

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 609**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/38** (2006.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**H01M 10/44** (2006.01)

**H01M 10/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2013** **E 13160777 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015** **EP 2784851**

54 Título: **Un método para cargar una celda de litio-azufre**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.09.2015**

73 Titular/es:

**OXIS ENERGY LIMITED (100.0%)**  
**E1 Culham Science Centre**  
**Abingdon, Oxfordshire OX14 3DB, GB**

72 Inventor/es:

**KOLOSNITSYN, VLADIMIR;**  
**AINSWORTH, DAVID y**  
**KABACIK, LUKASZ**

74 Agente/Representante:

**LAZCANO GAINZA, Jesús**

ES 2 546 609 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

Un método para cargar una celda de litio-azufre

5 La presente invención se relaciona con un método para cargar baterías de litio-azufre.. La presente invención también se relaciona a un sistema de control de baterías para cargar baterías de litio-azufre.

## Antecedentes

10 Una celda típica de litio-azufre comprende un ánodo (electrodo negativo) formado de metal litio o aleaciones metálicas de litio, y un cátodo (electrodo positivo) formado de azufre elemental u otro material electroactivo de azufre. El azufre u otro material electroactivo de azufre pueden mezclarse con un material electro conductor, tal como carbono, para mejorar su conductividad eléctrica. Típicamente, el carbono y el azufre son pulverizados y posteriormente mezclados con un solvente y un aglutinante para formar una suspensión. La suspensión se aplica al colector de corriente y posteriormente secada para eliminar el solvente. La estructura resultante calandra para formar una estructura compuesta, la cual es cortada en la forma deseada para formar el cátodo. Un separador se coloca sobre el cátodo y un ánodo de litio se coloca sobre el separador. El electrolito es posteriormente introducido dentro de la celda ensamblada para humectar el cátodo y el separador.

20 Las celdas de litio-azufre son celdas secundarias. Cuando se descarga una celda de litio-azufre, el azufre en el cátodo se reduce en dos etapas. En una primera etapa, el azufre (por ejemplo, el azufre elemental) se reduce a especies de polisulfuro,  $S_n^{2-}$  ( $n \geq 2$ ). Estas especies son generalmente solubles en el electrolito. En una segunda etapa de descarga, las especies de polisulfuro se reducen a sulfuro de litio,  $Li_2S$ , el cual, típicamente, se deposita sobre la superficie del ánodo.

25 Cuando la celda se carga, el mecanismo de dos etapas ocurre al revés, donde el sulfuro de litio se oxida hasta polisulfuro de litio, y posteriormente hasta litio y azufre. Este mecanismo de dos etapas se puede observar en ambos perfiles de descarga y carga de la celda de litio-azufre. Por consiguiente, cuando se carga una celda de litio-azufre, su voltaje normalmente pasa a través de un punto de inflexión como las transiciones de la celda entre la primera y segunda etapa de carga.

30 Las celdas de litio-azufre se pueden re(cargar) mediante la aplicación de una corriente externa a la celda. Típicamente, la celda se carga a un voltaje de corte fijo de, por ejemplo, 2,45 V. Sin embargo, con ciclos repetidos durante un período prolongado, la capacidad de la célula puede desvanecerse. De hecho, después de un cierto número de ciclos, puede que ya no sea posible cargar la celda al voltaje de corte fijo debido a la creciente resistencia interna de la celda. Al recargar repetidamente la celda al voltaje de corte seleccionado, la celda puede llegar a ser repetidamente sobrecargada. Esto puede tener un efecto perjudicial sobre la longevidad de la celda, como reacciones químicas indeseables que pueden conllevar a dañar, por ejemplo, los electrodos y/o electrolitos de la celda.

35 En virtud de lo expresado, es deseable evitar las sobre-cargas de las celdas de litio-azufre. La solicitud de patente WO 2007/111988 describe un proceso para determinar el punto en el cual la celda de litio-azufre está totalmente cargada. Específicamente, esta referencia describe la adición de un aditivo N-O, tal como nitrato de litio, al electrolito de la celda. De acuerdo con el pasaje en la página 16, líneas 29 a 31, de esta referencia, el aditivo es efectivo en proporcionar un perfil de carga con un marcado incremento en voltaje en el punto de carga completa. En este sentido, el cargado puede terminarse una vez se observe un rápido incremento en voltaje. Este marcado incremento del voltaje se produce una vez que la segunda etapa de la carga está completa, a voltajes más allá del punto de inflexión entre las dos etapas de carga descritos anteriormente.

40 El método de WO 2007/111988 se fundamenta en que el voltaje de la celda se incrementa marcadamente a medida que la celda alcanza la capacidad total. Sin embargo, no todas las celdas de litio-azufre exhiben tal perfil de carga.

## Resumen de la invención

45 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para cargar la celda de litio-azufre, y dicho método comprende:

50 monitorear el voltaje, V, de la celda durante la carga como función del tiempo (t) o de la capacidad (Q), determinar en una región del voltaje en la cual las transiciones de la celda entre la primera fase y la segunda fase de la carga, la capacidad de referencia,  $Q_{ref}$ , de la celda en la cual  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  está al máximo, terminar la carga cuando la capacidad de la celda alcanza una  $Q_{ref}$ , donde esta es desde 1,1 hasta 1,4.

Preferentemente esta es desde 1,2 hasta 1,3, y más preferentemente 1,25.

60 Cuando la celda de litio-azufre está descargada, el material de azufre presente en el cátodo se reduce en dos etapas. En particular, el azufre es primeramente reducido hasta especies de polisulfuro en particular,  $S_n^{2-}$  ( $n \geq 2$ ), en la primera

etapa de la descarga. Estas especies de polisulfuro son generalmente solubles en el electrolito. En la segunda etapa de la descarga, las especies de polisulfuro se reducen a sulfuro de litio,  $\text{Li}_2\text{S}$ , el cual se deposita sobre la superficie del ánodo de litio.

5 Cuando la celda se carga, este mecanismo de dos etapas ocurre al revés, con el sulfuro de litio siendo oxidado hasta polisulfuro de litio y después hasta litio y azufre. Este mecanismo de dos etapas se puede observar en ambos perfiles de descarga y carga de las celdas de litio-azufre. Así, cuando se carga una celda de litio-azufre, su voltaje pasa a través de un punto de inflexión con el tiempo, como las transiciones de la celda entre la primera y segunda etapas de carga. La figura 1 es un perfil de carga de la celda de litio-azufre, que muestra el punto de inflexión entre las dos etapas de carga.

10 En la presente invención, la capacidad de referencia,  $Q_{\text{ref}}$ , en el punto de inflexión está determinada por la determinación de la capacidad a la cual  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  están al máximo. El punto de inflexión se produce en la región de voltaje, donde las transiciones de la celda entre la primera etapa y segunda etapa de carga. Por lo tanto, el punto de inflexión no ocurre mas allá de la segunda etapa de carga a medida que la celda se aproxima a su carga total. En cambio, el punto de inflexión es ventajosamente un punto de referencia que se produce entre la primera y segunda etapas de carga a partir de las cuales el voltaje final de la celda a un ciclo de carga particular puede determinarse. Típicamente, el punto de inflexión ocurre cuando una proporción significativa del material de azufre del cátodo  $t$  (por ejemplo, azufre elemental) esta aun disuelto en el electrolito (por ejemplo, como polisulfuro). Preferentemente, el punto de inflexión ocurre cuando al menos el 80%, mas preferentemente al menos el 90%, y aun mas preferentemente al menos el 95% el material de azufre del cátodo esta disuelto en el electrolito (por ejemplo, como polisulfuro). El porcentaje del material de azufre del cátodo disuelto en la solución puede ser determinado mediante métodos conocidos, por ejemplo, a partir de la cantidad de azufre sólido residual en la celda como el porcentaje de la cantidad inicial de material de azufre introducido como material del cátodo.

25 En una modalidad preferida, el punto al cual  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  son máximos se determina a un voltaje menor de 2,4 V. Típicamente, las transiciones de la celda entre la primera y la segunda etapas de descarga entre 1,5 y 2,4V, preferentemente desde 1,8 hasta 2,38 V, y más preferentemente desde 1,9 hasta 2,35 V, por ejemplo, entre 2,0 y 2,35 V. El valor de  $dV/dt$  o  $dV/dQ$ , por tanto, es ventajosamente calculado dentro de estos intervalos de voltaje. En una modalidad, el valor de  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  se calcula en puntos seleccionados dentro de estos intervalos de voltaje. Para evitar cualquier duda, la capacidad de la celda,  $Q_{\text{ref}}$ , a la cual  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  son máximos, puede ser determinada mediante métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, la capacidad,  $Q$ , de la celda puede ser determinada multiplicando la corriente por el tiempo en el caso donde la celda es cargada usando corriente constante. Incluso si  $dV/dQ$  esta determinado, por lo tanto, el valor de  $Q_{\text{ref}}$  puede ser fácilmente calculado

35 En una modalidad, la capacidad de referencia,  $Q_{\text{ref}}$ , se determina mediante el cálculo de  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  del ciclo de carga a medida que el voltaje de la celda se incrementa, por ejemplo, hasta un valor de 2,4 o menor, preferentemente 2,8 V o menor, mas preferentemente 2,35 V o menor. En una modalidad, la capacidad de referencia,  $Q_{\text{ref}}$ , se determina mediante el cálculo de  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  del ciclo de carga a medida que el voltaje de la celda se incrementa, por ejemplo, desde un valor de 1,5 V o mayor, preferentemente 1,8 V o mayor, mas preferentemente 1,9 V o mayor, por ejemplo, 2,0 V o mayor. En una modalidad preferida, la capacidad de referencia,  $Q_{\text{ref}}$ , se determina mediante el cálculo de  $dV/dt$  o  $dV/dQ$ , por ejemplo, al menos en el intervalo de voltaje seleccionado de 1,5 hasta 2,4V, preferentemente 1,8 hasta 2,38 V, mas preferentemente 1,9 hasta 2,35, e incluso mas preferentemente desde 2,0 hasta 2,35 V, y aun mas preferentemente 2,1 hasta 2,35, por ejemplo, 2,2 hasta 2,35. En una modalidad, la capacidad de referencia,  $Q_{\text{ref}}$ , es determinada mediante el cálculo de  $dV/dt$  o  $dV/dQ$ , por ejemplo, en un intervalo seleccionado de voltaje de 2,25 hasta 2,35. Los valores de  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  pueden ser determinados en los puntos seleccionados dentro de un intervalo y el valor máximo de  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  puede ser determinado o calculado a partir de estos puntos seleccionados.

50 Debido a que la capacidad de referencia,  $Q_{\text{ref}}$ , variará dependiendo del ciclo específico de carga de la celda, el voltaje de corte de la celda variará dependiendo de la corriente y de las características contemporáneas (por ejemplo, voltaje vs. tiempo del perfil de carga) de la celda. Por ejemplo, a medida que la celda envejece, las características (por ejemplo, voltaje vs. tiempo de perfil de carga) de la celda pueden cambiar y, como consecuencia, también lo hará el valor de  $Q_{\text{ref}}$  y el punto de corte o punto final como se determina por el método de la presente invención. El riesgo de sobrecarga de una celda usando el método de la presente invención, por lo tanto, se reduce, ya que el punto de corte se puede determinar dependiendo de la corriente o de las características contemporáneas de la celda durante cada ciclo individual de carga. Ventajosamente, esto reduce el riesgo de desvanecimiento de la capacidad. En contraste, en los métodos convencionales de carga de una celda de litio-azufre, la celda se carga a un voltaje pre-determinado o capacidad independientemente de las características de carga de la celda y el grado en que la célula ha experimentado el desvanecimiento de la capacidad. El riesgo de sobrecargar la celda, por tanto, es significante, particularmente si la celda esta envejecida.

60 En una modalidad de la presente invención, puede ser deseable calcular  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  en una pluralidad de puntos, por ejemplo, en el intervalo seleccionado de voltaje. Los valores de  $d^2V/dt^2$  o  $d^2V/dQ^2$  también pueden ser determinados para comprobar cuando  $d^2V/dt^2$  o  $d^2V/dQ^2$  es cero con el objetivo de confirmar que  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  está por tanto a su máximo. Preferentemente la carga se termina cuando  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  está en su máximo y  $d^2V/dt^2$  o  $d^2V/dQ^2$  es cero. En una modalidad, la carga se termina cuando  $dV/dt$  está en su máximo y  $d^2V/dt^2$  es cero. En otra modalidad, la carga se

termina cuando  $dV/dQ$  está en su máximo y  $d^2V/dQ^2$  es cero. Para evitar las dudas, el punto al cual  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  esta a su máximo y  $d^2V/dt^2$  o  $d^2V/dQ^2$  es cero ocurre como las transiciones de la celda entre las etapas primera y segunda de la carga como se ha discutido anteriormente.

5 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema de control de baterías para implementar los métodos descritos anteriormente. En aun otro aspecto, se proporciona un sistema de control de baterías para celdas de litio-azufre, y dicho sistema comprende: una celda de litio-azufre  
 10 medios para monitorear el voltaje,  $V$ , durante la carga como una función del tiempo,  $t$ , o de la capacidad,  $Q$ , medios para determinar en la región de voltaje donde las transiciones de la celda entre la primera etapa y la segunda etapa de la carga, que la capacidad de referencia,  $Q_{ref}$ , de la celda a la cual  $dV/dt$  esta a su máximo, y,  
 15 medios para terminar la carga cuando la capacidad de la celda alcanza a  $Q_f$ , donde  $a$  es 1,1 hasta 1,4.

El sistema puede adicionalmente incluir medios para el acoplamiento del sistema a una batería de litio-azufre. Preferentemente el sistema comprende una batería de litio-azufre.

15 En una modalidad preferida, la celda de litio-azufre se carga mediante el suministro de energía eléctrica a una corriente constante. La corriente puede ser suministrada para cargar la celda en un intervalo de tiempo desde 30 minutos hasta 12 horas, preferentemente desde 8 hasta 10 horas. La corriente puede ser suministrada a una densidad de corriente que varía en un intervalo desde 0,3 hasta 3 mA/cm<sup>2</sup>, preferentemente 0,1 hasta 0,3 mA/cm<sup>2</sup>. Como una alternativa para el  
 20 cargado a corriente constante, puede ser posible además cargar la celda de litio-azufre a un voltaje constante hasta que se alcance la capacidad relevante. Los voltajes adecuados están en un intervalo de 2,4-3,0V.

25 La celda electroquímica puede ser cualquier celda adecuada de litio-azufre. La celda típicamente incluye un ánodo, un cátodo un electrolito y ventajosamente un separador poroso localizado entre el ánodo y el cátodo. El ánodo puede estar formado de metal litio o de una aleación de metal litio. Preferentemente el ánodo es un electrodo de lámina de metal, tal como un electrodo de lámina de litio. La lámina de aluminio se puede formar de metal litio o una aleación de metal litio.

El cátodo de la celda electroquímica incluye una mezcla de material electroactivo de azufre y material electroconductor. Esta mezcla forma una capa electroactiva, la cual puede ser colocada en contacto con el colector de corriente.

30 La mezcla de material electroactivo de azufre y material electroconductor se puede aplicar al colector de corriente en forma de una suspensión en un disolvente (por ejemplo, agua o un disolvente orgánico). El disolvente puede eliminarse después y la estructura resultante calandrada para formar una estructura compuesta, que se puede cortar en la forma deseada para formar un cátodo. Un separador puede colocarse sobre el cátodo y el ánodo de litio colocado sobre el  
 35 separador. El electrolito puede introducirse después en la celda ensamblada para humedecer el cátodo y el separador.

El material electroactivo de azufre puede comprender azufre elemental, compuestos orgánicos a base de azufre, compuestos inorgánicos a base de azufre y polímeros que contienen azufre. Preferentemente se usa azufre elemental.

40 El material sólido electroconductor puede ser cualquier material conductor adecuado. Preferentemente, el material sólido electroconductor puede estar formado de carbono. Los ejemplos incluyen negro de carbono, fibra de carbono y nanotubos de carbono. Otros materiales adecuados incluyen metal (por ejemplo, escamas, limaduras y polvos) y polímeros conductores. Preferentemente se emplea negro de carbono.

45 La proporción en peso de material electroactivo de azufre (por ejemplo, azufre elemental) con relación al material electroconductor (por ejemplo de carbono) puede ser 1 a 30: 1; preferentemente de 2 a 8: 1, más preferentemente de 5 a 7: 1.

50 La mezcla de material electroactivo de azufre y el material electroconductor puede ser una mezcla de partículas. La mezcla puede tener un tamaño promedio de partículas de 50 nm hasta 20 micrones, preferentemente de 100 nm hasta 5 micrones.

55 La mezcla de material electroactivo de azufre y material electroconductor (por ejemplo, la capa electroactiva) puede opcionalmente incluir un aglutinante. Los aglutinantes adecuados pueden formarse a partir de al menos uno de, por ejemplo, óxido de polietileno, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno, caucho de dieno-etileno-propileno, metacrilato (por ejemplo, metacrilato curado a través UV), y ésteres de divinilo (por ejemplo, ésteres de divinilo termocurados).

60 Como se discutió anteriormente, el cátodo de la celda electroquímica puede comprender además un colector de corriente en contacto con la mezcla de material electroactivo de azufre y material sólido electroconductor. Por ejemplo, la mezcla de material electroactivo de azufre y material sólido electroconductor se deposita sobre el colector de corriente. Un separador también se coloca entre el ánodo y el cátodo de la celda electroquímica. Por ejemplo, el separador puede estar en contacto con la mezcla de material electroactivo de azufre y el material sólido electroconductor, el cual, en turno, está en contacto con el colector de corriente.

Los colectores de corriente adecuados incluyen sustratos de metal, tales como placas, láminas, o mallas formadas de un metal o de una aleación metálica. En una modalidad preferida el colector de corriente es una lámina de aluminio.

5 El separador puede ser cualquier sustrato poroso adecuado que permite a los iones moverse entre los electrodos de la celda. La porosidad del sustrato debe ser de al menos 30%, preferentemente al menos de 50%, por ejemplo, aproximadamente 60%. Los separadores adecuados incluyen una malla formada de un material polimérico. Los polímeros adecuados, incluyen polipropileno, nylon y polietileno. Se prefiere particularmente polipropileno no tejido. Es posible emplear un separador multicapas.

10 Preferentemente, el electrolito comprende al menos una sal de litio y al menos un solvente orgánico. Las sales adecuadas de litio incluyen al menos una de hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), hexafluoroarsenato de litio ( $\text{LiAsF}_6$ ), perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ ), trifluorometanosulfonimida de litio ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ), borofluoruro de litio y trifluorometanosulfonato de litio ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ). Preferentemente, la sal de litio es trimetilmetanosulfonato de litio.

15 Los solventes orgánicos adecuados son tetrahidrofurano, 2-miltetrahidrofurano, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, etilmetilcarbonato, metilpropilcarbonato, metilpropilpropionato, etilpropilpropionato, acetato de metilo, dimetoxietano, 1,3-dioxolano, diglyma (éter 2-metoxietílico), tetraglima, carbonato de etilo, carbonato de propileno,  $\gamma$ -butirolactona, dioxolano, hexametil fosforoamida, piridina, dimetil sulfóxido, tributilfosfato, trimetilfosfato, N, N, N, N-tetraetil sulfamida, sulfona y sus mezclas. Preferentemente el solvente orgánico es una sulfona o una mezcla de sulfonas. Los ejemplos de sulfonas son la dimetilsulfona y el sulfolano. El sulfolano puede emplearse como solvente único o en combinación, por ejemplo, con otras sulfonas.

20 El solvente orgánico usado en el electrolito debe ser capaz de disolver las especies de polisulfuro, por ejemplo, de fórmula,  $\text{Sn}^{2-}$ , donde  $n = 2$  hasta 12, que se forman cuando el material de azufre electroactivo es reducido durante la descarga de la celda.

25 La concentración de la sal de litio en el electrolito es preferentemente 0,1 hasta 5M, mas preferentemente 0,5 hasta 3M, por ejemplo, 1 M. la sal de litio esta preferentemente presente a una concentración de al menos 70%, preferentemente al menos de 80%, mas preferentemente al menos de 90%, por ejemplo, 95 hasta 99% de saturación.

30 En una modalidad, el electrolito comprende trifluorometanosulfonato de litio y sulfolano.

35 La relación en peso del electrolito con relación a la cantidad total del material electroactivo de azufre y de material electroconductor es 1 - 15 : 1; preferentemente 2 - 9 : 1, más preferentemente 6 - 8 : 1.

### **Ejemplos**

40 En este ejemplo, el voltaje, V, de la celda durante la carga, se monitorea en función del tiempo (t). El voltaje se trazó como una función del tiempo en la Figura 1. Como puede observarse en la Figura 1, las transiciones de la celda entre una primera etapa de carga a una segunda etapa de carga en la región entre aproximadamente 2,2 V y 2,4 V. En esta región, la capacidad de referencia,  $Q_{ref}$ , de la celda se determina mediante el cálculo de  $dV/dt$  en un intervalo de puntos. La capacidad de referencia,  $Q_{ref}$ , es determinada en el punto al cual  $dV/dt$  está en su máximo, y  $d^2V/dt^2$  es cero (ver Figuras 2 y 3). Este es el punto de inflexión entre la primera y segunda etapas de la descarga. En este ejemplo, la carga de la celda fue determinada cuando la capacidad alcanzo  $1.25Q_{ref}$ . Este proceso puede ser repetido para cada ciclo de carga de la celda. Por esta vía, el voltaje final se determinara de acuerdo a las características, específicas (por ejemplo perfil de carga) de la celda al ciclo de carga en cuestión. Esto reduce el riesgo de sobrecarga dado que el voltaje final variará en dependencia de la extensión del desvanecimiento de la capacidad.

50

Reivindicaciones

1. Un método para cargar una celda de litio-azufre, dicho método comprende:
  - 5           monitorear el voltaje, de la celda durante la carga, como función del tiempo,  $t$ , o de la capacidad  $Q$ , determinar, en la región de voltaje, en la cual las transiciones de la celda entre la primera etapa de carga y la segunda etapa de carga, de la capacidad de referencia  $Q_{ref}$ , de la celda a la cual  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  están en su máximo,
  - 10          terminar de cargar cuando la capacidad de la celda alcanza  $a \cdot Q_{ref}$ , donde  $a$  es 1,1 hasta 1,4.
2. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en donde  $a$  es 1,2 hasta 1,3.
3. Un método como se reivindica en la reivindicación 2, en donde  $a$  es 1,25.
4. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la región de voltaje a la cual las transiciones de la celda entre la primera etapa de carga y la segunda etapa de carga es 1,5 hasta 2,4 V.
5. Un método como se reivindica en la reivindicación 4, en donde la región de voltaje a la cual las transiciones de la celda entre la primera etapa de carga y la segunda etapa de carga es 1,9 hasta 2,35 V.
6. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capacidad de referencia,  $Q_{ref}$ , es determinada mediante el cálculo, en la región de voltaje a la cual las transiciones de la celda entre la primera etapa y la segunda etapa de carga, del punto al cual  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  es máximo y  $d^2V/dt^2$  o  $d^2V/dQ^2$  es cero.
7. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capacidad de referencia,  $Q_{ref}$ , es determinada mediante el cálculo de  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  en un intervalo seleccionado de voltaje de 1,5 hasta 2,4V.
8. Un método como se reivindica en la reivindicación 7, en donde la capacidad de referencia,  $Q_{ref}$ , es determinada mediante el cálculo de  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  en un intervalo seleccionado de voltaje de 1,9 hasta 2,35 V.
9. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el cual se repite por al menos dos ciclos de carga de la celda de litio-azufre.
10. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el cual se repite para cada ciclo de carga de la celda de litio-azufre.
11. Un sistema de control de la batería para una celda de litio-azufre, dicho sistema comprende:
  - 45          una celda de litio-azufre,
  - medios para monitorear el voltaje,  $V$ , de la celda durante la carga como función del tiempo,  $t$ , o de la capacidad,  $Q$ ,
  - medios para determinar, en la región de voltaje donde las transiciones de la celda entre la primera etapa y la segunda etapa de carga, de la capacidad de referencia,  $Q_{ref}$ , de la celda a la cual  $dV/dt$  es máxima y,
  - medios para terminar la carga cuando la capacidad de la celda alcanza  $a \cdot Q_f$ , donde  $a$  es 1,1 hasta 1,4.
12. Un sistema como se reivindica en la reivindicación 11, el cual incluye medios para la determinación de la capacidad de referencia,  $Q_{ref}$ , a la cual  $dV/dt$  o  $dV/dQ$  está al máximo y  $d^2V/dt^2$  o  $d^2V/dQ^2$  es cero.
13. Un sistema como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, las cuales adicionalmente incluyen medios para acoplar el sistema a una celda de litio-azufre.

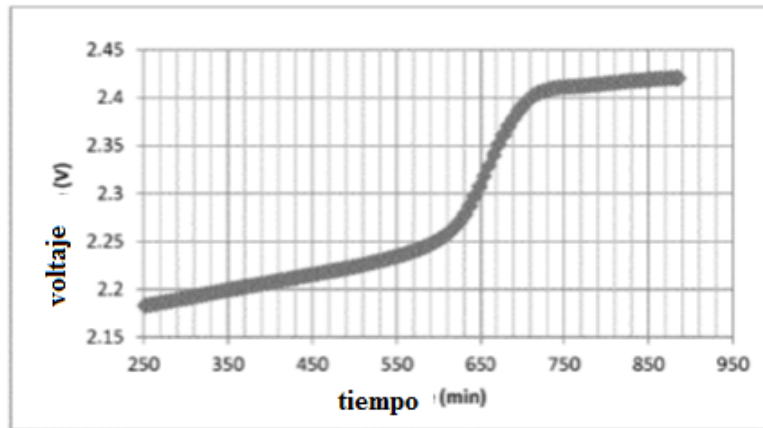


Figura 1

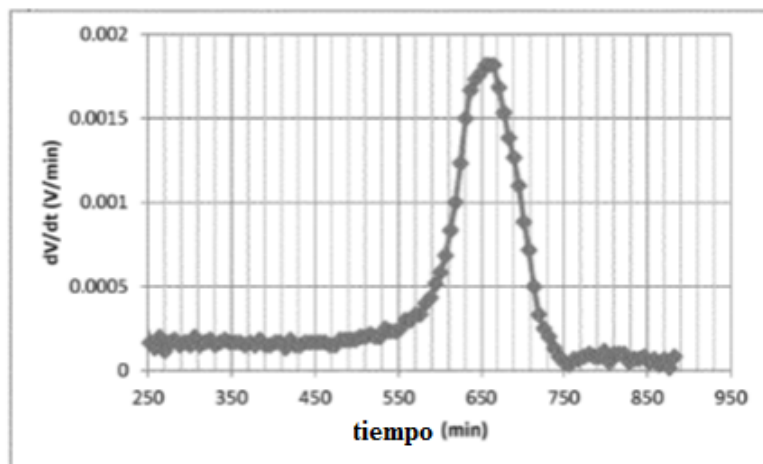


Figura 2

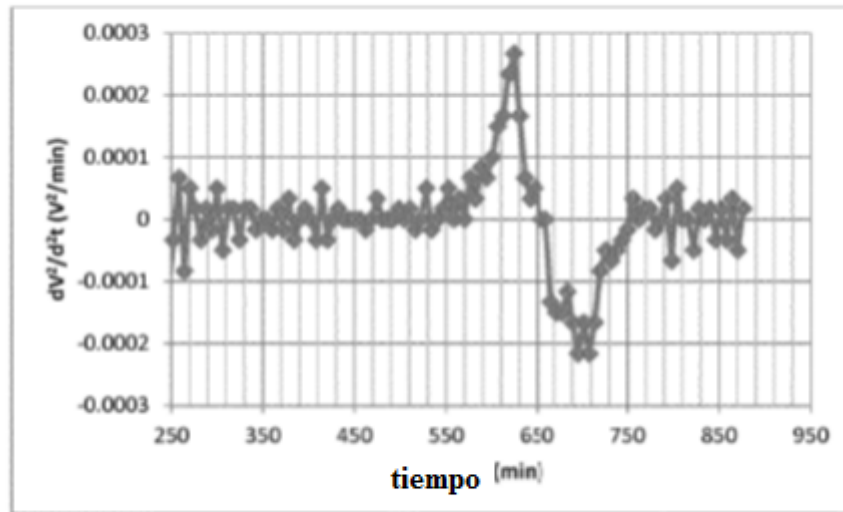


Figura 3