

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 892**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0563	(2010.01) H01M 4/583	(2010.01)
H01M 10/0525	(2010.01) H01M 4/02	(2006.01)
H01M 10/054	(2010.01) H01M 4/58	(2010.01)
H01M 4/587	(2010.01)	
H01M 4/136	(2010.01)	
H01M 4/1397	(2010.01)	
H01M 4/04	(2006.01)	
H01M 4/36	(2006.01)	
H01M 4/62	(2006.01)	
H01M 4/80	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2011 E 11703396 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015 EP 2534725**

54 Título: **Célula electroquímica recargable**

30 Prioridad:

12.02.2010 EP 10001458

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

29.05.2015

73 Titular/es:

**ALEVO RESEARCH AG (100.0%)
Alpenstrasse 15
6304 Zug, CH**

72 Inventor/es:

**HAMBITZER, GÜNTHER;
HEITBAUM, JOACHIM;
DAMBACH, CLAUS;
KAMPA, MARTIN;
PSZOLLA, CHRISTIAN y
RIPP, CHRISTIANE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 536 892 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

Célula electroquímica recargable

5 La invención se refiere a una célula electroquímica recargable con un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito que contiene dióxido de azufre (SO₂) y una sal conductora del metal activo de la célula.

10 El transporte de carga necesario para la carga y descarga de la célula se basa en la movilidad de los iones de una sal conductora en el electrolito que puede ser en particular líquido o en forma de gel. En electrolitos que contienen SO₂ (a continuación "electrolitos de SO₂") contribuye el SO₂ a la movilidad de los iones de la sal conductora, que provoca este transporte de carga. En este sentido, SO₂ representa un disolvente para la sal conductora. El electrolito puede contener además del SO₂ otro disolvente que contribuya a la movilidad de los iones de la sal conductora. Éstos pueden ser disolventes inorgánicos (por ejemplo cloruro de sulfurilo, cloruro de tionilo), disolventes orgánicos y líquidos iónicos (*ionic liquids*), que pueden usarse individualmente o en mezcla. Preferentemente se usa en la invención una solución de electrolito que no sólo contenga SO₂ como aditivo en baja concentración, sino que con la misma se garantice la movilidad de los iones de la sal conductora predominantemente, de manera especialmente preferente esencialmente de manera completa mediante el SO₂.

20 Se conoce ya desde hace tiempo que los electrolitos de SO₂ tienen ventajas esenciales (véase "The Handbook of Batteries" de David Linden, 1994, Mc Graw Hill). Entre estas ventajas figura una conductividad más alta en un factor de 5 a 10 en comparación con los electrolitos orgánicos de células de batería de iones litio habituales. Esto permite altas corrientes de carga y descarga y como consecuencia de ello una alta densidad de potencia. También con respecto a la capacidad de la célula es ventajosa una alta conductividad de electrolito, ya que ésta permite el uso de electrodos proporcionalmente más gruesos con una alta capacidad de almacenamiento para el metal activo de la célula.

25 Los distintos tipos de células con electrolito de SO₂ se diferencian entre otras cosas con respecto al metal activo, con respecto a la sal conductora y con respecto a los materiales usados para los electrodos positivos y negativos. En particular, la presente invención se refiere a células de batería con las siguientes características:

30 a) el metal activo es preferentemente un metal alcalino, en particular litio o sodio. En este caso, la sal conductora es preferentemente un tetrahaloaluminato, en particular un tetracloroaluminato del metal alcalino, por ejemplo LiAlCl₄. En cualquier caso, o sea independientemente del anión de la sal conductora, el electrolito contiene preferentemente al menos un mol de la sal conductora por 22 mol de SO₂. La proporción de número de moles máxima preferente es de 1 mol de sal conductora por 0,5 mol de SO₂. Los metales activos preferentes en el contexto de la invención son además de los metales alcalinos también los metales alcalinotérreos y los metales del segundo grupo secundario del sistema periódico, en particular calcio y cinc. Como sales conductoras son adecuadas en particular sus haluros, oxalatos, boratos, fosfatos, arsenatos y galatos.

40 b) El electrodo positivo contiene (para el almacenamiento del metal activo) preferentemente un óxido metálico o un fosfato metálico, en particular en forma de un compuesto de intercalación. El metal del óxido o fosfato es preferentemente un metal de transición de los números atómicos 22 a 28, en particular cobalto, manganeso, níquel o hierro. Tienen importancia práctica en particular también óxidos o fosfatos binarios o ternarios que contienen dos o tres metales de transición distintos en la estructura de red, tal como por ejemplo óxido de litio-níquel-cobalto. La invención puede usarse sin embargo también en relación con otros electrodos positivos, por ejemplo a base de un haluro metálico, tal como por ejemplo CuCl₂.

50 c) El electrodo negativo está configurado preferentemente como electrodo de inserción. Este término designa generalmente electrodos que contienen el metal activo en su interior de manera que éste está preparado para el intercambio con el electrolito durante la carga y descarga de la célula. Son especialmente importantes generalmente y también para la presente invención los electrodos negativos que contienen grafito, absorbiéndose metal activo en el interior del grafito durante la carga de la célula (células de iones litio). Durante la carga normal de la célula no se produce a este respecto una deposición del metal activo sobre la superficie de electrodos. Sin embargo, la invención se refiere también a células en las que el metal activo se deposita metálicamente en el electrodo negativo (células de metal litio). A este respecto, el electrodo negativo contiene de manera especialmente preferente una capa de depósito porosa, en cuyos poros se absorbe la masa activa durante la carga. Un electrodo de este tipo se designa igualmente como electrodo de inserción (en el sentido más amplio). Para la preparación de una capa de depósito de este tipo puede usarse por ejemplo un tejido de vidrio que tenga preferentemente un diámetro de poro de al menos 6 µm.

60 d) La separación eléctrica necesaria del electrodo positivo y del electrodo negativo puede realizarse o bien por medio de un separador o por medio de un aislador. Un separador es una estructura que impide el paso de litio metálico depositado en el electrodo negativo hacia la superficie del electrodo positivo. Para células con electrolito de SO₂ son adecuados en particular materiales cerámicos con un diámetro de poro de como máximo 1 µm y materiales poliméricos inertes, o también mezclas de los dos materiales. Básicamente pueden usarse también separadores de polietileno (PE), polipropileno (PP) o etilentetrafluoretileno (ETFE). Para evitar reacciones

indeseadas, los aparatos de carga previstos para células de este tipo deberían estar configurados sin embargo de modo que se evitara una sobrecarga. Como aislador se designa en este contexto una estructura que produce una separación eléctrica del electrodo positivo y negativo, sin embargo no está configurada de modo que se impida el paso de litio metálico hacia la superficie del electrodo positivo. En el documento WO 2005/031908 se describe que los cortocircuitos locales producidos a este respecto no deben ser perjudiciales, sino que incluso pueden tener acciones positivas. El aislador sirve preferentemente al mismo tiempo como capa de deposición.

En cuanto a información más detallada con respecto a células de batería con electrolitos de SO₂ puede remitirse por ejemplo a los siguientes documentos:

- (1) patente estadounidense 5.213.914
- (2) documento WO 00/79631 y patente estadounidense 6.730.441
- (3) documentos WO 2005/031908 y US 2007/0065714
- (4) documentos WO 2008/058685 y US 2010/0062341
- (5) documento WO 2009/077140

La invención se basa en el objetivo de poner a disposición células de batería con un electrolito de SO₂, que se caracterizan por propiedades mejoradas, en particular con respecto al funcionamiento a largo plazo con una pluralidad de ciclos de carga y descarga.

El objetivo se consigue mediante una célula de batería electroquímica recargable con una carcasa, un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito que contiene dióxido de azufre y una sal conductora del metal activo de la célula, que está caracterizado por que la cantidad total de óxidos contenidos en la célula que pueden reaccionar con dióxido de azufre con reducción del dióxido de azufre asciende como máximo a 10 mmol por cada Ah de capacidad teórica de la célula.

En el contexto de la invención se determinó que determinadas impurezas que contienen oxígeno pueden perjudicar esencialmente el funcionamiento a largo plazo de células de batería con un electrolito que contiene SO₂. Éstas son compuestos que contienen oxígeno que pueden reaccionar con dióxido de azufre con reducción del dióxido de azufre, es decir en condiciones que pueden aparecer en el funcionamiento práctico de la célula de batería, que son idóneas para una reacción de este tipo. Para tales compuestos que contienen oxígeno se usa a continuación sin limitación de la generalidad la designación abreviada "óxidos perturbadores". Las reacciones en cuestión están con frecuencia fuertemente impedidas cinéticamente, de modo que éstas transcurren sólo durante un tiempo más largo. No obstante, éstas perturban el funcionamiento de la batería considerando el hecho de que las baterías deban seguir siendo capaces de funcionar durante largo tiempo (varios años).

Esta observación se aplica tanto para las células de iones litio como para células de metal litio. En el contexto de la invención se estableció que la producción de litio metálico no modifica las reacciones de los óxidos perturbadores. Esto puede aplicarse independientemente de si se producen cortocircuitos locales (aislador) o de si se garantiza una separación del metal activo del electrodo positivo (separador). En ambos casos también una baja cantidad de óxidos perturbadores reduce mucho la capacidad de la célula.

Es especialmente sorprendente que ya concentraciones muy pequeñas de óxidos perturbadores puedan perturbar de manera masiva el funcionamiento a largo plazo de la célula. Por ejemplo, una célula probada en el contexto de la invención en el formato SubC tiene una capacidad de descarga teórica de 2,3 Ah. El funcionamiento de una célula de este tipo puede verse alterado ya mediante la presencia de aproximadamente 5 a 10 mmol de óxido perturbador de modo que su capacidad se reduce hasta cero en el transcurso del uso a largo plazo durante muchos ciclos de carga y descarga.

La capacidad teórica de la célula se determina mediante sus electrodos, entendiéndose en el contexto de la invención como capacidad teórica de la célula la capacidad teórica del electrodo positivo. Ésta es la cantidad de carga del metal activo máxima teóricamente almacenada en el electrodo, es decir la cantidad de carga eléctrica que corresponde a la cantidad máxima del metal activo que contiene computacionalmente el electrodo positivo basándose en consideraciones estequiométricas. Este valor es siempre más alto que la capacidad máxima que puede conseguirse en realidad del electrodo (y con ello de la célula), ya que la cantidad de carga que puede almacenarse de manera teórica nunca puede extraerse completamente de éste en la práctica.

Cuando el contenido en óxidos perturbadores en la célula se encuentra por debajo de los valores límites determinados en el contexto de la invención, se mejora debido a ello esencialmente su funcionamiento a largo plazo. En particular sigue siendo esencialmente estable la capacidad eléctrica durante muchos ciclos de carga y descarga, consiguiéndose también una mejora esencial de la resistencia a la sobrecarga, es decir el funcionamiento de la célula no se destruye también por sobrecargas.

Tal como se expuso anteriormente, la invención se refiere preferentemente a células con un electrolito, cuyo contenido en SO₂ sea alto de modo que la movilidad de los iones de la sal conductora se base predominantemente o incluso de manera esencialmente completa en la presencia del SO₂. La cantidad mínima de SO₂ por cada Ah de

capacidad teórica de la célula es preferentemente 1 mmol, prefiriéndose especialmente respectivamente con respecto a la capacidad teórica de la célula, una cantidad mínima de 5 mmol y prefiriéndose aún más una cantidad mínima de 10 mmol.

- 5 En conocimiento de la invención puede aclararse su acción mediante una pluralidad de reacciones, en las que participan por regla general varios elementos de la célula (electrodos, electrolito). Esto se explica a continuación por medio de una célula electroquímica con un electrodo negativo a base de carbono y un electrodo positivo a base de un óxido metálico.

10 a) Reacciones de óxidos perturbadores durante la carga y descarga

Durante la carga y descarga normal de la célula (sin sobrecarga) según el estado de conocimiento actual de la invención, las reacciones explicadas a continuación de óxidos perturbadores conducen a una reducción del dióxido de azufre y finalmente a pérdidas de capacidad.

15

a1) Reacción directa mediante óxidos perturbadores en el material activo del electrodo negativo

Una impureza que contiene oxígeno típica en el material activo de un electrodo de carbono negativo es C₆O. Éste reacciona con el LiC₆ del electrodo y el SO₂ del electrolito con consumo de seis electrones (e⁻) de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:

20



Los productos de reacción son carbono (C₆), tiosulfato de litio (Li₂S₂O₃) y óxido de litio (Li₂O).

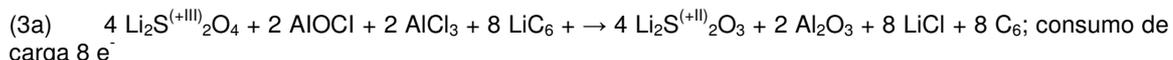
25

Mediante los números romanos en superíndice entre paréntesis se designa el número de oxidación del azufre en el respectivo compuesto. Durante la reacción se reduce el número de oxidación en 2. El dióxido de azufre se reduce por tanto en la formación del tiosulfato de litio.

30 a2) Reacción indirecta mediante óxido perturbador en el material activo del electrodo negativo

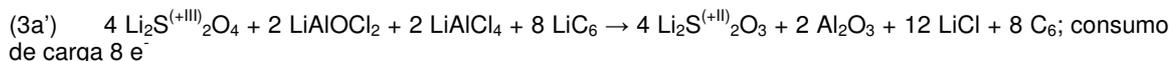
La presencia del óxido perturbador C₆O conduce indirectamente a la siguiente serie de reacción adicional que va acompañada de una reducción del dióxido de azufre, finalmente con formación de tiosulfato de litio:

35



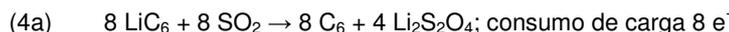
- 40 De acuerdo con (2) reacciona el óxido de litio que resulta de la ecuación de reacción (1) con el ácido de Lewis cloruro de aluminio (AlCl₃), que está contenido en el electrolito por regla general mediante autodisociación de la sal conductora, para dar oxicluro de aluminio (AlOCl) y cloruro de litio (LiCl). Sin embargo también la forma neutra de la sal conductora (LiAlCl₄) puede conducir a la solución del Li₂O y reacción posterior con Li₂S₂O₄:

45



- 50 En la reacción posterior (3a) ha de considerarse que en células de este tipo se encuentra una capa de cubierta (por regla general ventajosa para el funcionamiento de la célula y por tanto deseable) de ditionito de litio, que se forma de acuerdo con

55



con consumo de ocho electrones del LiC₆ del electrodo y del SO₂ del electrolito y está compuesta de ditionito de litio (Li₂S₂O₄). Este compuesto de la capa de cubierta reacciona de acuerdo con (3a) posteriormente, reduciéndose de nuevo el SO₂ del ditionito de litio con formación de tiosulfato de litio (el índice de oxidación del azufre se reduce de +III a +II).

60

En total, la presencia de una molécula de C₆O conduce a un consumo de 10 moléculas de SO₂ y 22 e⁻ (formándose 5 moléculas de Li₂S₂O₃). De manera equivalente esto significa que por cada mmol de C₆O se consumen 594 mAh de carga irreversiblemente.

- 65 En las consideraciones citadas anteriormente ha de tenerse en cuenta adicionalmente la solubilidad de los productos de reacción que resultan de la reacción (1) tiosulfato de litio (Li₂S₂O₃) y óxido de litio (Li₂O). Si no se disuelve el Li₂O,

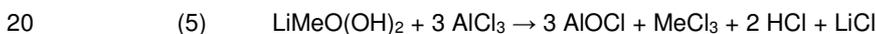
no puede tener lugar la reacción (2) y con ello no tienen lugar tampoco las siguientes reacciones (3a) y (4a). El consumo de carga se reduce consecuentemente hasta $6e^-$ a partir de la reacción (1). De manera equivalente se consumen a este respecto por mmol de C_6O 162 mAh de carga irreversiblemente.

- 5 Si se disuelve el Li_2O , sin embargo no el $Li_2S_2O_3$, entonces no tiene lugar la reacción (4a). En este caso se reduce el consumo de carga hasta $14e^-$. Esto significa que por mmol de C_6O se consumen 378 mAh de carga irreversiblemente.

10 Dependiendo de la solubilidad de los componentes mencionados (que entre otras cosas depende de la temperatura y de la concentración de SO_2) se encuentra la pérdida de capacidad que se origina mediante óxidos perturbadores en el material activo del electrodo negativo por tanto entre 162 y 564 mAh.

a3) Reacciones mediante óxidos perturbadores en el material activo del electrodo positivo

- 15 Una impureza que contiene oxígeno típica en el material activo del electrodo positivo es un hidróxido que se forma en su superficie, en el caso de un electrodo de óxido de metal de litio de fórmula general $LiMeO_2$, por ejemplo $LiMeO(OH)_2$. Éste reacciona con $AlCl_3$ presente en el electrolito de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción para dar oxiclورو de aluminio, un cloruro del metal Me, HCl y LiCl:



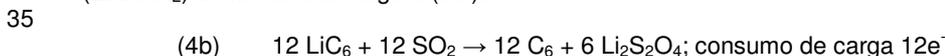
El hidróxido puede reaccionar también con la forma neutra de la sal conductora de acuerdo con:



El oxiclورو de aluminio formado a este respecto reacciona con la capa de cubierta de ditionito de litio de acuerdo con las siguientes ecuaciones (3b) y (4b) posteriormente, diferenciándose éstas únicamente con respecto a los números de mol de la ecuación (3a) y (4a) y debido a ello no han de explicarse otra vez:



Lógicamente es posible también en este caso el modo de reacción a través del oxiclورو de aluminio y litio ($LiAlOCl_2$) de manera análoga a (3a').

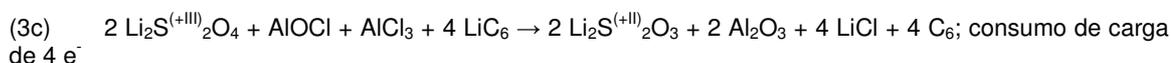


En total, la presencia de una molécula de $LiMeO(OH)_2$ conduce al consumo de 12 moléculas de SO_2 y $24 e^-$, formándose (con 3 moléculas de $AlOCl$ como producto intermedio) 6 moléculas de $Li_2S_2O_3$ y 2 moléculas de HCl. El consumo de carga corresponde, con respecto a 1 mmol de $LiMeO(OH)_2$, a una cantidad de carga de 702 mAh. Adicionalmente, el litio de una molécula de $LiMeO(OH)_2$ ya no está a disposición como metal activo. De esto resulta una pérdida de capacidad adicional de 27 mAh por mmol de $LiMeO(OH)_2$. En total se pierde, por consiguiente, por mmol de $LiMeO(OH)_2$ una capacidad de 729 mAh, cuando se desarrollan completamente las reacciones. Dado que cada mol de óxido perturbador contiene 3 mol de oxígeno, esto corresponde a 243 mAh por mol de oxígeno.

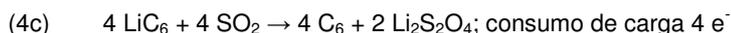
45 Tal como se ha mencionado anteriormente, las reacciones (3b) y (4b) tienen lugar únicamente cuando se disuelve el tiosulfato de litio formado de acuerdo con (3b) y como consecuencia de esto tiene lugar la nueva formación de ditionuro de litio de acuerdo con (4b). Cuando esto no sea el caso, se reduce el consumo de carga hasta $12e^-$. Esto corresponde por mmol de $LiMeO(OH)_2$ a una capacidad de 351 mAh, que se pierde irreversiblemente. A esto se suma también en este caso la pérdida de capacidad mediante el metal activo consumido en una cantidad de 27 mAh. La pérdida total de capacidad asciende en este caso por tanto a 378 mAh, es decir 126 mAh por mol de oxígeno.

a4) Reacciones mediante óxidos perturbadores en la solución de electrolito

55 Otras impurezas que contienen oxígeno se producen en la preparación de la solución de electrolito o mediante reacción de la solución de electrolito con otros componentes de la célula (por ejemplo carcasa, separador, derivador de corriente desde y hacia los electrodos). Éstas se encuentran normalmente también como oxiclورuros de aluminio ácidos ($AlOCl$) o neutros ($LiAlOCl_2$) y conducen a las siguientes reacciones, correspondiendo las ecuaciones de reacción (3c) y (4c) hasta en los números de mol a su vez a (3a) y (4a).



65 También en este caso es posible el modo de reacción alternativo de manera análoga a (3a').



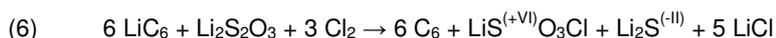
La presencia de una molécula de AlOCl conduce al consumo de 4 moléculas de SO₂ y 8 e⁻, generándose 2 moléculas de Li₂S₂O₃. El consumo de carga correspondiente por mmol de AlOCl es 216 mAh.

Si el tiosulfato de litio no se disuelve, se reduce también en este caso el consumo de carga de manera correspondiente, o sea hasta 4e⁻. Esto corresponde a 108 mAh. Para los derivadores de corriente desde y hacia los electrodos se usa con frecuencia níquel o una aleación de níquel, pudiendo estar oxidada la superficie de estos componentes, o sea que contiene óxido de níquel. Si el cloruro de níquel (aún) no se ha disuelto en la solución de electrolito, durante la carga de la célula puede tener lugar una reacción directa de manera análoga a la ecuación de reacción (1) con formación de Li₂S₂O₃.

b) Reacciones posteriores originadas por óxidos perturbadores durante la sobrecarga

Durante la sobrecarga de la célula aumenta la tensión de carga. A partir de una determinada tensión, dependiendo del tipo de célula, el aumento de la tensión de carga conduce a la descomposición de la solución de electrolito. Si ésta contiene como sal conductora por ejemplo un tetracloroaluminato, se forma cloro (Cl₂) como producto de sobrecarga en el electrodo positivo. Esto conduce a otras reacciones, en las que el tiosulfato de litio formado de acuerdo con las reacciones descritas anteriormente reacciona posteriormente con el cloro difundido al electrodo negativo y el LiC₆ del electrodo negativo por medio de varias etapas de reacción. A este respecto, el azufre se desproporciona hasta que éste haya alcanzado en un producto final el número de oxidación -II y en el otro producto final el número de oxidación +VI. Los ejemplos de tales productos finales con número de oxidación -II son sulfuros metálicos (por ejemplo Li₂S^(-II) o Al₂S^(-II)₃). Un ejemplo de un producto final con el número de oxidación +VI es clorosulfonato de litio (LiSO₃Cl).

La ecuación total de la reacción de múltiples etapas puede indicarse tal como sigue:



Para la reducción de una molécula de Li₂S^(+II)₂O₃ para dar compuestos de azufre de acuerdo con la ecuación (6) se requieren 6 e⁻. De manera equivalente esto significa que para la reacción de un mmol de tiosulfato de litio se consumen 162 mAh de capacidad irreversiblemente.

En resumen resulta de las explicaciones citadas anteriormente que la presencia de óxidos perturbadores durante la carga y descarga normal de la célula (sin sobrecarga) conduce a la formación de un compuesto de azufre-oxígeno, en el que el azufre tiene un estado de oxidación de cómo máximo +III. Un ejemplo importante es un tiosulfato del metal activo (en el caso de una célula de litio, tiosulfato de litio). En la serie de reacción se reduce dióxido de azufre del electrolito. Si se sobrecarga la célula con formación de productos de sobrecarga, esto conduce a otras reacciones en las que el azufre del tiosulfato se desproporciona para dar compuestos de azufre con los números de oxidación -II y +VI. Un producto de reacción característico que se forma durante la sobrecarga en presencia de óxidos perturbadores es un clorosulfonato del metal activo, en una célula de litio clorosulfonato de litio. La cantidad de carga eléctrica que se consume para estas reacciones se proporciona por la célula y ya no está a disposición como capacidad de batería útil.

Los óxidos perturbadores mencionados anteriormente son ejemplos de cualquier tipo de óxidos perturbadores (en el sentido de la definición indicada anteriormente), que se encuentran sobre o en los materiales de la célula.

El electrodo positivo puede contener por ejemplo óxidos perturbadores en forma de distintos compuestos que contienen oxígeno que se encuentran sobre la superficie del material de electrodo. A esto pertenecen también hidróxidos (incluyendo agua), óxido-dihidróxidos, carbonatos, boratos etc.

De manera similar, la fórmula C₆O constituye una representación simplificada de un oxígeno unido a un electrodo negativo de carbono. Sobre la superficie de grafito se encuentra oxígeno en forma covalentemente unida, por ejemplo como cetonas, aldehídos, carbonilos, alcoholes, epóxidos, ácidos carboxílicos etc. El oxígeno puede encontrarse también en forma de agua adsorbida o hidróxido metálico adsorbido o similar.

Todos los óxidos perturbadores tienen en común según las conclusiones de la parte inventora sin embargo que pueden reaccionar con dióxido de azufre contenido en el electrolito con reducción del dióxido de azufre. Normalmente se forma en el funcionamiento normal de la célula (sin sobrecarga) un compuesto de azufre-oxígeno, en el que el azufre tiene un estado de oxidación de cómo máximo 3, por ejemplo un tiosulfato del metal activo. En el funcionamiento con sobrecarga se produce normalmente un compuesto de azufre-oxígeno que contiene adicionalmente un halógeno y en el que el estado de oxidación del azufre es +VI. Por ejemplo se forma un clorosulfonato del metal activo de la célula.

La siguiente tabla resume la relación explicada entre la concentración de oxígeno en compuestos que contienen oxígeno (O en StO) en el electrodo negativo (NE), el electrodo positivo (PE) y en el electrolito:

Tabla 1:

	Carga y descarga			Sobrecarga	Total
Sitio	Consumo de SO ₂	Formación de Li ₂ S ₂ O ₃	Pérdida de capacidad Ah/mmol O en StO	Pérdida de capacidad Ah/mmol O en StO	Pérdida de capacidad Ah/mmol O en StO
NE	2-10 mmol	1 - 5 mmol	162 - 594	810	1404
PE	0-12 mmol	6 mmol	126-243	324	567
Electrolito	0-4 mmol	2 mmol	108-216	324	540

Dado que la pérdida de capacidad durante la carga y descarga (tal como se ha explicado) depende de la solubilidad de los componentes en el electrolito, se han indicado en la tabla los correspondientes intervalos. Lo correspondiente se aplica para el consumo de SO₂ que igualmente depende de la solubilidad de los componentes de reacción. Dependiendo de la concentración de partida del SO₂ puede alterarse o destruirse también el funcionamiento de la célula mediante el consumo de SO₂, ya que el transporte de carga en el electrolito depende de la concentración de SO₂.

Con la sobrecarga se desarrollan, según las conclusiones de la parte inventora, también las reacciones impedidas anteriormente por falta de solubilidad. Por tanto se ha indicado respectivamente sólo un valor para la pérdida de capacidad con la sobrecarga.

Tal como resulta de la tabla, los óxidos perturbadores que están contenidos en el electrolito originan la pérdida de capacidad relativamente más baja por mmol. Del valor numérico de aproximadamente 100 mAh/mmol resulta que con la reacción completa del óxido perturbador contenido en el electrolito (sin las reacciones de sobrecarga explicadas) disminuye la capacidad de la célula hasta cero, cuando el electrolito contiene más de aproximadamente 10 mmol de óxido perturbador por cada Ah de capacidad teórica de la célula y no están presentes otros óxidos perturbadores en la célula.

En la práctica ha de tenerse en cuenta sin embargo que dependiendo del campo de uso de la batería pueden imperar condiciones de funcionamiento en las que los óxidos perturbadores reaccionan sólo parcialmente. Esto se aplica por ejemplo para baterías que están pensadas para usos de baja temperatura o para sistemas de batería en los que se impide de manera eficaz una sobrecarga de la célula de batería mediante la correspondiente construcción de los aparatos de carga. En estos casos pueden tolerarse concentraciones superiores de óxidos perturbadores.

Por el contrario, en caso de altos requerimientos de la estabilidad a largo plazo de la célula y con respecto a esto condiciones de funcionamiento desfavorables (por ejemplo aplicaciones de alta temperatura) deberían estar contenidas cantidades totales más bajas de óxidos perturbadores en la célula. De acuerdo con las realizaciones preferentes, ésta contiene debido a ello como máximo 5 mmol, preferentemente como máximo 2 mmol, de manera especialmente preferente como máximo 1 mmol, aún más preferentemente como máximo 0,5 mmol y de manera muy especialmente preferente como máximo 0,1 mmol de óxidos perturbadores por cada Ah de capacidad teórica de la célula.

En el contexto de la invención se realizaron experimentos, en los que se almacenaron materiales típicos del electrodo negativo y positivo, concretamente grafito y un óxido trimetálico [Li(Ni_{0,77}Co_{0,13}Mn_{0,1})O₂] a 60 °C durante dieciocho días en una solución de electrolito de la composición LiAlCl₄ x 1,5 SO₂. Durante este tiempo de almacenamiento se determinó varias veces el valor de Karl-Fischer que es una medida para óxidos perturbadores contenidos en el electrolito. Los resultados están representados en la figura 1. Ésta muestra la concentración de O²⁻ determinada según Karl Fischer en ppm con respecto al tiempo en días para tres ensayos, concretamente con el electrolito puro (puntos redondos), el electrolito con óxido trimetálico (rectángulos) y el electrolito con grafito (triángulos).

De esto pueden derivarse las siguientes conclusiones:

- el electrolito contiene cantidades muy bajas de O²⁻, encontrándose la oscilación del desarrollo de la curva dentro del margen de error.
- En el experimento con óxido trimetálico puede distinguirse en primer lugar un aumento, después una meseta y después otro aumento. Esto indica al menos dos óxidos perturbadores que se disuelven con distinta velocidad.
- En el experimento con grafito, el aumento del O²⁻ es muy bajo, en cualquier caso más bajo que con el óxido trimetálico. Según el estado de conocimiento de la parte inventora esto puede deberse a que de los óxidos perturbadores existentes en el grafito sólo una pequeña parte se disuelve sin más en la solución de electrolito. Éstos son, según el estado de conocimiento de la parte inventora, óxidos perturbadores que no están unidos de manera covalente. Esto significa sin embargo que sobre el grafito no están presentes cantidades mayores de óxidos perturbadores. Más bien se determinó en el contexto de otros estudios experimentales que sobre el grafito

normal están presentes cantidades relativamente grandes de óxidos perturbadores que sin embargo están unidos de manera covalente y debido a ello reaccionan sólo con la carga de la célula.

Los resultados de un experimento de este tipo están representados en la figura 2. Ésta se refiere a mediciones electroquímicas que se realizaron en una célula E en disposiciones de tres electrodos. Está representada la tensión eléctrica U en voltios dependiendo del tiempo t en horas durante la primera carga de dos electrodos de grafito negativos distintos. Para el primer electrodo se usó grafito comercial sin tratamiento adicional. Los dos electrodos se trataron para la eliminación de los óxidos perturbadores durante 90 horas a 1000 °C en un horno bajo gas protector de argón.

La célula se cargó con los dos electrodos a una corriente constante de 11 mA. El diagrama de tensión-tiempo que resulta de esto está designado para el electrodo no tratado con A y para el electrodo tratado previamente con B.

Durante la primera carga de un electrodo negativo se forman capas de cubierta sobre el grafito, concretamente una capa de cubierta de ditionito de litio que es ventajosa para el funcionamiento de la célula y una capa de cubierta indeseada de tiosulfato de litio, cuya formación se debe a la presencia de óxidos perturbadores. De otros experimentos se sabe que la formación de la capa de cubierta se concluye a una tensión de 0,2 voltios. La figura 2 muestra que este valor de tensión para el electrodo tratado se consigue tras 0,2 horas y para el electrodo no tratado tras 0,3 horas. Dado que el flujo de corriente asciende de manera constante a 11 mA, se calcula una cantidad de carga consumida de 2,2 mAh para el electrodo tratado previamente, esencialmente libre de óxidos perturbadores y de 3,3 mAh para el electrodo no tratado. Esto muestra que el grafito normal contiene cantidades relativamente grandes de óxidos perturbadores que reaccionan sólo durante la carga de la célula.

Otros experimentos se realizaron con distintos materiales que son adecuados para electrodos positivos. A este respecto se almacenaron los materiales mencionados en la siguiente tabla respectivamente en forma que puede obtenerse comercialmente en solución de electrolito a 60 °C durante 21 días. El aumento del contenido en óxidos perturbadores del electrolito se determinó según Karl Fischer. Éste corresponde a la emisión de los óxidos perturbadores del material de electrodos. Los resultados están representados en la siguiente tabla 2.

Tabla 2:

Material	Fórmula	Contenido en óxido perturbador
Óxido de cobalto y litio	LiCoO ₂	33.000 ppm
fosfato de hierro y litio	LiFePO ₄	1.600 ppm
carga 1 de óxido trimetálico	Li/Ni _{0,77} Co _{0,13} Mn _{0,1} O ₂	2.800 ppm
carga 2 de óxido trimetálico	Li/Ni _{0,77} Co _{0,13} Mn _{0,1} O ₂	4.500 ppm

Es extremadamente alto el contenido en óxidos perturbadores de óxido de cobalto y litio. Aunque los valores de los otros materiales de electrodo son aproximadamente un orden de magnitud más bajos, estos valores son también aún altos de modo que se altera mucho el funcionamiento de la célula con el uso no modificado de estos materiales.

Ciertos experimentos similares se realizaron también con otros materiales usados en células de acuerdo con la invención. Por ejemplo se determinó el contenido en óxidos perturbadores de espuma de níquel (habitual como derivador de los electrodos), respectivamente en estado que puede obtenerse comercialmente, y tejido de vidrio (habitual como aislador entre los electrodos). Los materiales se almacenaron en solución de electrolito durante siete días a 60 °C. El aumento del contenido en óxidos perturbadores del electrolito que resulta de esto se determinó con ayuda del procedimiento de Karl-Fischer. De esto resultaron los siguientes contenidos en óxidos perturbadores:

Tabla 3:

Material	Contenido en óxidos perturbadores
Espuma de níquel	19,2 ppm
Tejido de vidrio	33,8 ppm

Además del procedimiento de Karl-Fischer pueden usarse lógicamente también otros procedimientos de detección químico-analíticos para determinar óxidos perturbadores o productos de reacción que resultan de la reacción de los óxidos perturbadores en la célula. Por ejemplo, la figura 3 muestra resultados de medición que se midieron por medio de la espectroscopia FTIR (espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier). Está representado el espectro FTIR de un electrolito de la composición LiAlCl₄ x 1,5 SO₂, que se tomó de una célula tras aproximadamente 550 ciclos de carga y descarga (línea continua A) en comparación con el mismo electrolito de SO₂ que sin embargo no se sometió a ciclos aún (línea delgada B con cruces). A este respecto, la absorbancia a está representada gráficamente en unidades arbitrarias frente al número de ondas k en cm⁻¹. El espectro muestra máximos típicos del clorosulfonato a aproximadamente 1218 cm⁻¹ y a aproximadamente 1070 cm⁻¹. El mayor máximo a aproximadamente 1160 cm⁻¹ está asignado al dióxido de azufre de la solución de electrolito. La formación del clorosulfonato durante el ciclo puede distinguirse claramente.

Mediante la correspondiente calibración es posible una determinación cuantitativa del producto de reacción característico. La figura 4 muestra una representación que corresponde a la figura 3 para el electrolito de SO₂ de una célula que se ha sometido a ciclos (curva A tal como en la figura 3) y para tres soluciones de calibración que contenían un % en peso de clorosulfonato (curva a), un 3 % de clorosulfonato (curva b) y un 10 % en peso de clorosulfonato (curva c).

Preparación de materiales de partida con contenido reducido en óxidos perturbadores o libres de óxidos perturbadores

En conocimiento de la invención son accesibles para el experto, basándose en las explicaciones siguientes, distintas posibilidades de reducir el contenido en óxidos perturbadores de los componentes de la célula.

a) Electrodo positivo

El contenido en óxidos perturbadores sobre el material del electrodo positivo puede reducirse mediante calentamiento a temperaturas más altas, pudiéndose someter tanto todo el electrodo (material activo y derivador de corriente) como también sólo el material activo de manera aislada al tratamiento con temperatura. Básicamente es ventajosa una alta temperatura, sin embargo ésta no debe ser tan alta de modo que se produzcan nuevos óxidos perturbadores (en particular mediante reacciones de un aglutinante usado en el material de electrodo). En el contexto de la invención se determinó que a temperaturas demasiado altas mediante reducción del aglutinante del carbono formado se reducía el óxido de metal litio para dar óxido metálico con formación de óxido de litio y dióxido de carbono:



En el conocimiento de la invención es posible sin más sincronizar el aglutinante y la temperatura de modo que el contenido en óxidos perturbadores se reduzca hasta valores no críticos.

b) Electrodo negativo

También el electrodo negativo puede liberarse en gran parte de óxidos perturbadores mediante un tratamiento con temperatura de modo que el contenido se encuentre por debajo del límite crítico. Para ello se calienta el material de partida de grafito o todo el electrodo incluyendo el derivador de corriente hasta más de 1000 °C bajo atmósfera de gas inerte.

El material prácticamente libre de óxidos resultante tiene en comparación con el grafito normal una consistencia completamente distinta. Éste fluye como un líquido. Por tanto es necesario en la fabricación del electrodo negativo de grafito libre de óxidos un modo de procedimiento especial. Para obtener una unión de las partículas de grafito libres de óxidos puede mezclarse por ejemplo otro material de carbono (por ejemplo grafito que se calentó a 500 °C en una concentración del 15 %). Ya un mezclado de este tipo es suficiente para modificar el comportamiento de flujo del grafito en gran parte libre de óxidos en tanto que sea posible la fabricación de un electrodo.

c) Solución de electrolito

Una posibilidad de reducir el contenido en óxidos perturbadores en una solución de electrolito de SO₂ es el secado de la sustancia de partida cloruro de litio (LiCl). Para este fin se calienta la sal por ejemplo en una atmósfera de argón durante 12 horas hasta 450 °C.

Las condiciones exactas del tratamiento para la reducción de óxidos perturbadores deben adaptarse individualmente para cada material o para cada electrodo. En conocimiento de la presente invención pueden probarse distintos modos de procedimiento, pudiéndose comprobar el resultado por ejemplo por medio del procedimiento de Karl-Fischer o por medio de una medición electroquímica.

Básicamente existe también la posibilidad de liberar la célula de óxidos perturbadores debido a que los correspondientes componentes se cubren con una capa de bloqueo delgada, mediante la cual se impide que pueda tener lugar una reacción de un óxido existente sobre el componente correspondiente con el dióxido de azufre del electrolito con reducción del dióxido de azufre. Por ejemplo existe la posibilidad de revestir un electrodo de grafito (o su masa activa) con una capa delgada de un material cerámico inerte, sin embargo permeable para los iones de la sal conductora, en particular óxido de aluminio (Al₂O₃). También en este caso puede comprobarse mediante estudios experimentales si el óxido está completamente bloqueado de modo que éste ya no pueda reaccionar con dióxido de azufre con reducción del dióxido de azufre y como consecuencia de ello ya no sea óxido perturbador.

Comparación de células con distintos contenidos en óxidos perturbadores

5 La figura 5 muestra el comportamiento de dos células con distintos contenidos en óxidos perturbadores. Está representada gráficamente la capacidad C obtenida respectivamente durante la descarga (en porcentaje de la capacidad inicial) frente al número de ciclos N.

10 La curva A muestra el comportamiento durante el ciclo de una célula con aproximadamente 0,25 mmol de oxígeno contenido en óxidos perturbadores sobre el electrodo positivo, aproximadamente 0,25 mmol de oxígeno contenido en óxidos perturbadores en el electrolito y aproximadamente 1,1 mmol de oxígeno contenido en óxidos perturbadores sobre el electrodo negativo. El contenido total en oxígeno en óxidos perturbadores ascendía por tanto a 1,6 mmol (respectivamente por cada Ah de capacidad teórica de la célula).

15 La curva B describe el comportamiento durante el ciclo de una célula con aproximadamente 12 mmol de oxígeno contenido en óxidos perturbadores por cada Ah de capacidad teórica de la célula.

La célula con menos óxidos perturbadores (curva A) tiene aún tras miles de ciclos una capacidad útil del 50 %, mientras que la capacidad de la célula con el contenido en óxidos perturbadores más alto disminuye ya con menos de cientos de ciclos rápidamente hasta valores muy bajos.

20 La célula con el contenido en óxidos perturbadores bajo tenía tras la formación de la capa de cubierta de ditionito de litio una capacidad de 1125 mAh. Tras 1000 ciclos, la capacidad ascendía a aproximadamente 416 mAh, la pérdida de capacidad ascendía por consiguiente a 709 mAh. Este valor coincide bien en el contexto de la exactitud de medición con la pérdida de capacidad que puede calcularse basándose en las consideraciones explicadas anteriormente.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Célula de batería electroquímica recargable con una carcasa, un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito que contiene dióxido de azufre y una sal conductora del metal activo de la célula, **caracterizada por que** la cantidad total de oxígeno que está contenido en la célula en compuestos que pueden reaccionar con dióxido de azufre con reducción del dióxido de azufre asciende como máximo a 10 mmol por cada Ah de capacidad teórica de la célula.
- 10 2. Célula de batería de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la cantidad total de oxígeno que está contenido en la célula en compuestos que pueden reaccionar con dióxido de azufre con reducción del dióxido de azufre asciende como máximo a 5 mmol, preferentemente como máximo a 1 mmol, de manera especialmente preferente como máximo a 0,5 mmol y aún más preferentemente a 0,1 mmol por cada Ah de capacidad teórica de la célula.
- 15 3. Célula de batería de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la cantidad de oxígeno que está contenido en el electrodo negativo en compuestos que pueden reaccionar con dióxido de azufre con reducción del dióxido de azufre asciende como máximo a 6 mmol por cada Ah de capacidad teórica de la célula.
- 20 4. Célula de batería de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la cantidad de oxígeno que está contenido en el electrodo positivo en compuestos que pueden reaccionar con dióxido de azufre con reducción del dióxido de azufre asciende como máximo a 8 mmol por cada Ah de capacidad teórica de la célula.
- 25 5. Célula de batería de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la cantidad de oxígeno que está contenido en el electrolito en compuestos que pueden reaccionar con dióxido de azufre con reducción del dióxido de azufre asciende como máximo a 10 mmol por cada Ah de capacidad teórica de la célula.
- 30 6. Célula de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrolito contiene por cada Ah de capacidad teórica de la célula al menos 1 mmol, preferentemente al menos 5 mmol y de manera especialmente preferente al menos 10 mmol de dióxido de azufre.
- 35 7. Célula de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el metal activo es litio, sodio, calcio, cinc o aluminio.
- 40 8. Célula de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrodo negativo es un electrodo de inserción.
- 45 9. Célula de batería de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada por que** el electrodo negativo contiene carbono.
- 50 10. Célula de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrodo positivo contiene un óxido metálico o un haluro metálico o un fosfato metálico, siendo el metal preferentemente un metal de transición de los números atómicos de 22 a 28, en particular cobalto, níquel, manganeso o hierro.
- 55 11. Célula de batería de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada por que** el electrodo positivo contiene un compuesto de intercalación.
- 60 12. Célula de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la concentración de la sal conductora en el electrolito asciende al menos a 0,01 mol/l, preferentemente al menos a 0,1 mol/l, más preferentemente al menos a 1 mol/l y de manera muy especialmente preferente al menos a 5 mol/l.
13. Célula de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la cantidad del electrolito por cada Ah de capacidad teórica de la célula asciende como máximo a 50 ml, preferentemente como máximo a 20 ml y de manera especialmente preferente como máximo a 10 ml.
14. Célula de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** contiene un separador que separa el electrodo negativo y el electrodo positivo uno de otro e impide el paso de litio metálico depositado en el electrodo negativo hacia la superficie del electrodo positivo.
15. Célula de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada por que** contiene un aislador que separa eléctricamente el electrodo negativo del electrodo positivo, estando configurado éste de modo que durante la carga de la célula el metal activo depositado en el electrodo negativo puede entrar en contacto con el electrodo positivo de manera que en la superficie del electrodo positivo tienen lugar reacciones de cortocircuito localmente limitadas.

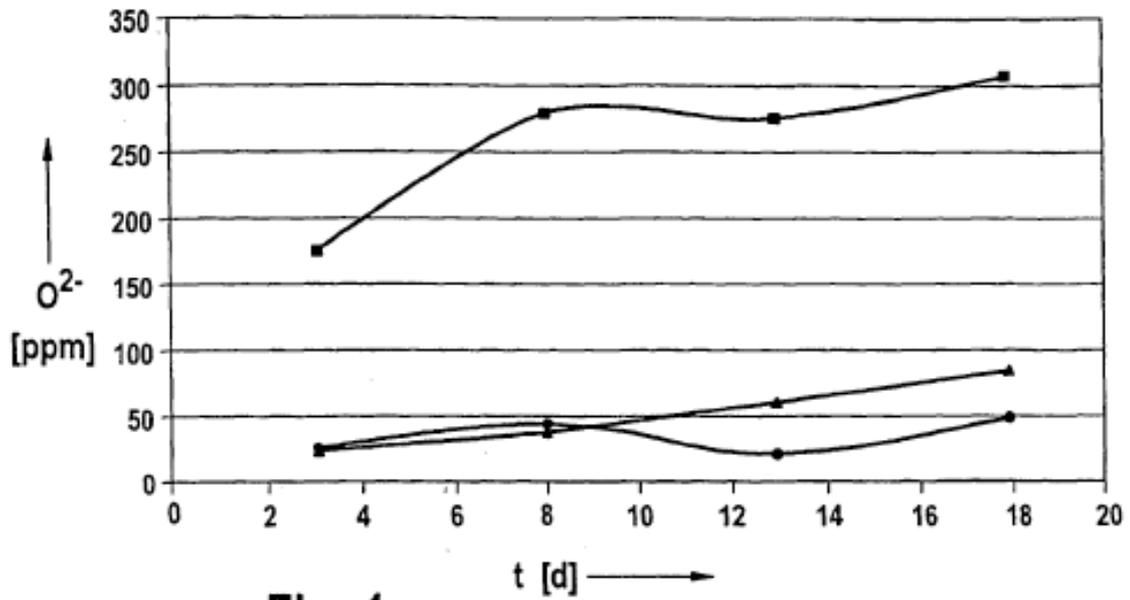


Fig. 1

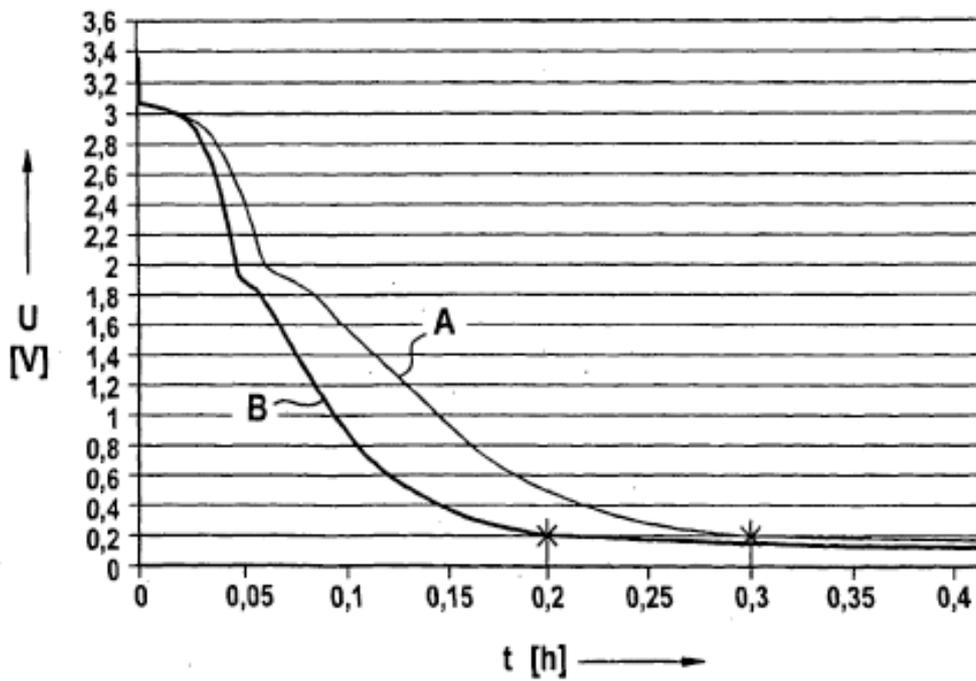
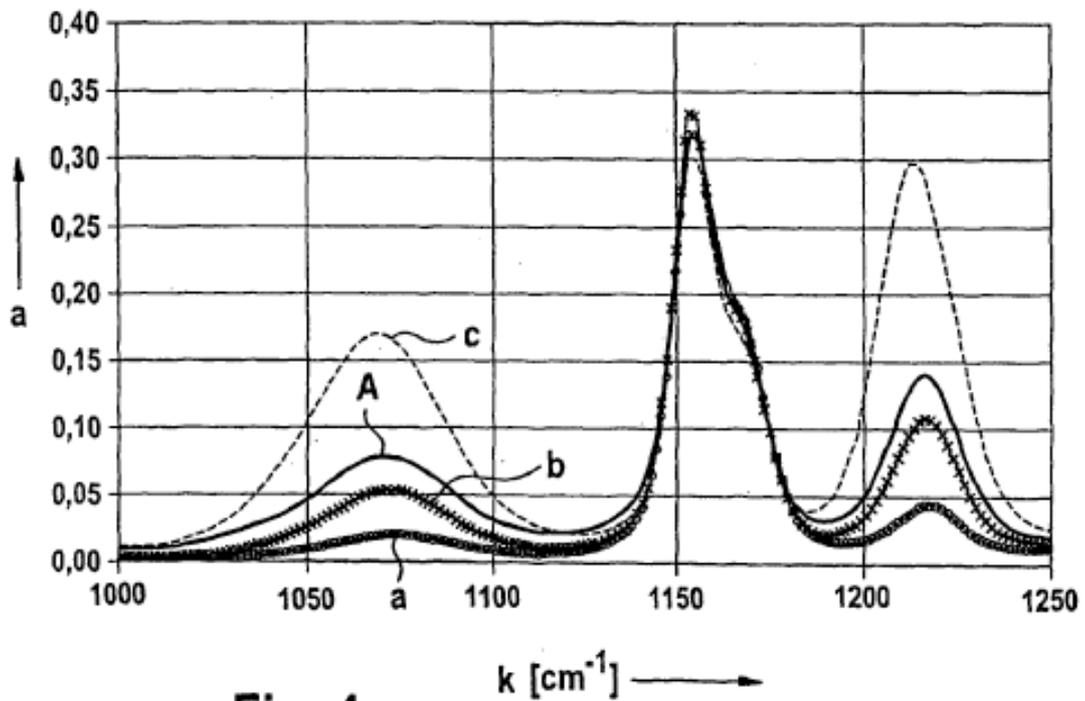
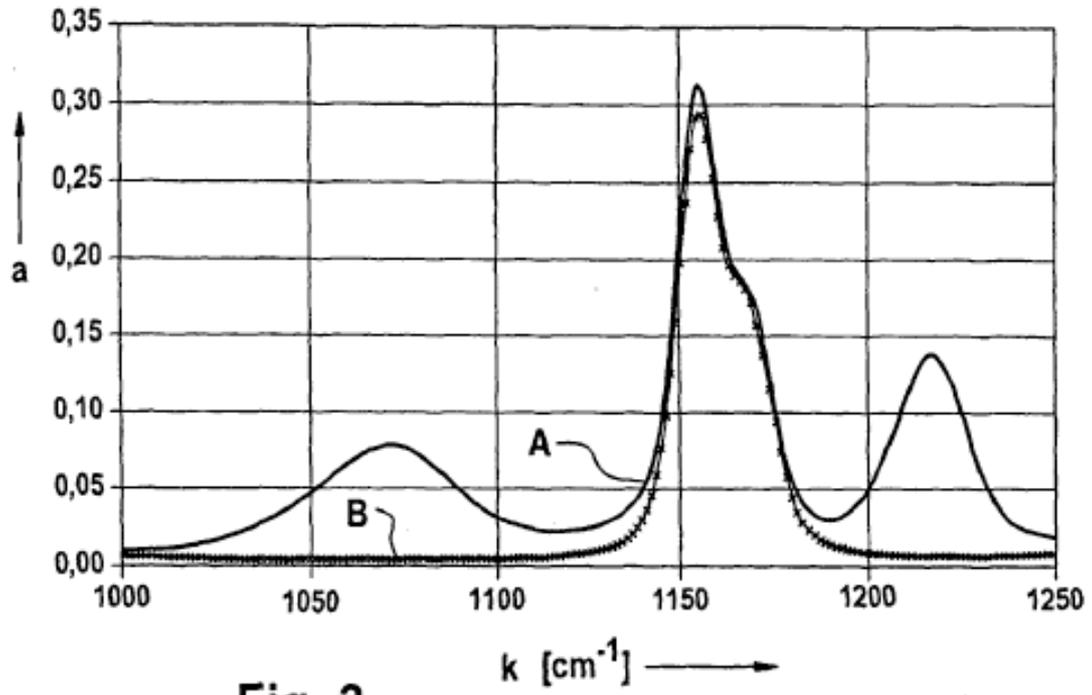


Fig. 2



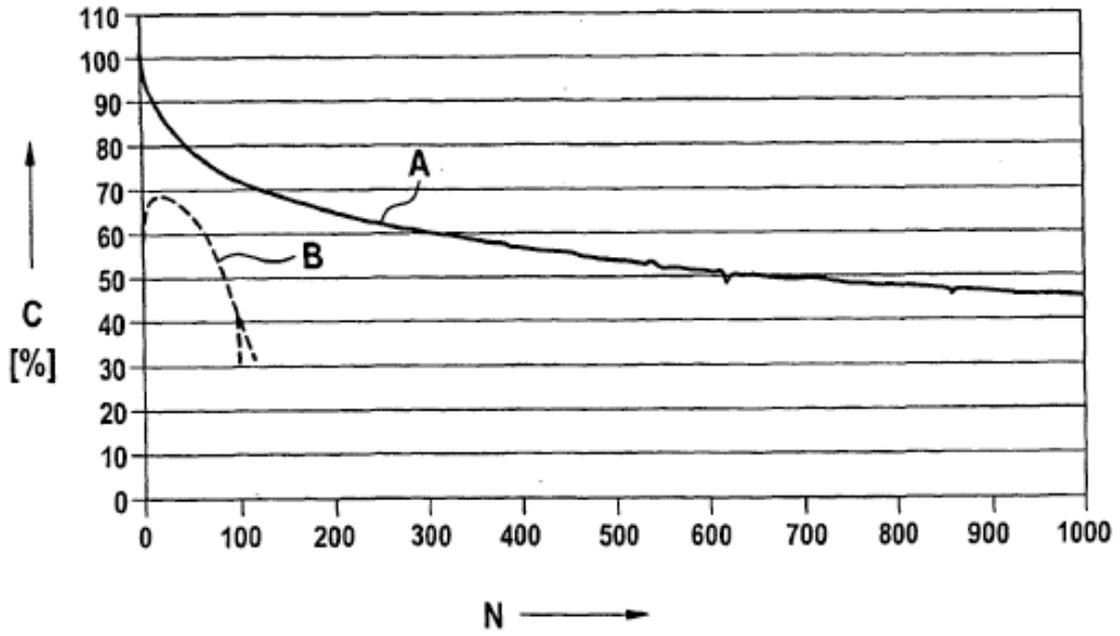


Fig. 5