la que el electrodo positivo contiene azufre o compuestos de azufre orgánicos, inorgánicos o poliméricos electroquímicamente activos, se forman polisulfuros de litio que se disuelven en el electrolito

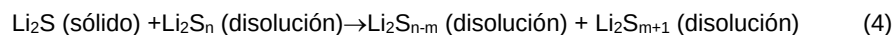
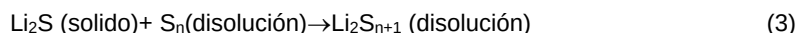


35 Los polisulfuros de litio son oxidantes bastante fuertes y reaccionan activamente con litio metálico. El resultado de la reacción de polisulfuro(s) de litio de cadena larga con litio metálico es la formación de una película de sulfuro de litio sobre la superficie del electrodo de litio y sobre la superficie de cualquier litio dendrítico que esté presente.



40 La presencia de esta película sobre la superficie de las partículas de litio dendrítico previene el crecimiento adicional de litio dendrítico. Al mismo tiempo, la película de sulfuro de litio no previene ninguna reacción electroquímica adicional sobre el electrodo de litio.

El sulfuro de litio es capaz de interaccionar con azufre y polisulfuros de litio de cadena larga para formar polisulfuros bien solubles.



45 Esta interacción da como resultado la disolución de la película de sulfuro de la superficie del litio metálico. El balance de procesos de formación y disolución (eliminación) determina el grosor y propiedades del revestimiento superficial sobre el electrodo de litio metálico en sistemas de electrolito que contienen polisulfuros de litio.

Dado que no hay deposición catódica de litio metálico sobre las superficies de litio dendrítico en sistemas de sulfuro, las reacciones (3) y (4) conducen a la disolución completa o por lo menos sustancialmente incrementada de las

dendritas de litio.

Es importante advertir que este procedimiento de protección de las dendritas funciona no solo durante la carga de la batería (polarización de la pila) sino también durante los periodos de descarga y reposo (en ausencia de polarización).

- 5 El electrodo positivo puede comprender por lo menos un material activo de electrodo, un aditivo conductor y un aglomerante.

El material activo de electrodo puede comprender óxidos u óxidos complejos de metales de transición (incluyendo preferentemente varios metales de valencia variable en la composición), sulfuros de metales de transición o mezclas de sulfuros de metales de transición.

- 10 En una realización actualmente preferida, el material activo de electrodo es o comprende principalmente FeS_2 .

El aglomerante puede ser un polímero escogido del grupo que comprende: poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno), poli(óxido de etileno) alquilado, poli(óxido de etileno) reticulado, poli(éter vinílico), polisiloxanos injertados con poliéter, poli(metacrilato de metilo), poli(fluoruro de vinilideno), copolímero de polihexafluoropropileno y poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilato de etilo), politetrafluoroetileno, poli(cloruro de vinilo), poliacrilonitrilo (PAN), polivinilpiridina, poliestireno, y sus derivados, mezclas o copolímeros.

- 15 Se puede usar como separador materiales orgánicos o inorgánicos dieléctricos porosos, microporosos y fibrosos o sus combinaciones.

El electrolito puede comprender una disolución de una o varias sales de litio en un disolvente dipolar aprótico o una mezcla de disolventes dipolares apróticos.

- 20 Preferentemente, la disolución de electrolito comprende por lo menos un disolvente o varios disolventes seleccionados del grupo que comprende: tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de metilo y propilo, propionato de metilpropilo, propionato de etilpropilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, dimetoxietano, 1,3-dioxolano, diglima (bis(2-metoxietil)-éter), tetraglima, carbonato de etileno, carbonato de propileno, γ -butirolactona, sulfolano y sulfonas.

- 25 Preferentemente, la disolución de electrolito comprende por lo menos una sal o varias sales seleccionadas del grupo que comprende: hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), hexafluoroarseniato de litio (LiAsF_6), perclorato de litio (LiClO_4), trifluorometanosulfonilimida de litio ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) y trifluorosulfonato de litio ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) u otras sales de litio o sales de otro metal alcalino o una de sus mezclas tales como sales de bases de amonio cuaternario, sales de sodio y potasio, halogenuros, bromuros, yoduros de litio, y otros.

- 30 Ventajosamente, una concentración de la sal de litio está en un intervalo de 0,1 M a una concentración de por lo menos 90% de la concentración de saturación de la sal en el disolvente o mezcla disolvente usada a presión atmosférica y en un intervalo de temperatura de -40 a +140°C.

El aditivo de transporte redox se incluye en el electrodo positivo, y se puede proporcionar en forma oxidada en el electrodo positivo, por ejemplo en forma de sulfuro.

- 35 Se debe apreciar que el aditivo de transporte redox, que está incorporado en el electrodo positivo, proporciona una fuente de especies iónicas que, durante la carga de la pila o batería, migran al electrodo negativo y reaccionan allí con especies de litio dendrítico para provocar que estas se disuelvan en el electrolito.

En algunas realizaciones, el aditivo de transporte redox está adicionalmente incluido en el electrolito, y una concentración del aditivo de transporte redox en el electrolito puede ser 0,1-0,5 M calculada en base a los átomos de azufre.

- 40

Cuando el aditivo de transporte redox se proporciona en el electrodo positivo, preferentemente tiene una capacidad electroquímica de 5 a 25% de la capacidad electroquímica del material activo del electrodo positivo en su totalidad.

En realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, el electrodo positivo está basado en un óxido metálico o sulfuro metálico, preferentemente un óxido de metal de transición o sulfuro de metal de transición, que incorpora adicionalmente un aditivo de transporte redox en la forma de por lo menos uno de azufre elemental, compuestos orgánicos o poliméricos de o que contienen azufre.

- 45

En toda la descripción y reivindicaciones de esta memoria descriptiva, las palabras “comprenden” y “contienen” y variaciones de las palabras, por ejemplo “que comprende” y “comprende”, quieren decir “que incluyen pero no están limitadas a”, y no se pretende excluir (y no se excluyen) otros restos, aditivos, componentes, números enteros, o etapas.

- 50

En toda la descripción y reivindicaciones de esta memoria descriptiva, el singular incluye el plural a menos que el contexto requiera lo contrario. 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 lo contrario.

Se debe entender que los rasgos, números enteros, características, compuestos, restos químicos o grupos descritos junto con un aspecto particular, realización o ejemplo de la invención son aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descrito aquí a menos que sea incompatible con ellos.

5 Breve descripción de los dibujos

Para un mejor entendimiento de la presente invención y para mostrar cómo se puede poner en práctica, se deberá hacer referencia ahora por medio de ejemplos a los siguientes dibujos, en los que:

La FIGURA 1(a) es una gráfica que muestra gráficos de carga-descarga durante los ciclos de carga-descarga de una pila de Li-MnO₂ de la técnica anterior funcionando a 30°C y presión atmosférica;

10 La FIGURA 1(b) es una gráfica que muestra el cambio de los gráficos de carga-descarga durante los ciclos de carga-descarga de la pila de Li-MnO₂ de la técnica anterior funcionando a 30°C y presión atmosférica;

La FIGURA 2(a) es una gráfica que muestra gráficos de carga-descarga durante los ciclos de carga-descarga de una pila de Li-(MnO₂+S) de una realización de la presente invención funcionando a 30°C y presión atmosférica;

15 La FIGURA 2(b) es una gráfica que muestra el cambio de los gráficos de carga-descarga durante los ciclos de carga-descarga de la pila de Li-(MnO₂+S) de la realización de la presente invención funcionando a 30°C y presión atmosférica;

La FIGURA 3(a) es una gráfica que muestra gráficos de carga-descarga durante los ciclos de carga-descarga de una pila de Li-MnO₂ con un aditivo de electrolito de polisulfuro funcionando a 80°C y presión atmosférica; y

20 La FIGURA 3(b) es una gráfica que muestra el cambio de los gráficos de carga-descarga durante los ciclo de la pila de Li-MnO₂ con aditivo de electrolito de polisulfuro funcionando a 80°C y presión atmosférica;

Descripción detallada

Ejemplo 1 (Comparativo)

25 Se preparó un electrodo positivo hecho de hasta 70% de MnO₂ (disponible de Sigma-Aldrich, UK), 10% de negro de carbono conductor eléctrico (Ketjenblack EC-600JD), disponible de Akzo Nobel Polymer Chemicals BV, Netherlands) y 20% de poli(óxido de etileno) (PEO, peso molecular 4.000.000, disponible de Sigma Aldrich, UK) según el siguiente procedimiento.

30 Se molió una mezcla de componentes secos en un molino de alta velocidad (Microtron MB550) durante 15 a 20 minutos. Se añadió acetonitrilo a la mezcla como disolvente para el aglomerante. La suspensión resultante se mezcló a continuación durante 15 a 20 horas en un agitador de laboratorio DLH. El contenido de sólidos de la suspensión era del 5%. La suspensión producida de este modo se depositó por medio de un aplicador de película automático (Elcometer SPRL) en un lado de una lámina de aluminio de 18 µm de grosor con un revestimiento de carbono conductor eléctrico (Producto No. 60303 disponible de Rexam Graphics, South Hadley, Mass.) como colector de corriente.

35 El revestimiento de carbono se secó en condiciones normales durante 20 horas. Después de secar, el electrodo se prensó a una presión de 500-1000 kg/cm². La capa de cátodo seco resultante tenía un grosor después de secar de 28 µm y después de prensar de 21 µm, y contenía 3,07 mg/cm² de MnO₂.

40 El electrodo positivo se usó en una pequeña pila que produce corriente eléctrica con un área superficial de electrodo de alrededor de 5 cm². El electrodo positivo se secó a vacío a 50°C durante 5 horas antes de ser instalado en la pila. Se usó como separador poroso Celgard 3501 (una marca comercial de Tonen Chemical Corporation, Tokyo, Japan, y también disponible de Mobil Chemical Company, Films Division, Pittsford, N.Y.)

Se depositó sobre el separador un electrolito que comprende una disolución de trifluorometanosulfonato de litio (disponible de 3M Corporation, St. Paul, Minn.) en sulfolano (99,8%, estándar para GC disponible de Sigma-Aldrich, UK) en una cantidad de 1 µl/cm². Se usó una lámina de litio como electrodo negativo.

45 La pila se mantuvo en condiciones normales durante 24 horas. A continuación, la pila se sometió a ciclos de carga-descarga. Se efectuó la carga y descarga con una densidad de corriente de 0,1 mA/cm² terminando la descarga a 2,2 V y terminando la carga a 3,3 V. Los gráficos de carga-descarga se muestran en las Figuras 1 y 2.

Después del final de los ciclos de carga-descarga se desarmó la pila y se estudió minuciosamente la superficie del electrodo de litio. Se encontró que la superficie del electrodo de litio estaba revestida con una capa delgada de compuesto gris en forma de polvo. Este hecho indica la formación de dendritas de litio durante el ciclo.

Ejemplo 2

Se preparó un electrodo positivo hecho de hasta 60% de MnO_2 (disponible de Sigma-Aldrich, UK), 10% de negro de carbono conductor eléctrico (Ketjenblack EC-600JD), disponible de Akzo Nobel Polymer Chemicals BV, Netherlands), 20% de poli(óxido de etileno) (PEO, peso molecular 4.000.000, disponible de Sigma Aldrich, UK) como aglomerante y 10% de azufre sublimado al 99,5% (Fisher Scientific, UK) según el siguiente procedimiento.

- 5 Se molió una mezcla de componentes secos en un molino de alta velocidad (Microtron MB550) durante 15 a 20 minutos. Se añadió acetonitrilo a la mezcla a continuación como disolvente para el aglomerante. La suspensión resultante se mezcló a continuación durante 15 a 20 horas en un agitador de laboratorio DLH. El contenido de sólidos de la suspensión era del 5%. La suspensión producida de este modo se depositó por medio de un aplicador de película automático (Elcometer SPRL) en un lado de una lámina de aluminio de 18 μm de grosor con un
- 10 revestimiento de carbono conductor eléctrico (Producto No. 60303 disponible de Rexam Graphics, South Hadley, Mass.) como colector de corriente.

El revestimiento de carbono se secó en condiciones normales durante 20 horas. Después de secar, el electrodo se prensó a una presión de 500-1000 kg/cm^2 . La capa de cátodo seco resultante tenía un grosor de 23 μm después de prensar y contenía 2,96 mg/cm^2 de MnO_2 y 0,59 mg/cm^2 de S.

- 15 El electrodo positivo se preparó de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1 con un área superficial de electrodo de alrededor de 5 cm^2 . El electrodo positivo se secó a vacío a 50°C durante 5 horas antes de ser instalado en la pila. Se usó como separador poroso Celgard 3501 (una marca comercial de Tonen Chemical Corporation, Tokyo, Japan, y también disponible de Mobil Chemical Company, Films Division, Pittsford, N.Y.)

- 20 Se depositó sobre el separador un electrolito que comprende una disolución de trifluorometanosulfonato de litio (disponible de 3M Corporation, St. Paul, Minn.) en sulfolano (99,8%, estándar para GC disponible de Sigma-Aldrich, UK) en una cantidad de 1 $\mu\text{l/cm}^2$.

Se usó una lámina de litio como electrodo negativo.

- La pila se mantuvo en condiciones normales durante 24 horas. A continuación, la pila se sometió a ciclos de carga-descarga. Se efectuó la carga y descarga con una densidad de corriente de 0,1 mA/cm^2 terminando la descarga a 2,2 V y terminando la carga a 3,3 V. Los gráficos de carga-descarga se muestran en las Figuras 3 y 4.
- 25

Después del final de los ciclos de carga-descarga se desarmó la pila y se estudió minuciosamente la superficie del electrodo de litio. Se encontró que la superficie del electrodo de litio era mate y ligeramente amarillenta. No se encontraron depósitos de tipo de polvo sobre la superficie del electrodo de litio. Este hecho indica la ausencia de dendritas de litio.

- 30 Ejemplo 3 (comparativo)

Se preparó un electrodo positivo hecho de hasta 80% de MnO_2 (disponible de Sigma-Aldrich, UK), 10% de negro de carbono conductor eléctrico (Ketjenblack EC-600JD), disponible de Akzo Nobel Polymer Chemicals BV, Netherlands), 1% de grafito (Printex XE2, Degussa GB FP) y 20% de PTFE (Teflón®) según el siguiente procedimiento.

- 35 Se molió una mezcla de componentes secos (MnO_2 , negro de carbono y grafito) en un molino de alta velocidad (Microtron MB550) durante 15 a 20 minutos. Se añadió una suspensión de PTFE en agua mezclada con alcohol isobutílico a la mezcla de componentes secos manteniéndola completamente mezclada. La masa obtenida se calandró en forma de varias hojas homogéneas que tienen un grosor de 200 μm , con las que se produjo un electrodo positivo de área superficial de 5 cm^2 .

- 40 El electrodo positivo se secó en condiciones normales durante 20 horas.

El electrodo positivo se usó en una pequeña pila que produce corriente eléctrica con un área superficial de electrodo de alrededor de 5 cm^2 . El electrodo positivo se secó a vacío a 50°C durante 5 horas antes de ser instalado en la pila. Se usó como separador poroso Celgard 3501 (una marca comercial de Tonen Chemical Corporation, Tokyo, Japan, y también disponible de Mobil Chemical Company, Films Division, Pittsford, N.Y.).

- 45 Se depositó un electrolito que comprende una disolución de Li_2S_8 0,1 M en LiClO_4 en sulfolano (99,8%, estándar para GC disponible de Sigma-Aldrich, UK) sobre el electrodo positivo y separador.

Se usó una lámina de litio como electrodo negativo.

- La pila se mantuvo en condiciones normales durante 24 horas. A continuación, la pila se sometió a ciclos de carga-descarga. Se efectuó la carga y descarga a 80°C. La densidad de corriente de carga era de 0,25 mA/cm^2 ; la densidad de corriente de descarga era de 0,5 mA/cm^2 con un límite de carga a 3,3-3,5 V y terminando la descarga a 2,0 V. Los gráficos de carga-descarga se muestran en la Figura 3.
- 50

Este ejemplo muestra que se puede introducir azufre en el sistema electroquímico en la forma de una disolución de polisulfuro de litio (Li_2S_8) en el electrolito. Incluso en esta forma, el azufre tiene un efecto positivo sobre los ciclos de carga-descarga de pilas de LiMnO_2 incluso a temperaturas elevadas (80°C).

REIVINDICACIONES

1. Una pila o batería recargable que comprende un electrodo negativo, un separador, un electrodo positivo y electrolito no acuoso, en la que el electrodo negativo comprende por lo menos uno o más de litio metálico, una aleación de litio o un material (compuesto) capaz de intercalar iones litio; y en la que el electrodo positivo comprende por lo menos un material activo de electrodo, un aditivo conductor y un aglomerante; caracterizada porque el material activo de electrodo comprende óxidos u óxidos complejos de metales de transición (que incluyen preferentemente varios metales de valencia variable en la composición), sulfuros de metales de transición o mezclas de sulfuros de metal de transición, y en la que el electrodo positivo incluye un aditivo de transporte redox para facilitar la disolución del litio dendrítico en el electrolito, siendo o comprendiendo el aditivo de transporte redox por lo menos uno de azufre elemental o compuestos inorgánicos, orgánicos o poliméricos de o que contienen azufre, que durante la descarga de la pila, forman polisulfuros de litio que se disuelven en el electrolito.
2. Una pila o batería según la reivindicación 1, en la que el electrolito adicionalmente incluye un aditivo de transporte redox, que puede ser el mismo o diferente del aditivo de transporte redox en el electrodo.
3. Una pila o batería según cualquier reivindicación precedente, en la que el aditivo de transporte redox es azufre elemental.
4. Una pila o batería según cualquier reivindicación precedente, en la que el material activo de electrodo es o comprende principalmente FeS_2 .
5. Una pila o batería según cualquier reivindicación precedente, en la que el aglomerante es un polímero escogido del grupo que consiste en poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno), poli(óxido de etileno) alquilado, poli(óxido de etileno) reticulado, poli(éter vinílico), polisiloxanos injertados con poliéter, poli(metacrilato de metilo), poli(fluoruro de vinilideno), copolímero de polihexafluoropropileno y poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilato de etilo), politetrafluoroetileno, poli(cloruro de vinilo), poliacrilonitrilo (PAN), polivinilpiridina, poliestireno, y sus derivados, mezclas o copolímeros.
6. Una pila o batería según cualquier reivindicación precedente, en la que se usa como separador materiales orgánicos o inorgánicos dieléctricos porosos, microporosos o fibrosos o sus combinaciones.
7. Una pila o batería según cualquier reivindicación precedente, en la que el electrolito comprende una disolución de una o varias sales de litio en un disolvente dipolar aprótico o una mezcla de disolventes dipolares apróticos.
8. Una pila o batería según la reivindicación 7, en la que la disolución de electrolito comprende por lo menos un disolvente o varios disolventes seleccionados del grupo que comprende: tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de metilo y propilo, propionato de metilpropilo, propionato de etilpropilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, dimetoxietano, 1,3-dioxolano, diglima (bis(2-metoxietil)-éter), tetraglima, carbonato de etileno, carbonato de propileno, γ -butirolactona, sulfolano y sulfonas.
9. Una pila o batería según la reivindicación 7 u 8, en la que la disolución de electrolito comprende por lo menos una sal o varias sales seleccionadas del grupo que comprende hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), hexafluoroarseniato de litio (LiAsF_6), perclorato de litio (LiClO_4), trifluorometanosulfonilimida de litio ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) y trifluorosulfonato de litio ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) u otras sales de litio o sales de otro metal alcalino o una de sus mezclas tales como sales de bases de amonio cuaternario, sales de sodio y potasio, halogenuros, bromuros, yoduros de litio, y otros.
10. Una pila o batería según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en la que una concentración de la sal de litio está en un intervalo de 0,1 M a una concentración de por lo menos el 90% de la concentración de saturación de la sal en el disolvente o mezcla disolvente usada.
11. Una pila o batería según la reivindicación 2, o una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10 que dependen de la reivindicación 2, en la que una concentración del aditivo de transporte redox en el electrolito es 0,1-0,5 M calculada en base a los átomos de azufre.
12. Una pila o batería según cualquier reivindicación precedente, en la que el aditivo de transporte redox se proporciona en forma oxidada en el electrodo positivo.
13. Una pila o batería según cualquier reivindicación precedente, en la que la capacidad electroquímica del aditivo de transporte contenido en el electrolito es de 5 a 25% de la capacidad electroquímica del material activo del electrodo positivo en su totalidad.

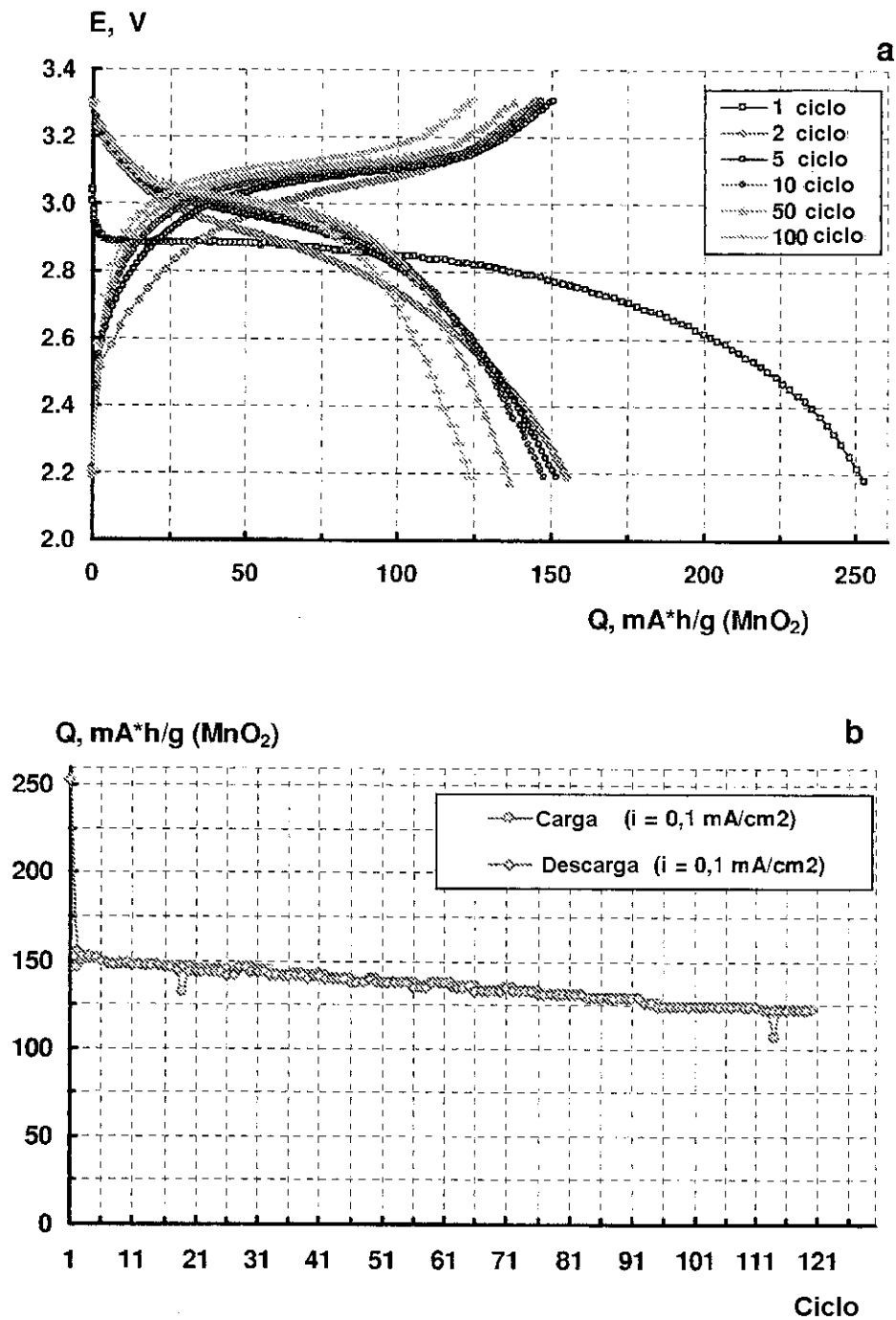


Figura 1(a) y 1(b). Ejemplo 1 (Comparativo)

Curvas de carga-descarga (a) y el cambio de la capacidad de carga-descarga durante los ciclos de carga-descarga de pilas de Li-MnO_2 (b).

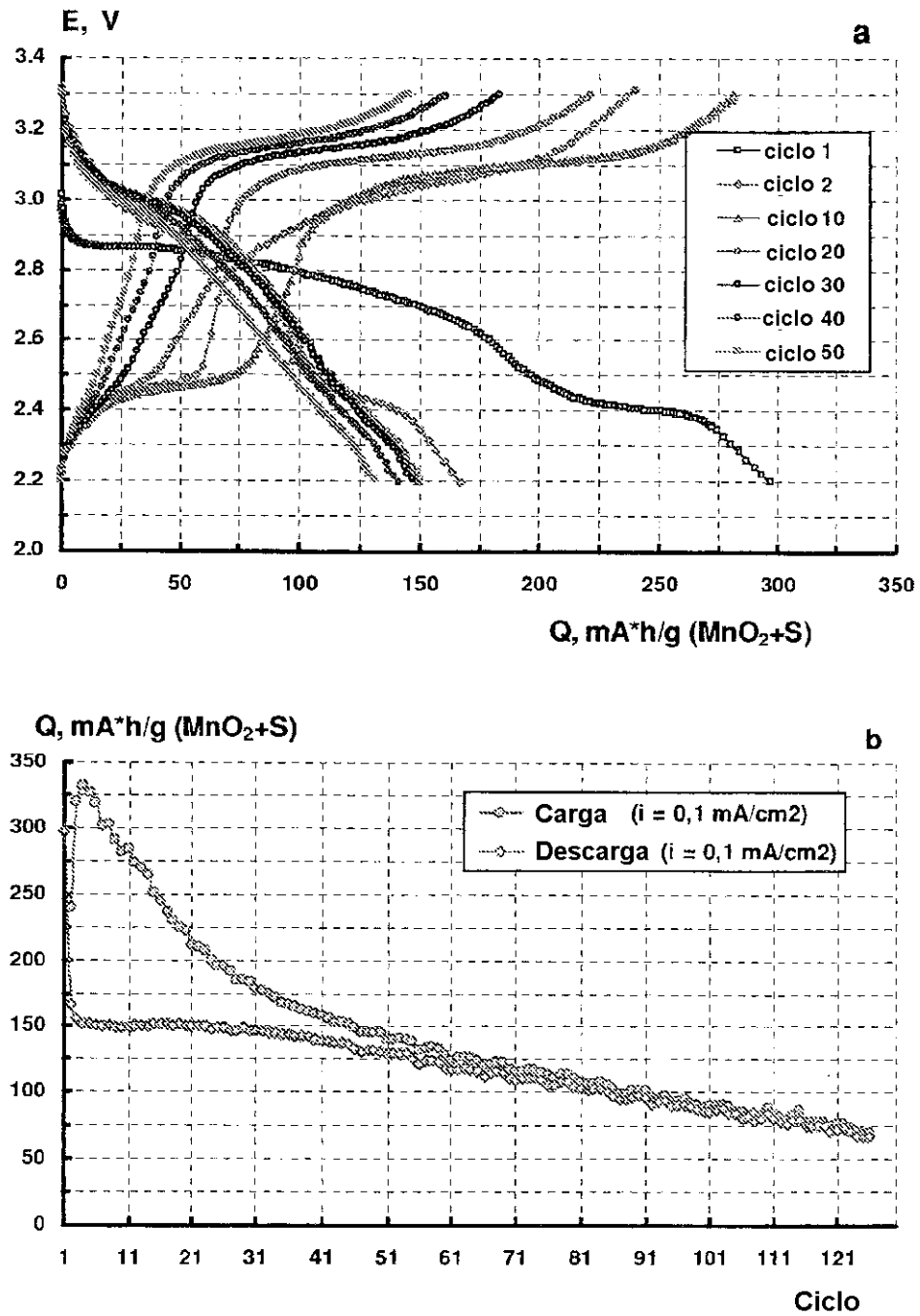


Figura 2(a) y 2(b). Ejemplo 2
Curvas de carga-descarga (a) y el cambio de la capacidad de carga-descarga durante los ciclos de carga-descarga de pilas de $\text{Li}-(\text{MnO}_2+\text{S})$ (b)

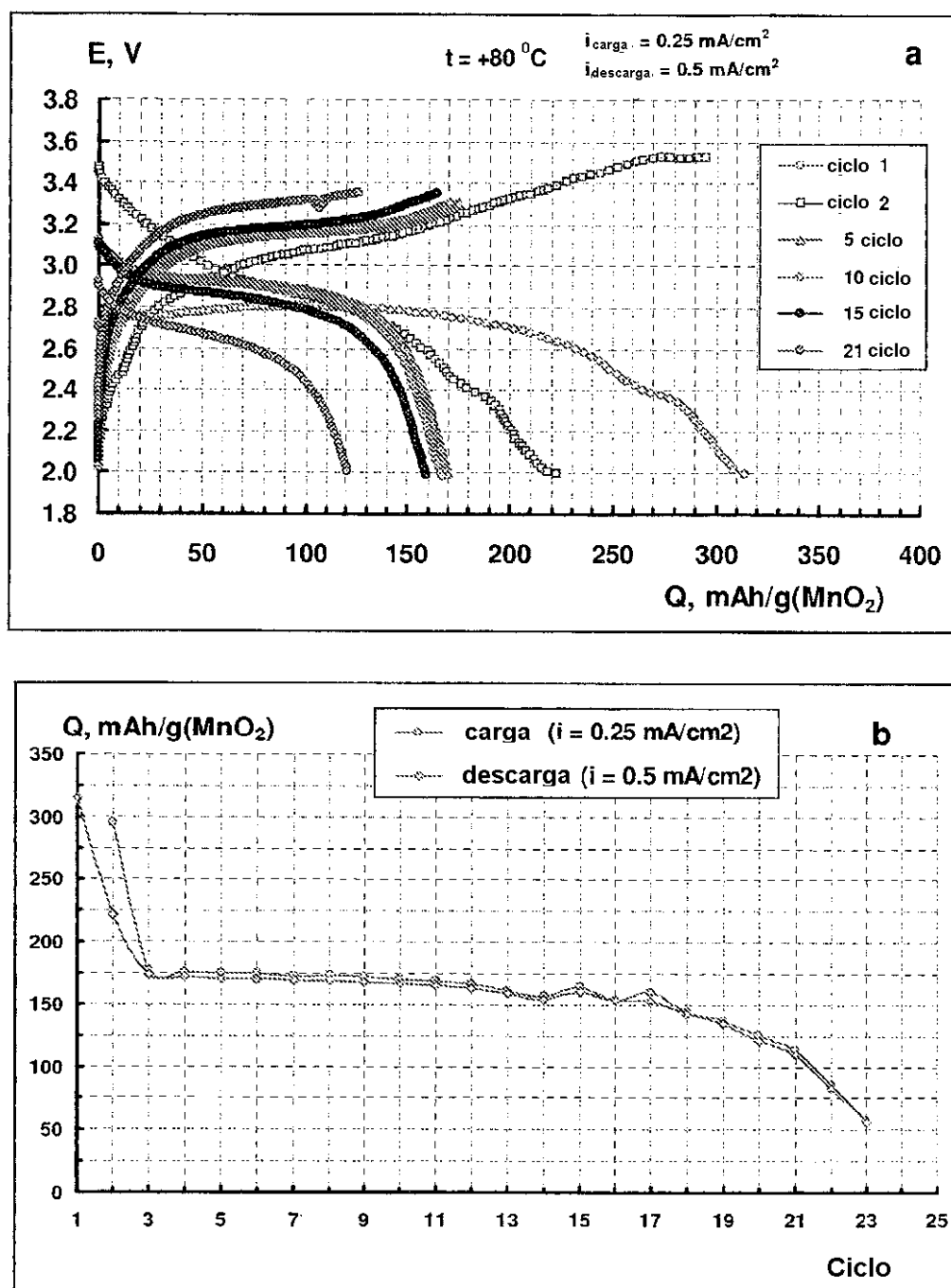


Figura 3(a) y 3(b). Ejemplo 3. El gráfico carga-descarga (a) y la capacidad de carga-descarga durante los ciclos de carga-descarga de la pila de LiMnO_2 (b) a 80°C (Comparativo).