

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 354**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04	(2006.01) H01M 4/583	(2010.01)
H01M 4/58	(2010.01) H01M 4/02	(2006.01)
H01M 4/80	(2006.01) H01M 10/056	(2010.01)
H01M 10/0525	(2010.01)	
H01M 4/587	(2010.01)	
H01M 4/136	(2010.01)	
H01M 4/1397	(2010.01)	
H01M 4/62	(2006.01)	
H01M 10/0563	(2010.01)	
H01M 4/36	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2011** **PCT/EP2011/000507**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2011** **WO2011098233**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2011** **E 11702403 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017** **EP 2534719**

54 Título: **Celda de batería electroquímica recargable**

30 Prioridad:

12.02.2010 EP 10001458

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

16.06.2017

73 Titular/es:

ALEVO INTERNATIONAL S.A. (100.0%)
Rue des Finettes 110
1920 Martigny , CH

72 Inventor/es:

ZINCK, LAURENT;
PSZOLLA, CHRISTIAN;
RIPP, CHRISTIANE;
BORCK, MARKUS y
WOLLFARTH, CLAUDIA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 617 354 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

Celda de batería electroquímica recargable

5 La invención se refiere a una celda de batería de litio recargable con un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito que contiene una sal conductiva.

10 Las celdas de batería recargables son de gran importancia en muchos campos técnicos. En muchos casos, se utilizan para aplicaciones en las cuales solo son necesarias corrientes relativamente bajas, tal como en los teléfonos móviles. También existe un gran requerimiento de celdas de batería para aplicaciones de alta corriente siendo de especial importancia los sistemas de propulsión eléctricos para vehículos de motor. La presente invención se refiere en particular a celdas que también son adecuadas para aplicaciones de alta corriente.

15 Un requerimiento importante es una alta densidad de energía. La celda debe contener la cantidad más grande posible de energía eléctrica por peso unitario y volumen. El litio es particularmente ventajoso como un metal activo en este respecto.

20 En la práctica, las celdas de batería recargables son casi exclusivamente celdas de iones litio. Su electrodo negativo se compone de cobre revestido con carbono, en que los iones litio se insertan durante la carga. El electrodo positivo también se compone de un material de inserción, que es adecuado para absorber iones del metal activo. En general, el electrodo positivo se basa en óxido de litio-cobalto, que es revestido sobre un elemento recolector de corriente hecho de aluminio. Ambos electrodos son muy delgados (un espesor generalmente menor que 100 μm). Durante la carga, los iones del metal activo son extraídos del electrodo positivo e insertados en el electrodo negativo. El proceso inverso tiene lugar durante la descarga. El transporte de los iones entre los electrodos es realizado por el electrolito, que proporciona la movilidad de iones requerida. Las celdas de iones litio contienen un electrolito que consiste en una sal de litio (por ejemplo LiPF_6) disuelta en un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes (por ejemplo basada en carbonato de etileno). En lo sucesivo, las celdas también serán referidas como "celdas de iones litio orgánicas".

30 Las celdas de iones litio orgánicas son problemáticas con respecto a la seguridad. Los riesgos de seguridad los presenta en particular el electrolito orgánico. Si una celda de iones litio comienza a arder o incluso explota, el disolvente orgánico del electrolito forma el material combustible. Con el propósito de evitar estos riesgos, es necesario tomar medidas adicionales, particularmente con respecto a la regulación exacta de los procesos de carga y descarga y con respecto a las medidas de seguridad adicionales en la construcción de baterías. Por ejemplo, la celda puede contener componentes que se funden en el caso de un fallo e inundan la batería con plástico fundido. Sin embargo, estas medidas conducen a costes incrementados y un aumento del volumen y peso, reduciendo de ese modo la densidad de energía.

40 Los problemas son particularmente graves si las celdas de batería deben ser desarrolladas para aplicaciones de alta corriente. Los requisitos con respecto a la estabilidad y seguridad de operación a largo plazo son particularmente altos. El término "celdas de alta corriente" se utiliza en este documento para designar celdas que (a un voltaje nominal) tienen una capacidad de carga de corriente referida al área de electrodo (en lo sucesivo "capacidad de carga de corriente específica de superficie") de por lo menos 10 mA/cm^2 , preferentemente por lo menos 50 mA/cm^2 y de manera especialmente preferente por lo menos 150 mA/cm^2 .

45 Existe una gran necesidad de celdas de batería recargables, mejoradas que se satisfagan en particular los siguientes requisitos:

- 50 - Datos de energía eléctrica muy buenos, en particular densidad de energía alta y simultáneamente corrientes extraíbles altas (densidad de energía).
- Seguridad, también bajo las difíciles condiciones ambientales en un vehículo de motor.
- 55 - Vida útil prolongada, en particular un gran número de ciclos útiles de carga y descarga.
- El precio más bajo posible, es decir materiales económicos y métodos de producción con complejidad mínima.
- Otros requisitos importantes para la operación práctica tal como capacidad de sobrecarga y capacidad de descarga profunda.

60 La invención se basa en el problema técnico de proporcionar una celda de batería que, en conjunto, satisfaga estos requisitos parcialmente contradictorios mejor que hasta el momento.

65 El problema técnico es resuelto por una celda de batería de litio recargable, electroquímica de acuerdo con la reivindicación 1

En adelante se usa la abreviatura “LEP” para fosfato de hierro y litio.

En el contexto de la invención, el término “electrolito basado en SO₂” (SO₂ based electrolyte) designa un electrolito que contiene SO₂ no solo en una concentración baja como un aditivo, sino en que el SO₂ hace posible por lo menos en algún grado la movilidad de iones de la sal conductiva contenida en el electrolito, asegurando de esa manera el transporte de carga. De manera esencialmente preferible, el electrolito está libre de materiales orgánicos, por lo cual “esencialmente libre” se debe interpretar de tal manera que la cantidad de cualquier material orgánico presente sea pequeña de modo que no represente ningún riesgo de seguridad. Las celdas de litio con un electrolito basado en SO₂ son referidas en lo sucesivo como celdas de Li-SO₂.

Desde hace mucho tiempo ha habido discusiones acerca de los electrolitos basados en SO₂ para celdas de litio. En

(1) “Handbook of Batteries”, David Linden (Editor), 2a edición McGraw-Hill, 1994

se enfatiza la alta conductividad iónica de un electrolito inorgánico basado en SO₂. Se establece que este electrolito también es ventajoso con respecto a otros datos eléctricos. Se establece además en el mismo que los sistemas con un electrolito basado en SO₂ han estado bajo investigación durante largo tiempo y aún son de interés para aplicaciones especiales, pero que la aplicabilidad comercial adicional está limitada, en particular puesto que el electrolito es tóxico y sumamente corrosivo.

3 de febrero de 2015

En células de iones litio orgánicas se usa SO₂ ocasionalmente como constituyente de electrolito adicional. Por ejemplo, en el documento WO 2008/147751 A1 se describe una celda electroquímica con un electrolito, que contiene nitrilos como disolvente. Mediante el uso de estos nitrilos se alcanzará una menor viscosidad, un menor punto de fusión, una mayor constante dieléctrica, una alta resistencia a la oxidación, una alta estabilidad anódica y una vida útil elevada a altas temperaturas. Como aditivo para mejorar la conductividad a bajas temperaturas se usará en algunas formas de realización la celda descrita en ese documento SO₂. Se menciona una pluralidad de posibles materiales de cátodos, entre ellos también LEP.

Las celdas de batería con electrolitos de SO₂ se describen en los siguientes documentos, por ejemplo:

(2) Patente de los Estados Unidos n.º 5.213.914

(3) documento WO 00/44061 y Patente de los Estados Unidos n.º 6.709.789

(4) documento WO 00/79631 y Patente de los Estados Unidos n.º 6.730.441

(5) documento WO 2005/031908 y US 2007/0065714

(6) L. Zinck et al. “Purification process for an inorganic rechargeable lithium battery and new safety concepts”, J. Appl. Electrochem., 2006, 1291-1295

(7) documento WO 2008/058685 y Solicitud de Patente de los Estados Unidos n.º 2010/0062341

(8) documento WO2008/147751 y documento WO 2009/077140

En los ejemplos de realización de estos documentos, los electrodos positivos siempre se basan en un óxido metálico de litio, en particular a base de óxido de litio-cobalto.

Los fosfatos de metal de litio también han sido conocidos durante un largo tiempo como un material de electrodo positivo para las celdas de iones litio con electrolitos orgánicos. Las investigaciones experimentales, iniciales se notifican en

(9) Patente de los Estados Unidos n.º 5.910.382

(10) Padhi et al. “Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries” J. Electrochem. Soc., 1997, 1188-1194

En los documentos (9) y (10), se estudian los materiales de cátodo para celdas de litio que contienen el polianión (PO₄)³⁻. El estudio se refiere a compuestos con los metales MN, Fe, Co y Ni que están presentes en dos diferentes estructuras, específicamente la estructura de olivino y la estructura de NASICON. La influencia de las estructuras sobre la inserción de litio se describe y los experimentos con celdas de baterías se reportan en este documento en los cuales se realizó un número pequeño de ciclos de carga (máximo de 25 ciclos).

Los documentos (9) y (10) también enfatizan los problemas que están asociados con el uso de electrodos de LEP en las celdas de iones litio. Un voltaje de celda de solo 3,5 V se describe incluso para una carga de corriente muy pequeña específica de superficie de 0,05 mA/cm². En comparación, el voltaje de celda con un electrodo de óxido de litio-cobalto es 4 V y de esta manera aproximadamente 14 % más alto. Adicionalmente, la conductividad eléctrica del LEP es muy pobre. Esto conduce a una disminución significativa en el voltaje de la celda aún con cargas de corriente bajas. La capacidad de las celdas también muestra una fuerte dependencia en la carga de corriente y desciende a valores que hacen que la celda sea esencialmente inútil aún con una carga de corriente específica de superficie menor que 0,2 mA/cm².

De acuerdo con

(11) Patente de los Estados Unidos n.º 7.338.734

estos problemas se pueden resolver, en una celda de iones litio con electrolito orgánico, al agrandar el área superficial específica del material activo del electrodo positivo (en otras palabras utilizando un material que consiste de partículas muy pequeñas) y utilizar en lugar de un fosfato de litio-hierro puro un material que está dopado con uno de los elementos de los grupos II A, III A, IV A, V A, VI A y III B del sistema periódico, en particular niobio.

En comparación con las celdas de iones litio orgánicas que son conocidas previamente con un electrodo de LEP positivo, esto causa un mejoramiento significativo de los datos eléctricos. Sin embargo, la fabricación de las celdas

es muy compleja, particularmente debido al dopado requerido del material de LEP, debido a la producción de fracciones de LEP muy finas, debido a la fundición de capas de electrodo delgadas (de tipo película) y debido al ensamblaje de las celdas con las capas de electrodo delgadas.

5 En el contexto de la presente invención se constató, sorprendentemente, que los datos de energía eléctrica muy buenos, también para aplicaciones de alta corriente, se pueden lograr con sustancialmente menos gasto mediante el uso de un electrodo de LEP positivo en una celda de Li-SO₂, de acuerdo con la reivindicación 1. A este respecto es posible utilizar fosfato de iones litio incluso sin dopado y aún garantizar una alta capacidad de carga de corriente. Tampoco es necesario utilizar un LEP de grano extremadamente fino. En el contexto de la invención, se ha encontrado ventajoso utilizar un LEP con un área superficial específica no mayor que 40 m²/g, medida de acuerdo con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). También es posible utilizar ventajosamente materiales con no más de 30 m²/g e incluso materiales con no más de 15 m²/g. El tamaño de partícula promedio, preferido es por lo menos 0,2 µm. También es posible utilizar ventajosamente materiales con un tamaño de partícula promedio de por lo menos 0,5 µm, por lo menos 1 µm o incluso por lo menos 2 µm.

15 El electrodo positivo de acuerdo con la invención es preferentemente poroso. Sin embargo, la porosidad no debe ser muy alta preferentemente. Los siguientes valores máximos para porosidad se prefieren particularmente en este orden: 50 %, 45 %, 40 %, 35 %, 30 %, 25 %, 20 %.

20 Durante la operación de la celda, los poros del electrodo positivo son llenados completamente de preferencia con electrolito. Las sales conductivas adecuadas del electrolito son en particular aluminatos, halogenuros, oxalatos, boratos, fosfatos, arseniatos y galatos de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. En el contexto de la invención un tetrahaloaluminato de litio se utiliza preferentemente y de manera especialmente preferente un tetracloroaluminato de litio.

25 El electrolito contiene preferentemente por lo menos 2,0 moles de SO₂ por mol de sal conductiva, los siguientes valores son preferidos adicionalmente en este orden: por lo menos 2,5 moles de SO₂ por mol de sal conductiva, por lo menos 3,0 moles de SO₂ por mol de sal conductiva, por lo menos 4,0 moles de SO₂ por mol de sal conductiva. Los inventores han descubierto, sorprendentemente, que un electrolito con una concentración relativamente baja de sal conductiva es ventajoso, en particular con respecto a la estabilidad sobre un número grande de ciclos y a pesar de la presión de vapor resultante más alta.

30 Un celda de acuerdo con la invención es particularmente ventajosa si el espesor del electrodo positivo es de por lo menos 0,25 mm, preferentemente por lo menos 0,3 mm, más preferentemente por lo menos 0,4 mm, aún más preferentemente por lo menos 0,5 mm y de manera especialmente preferente por lo menos 0,6 mm. La cantidad de material activo con respecto a la superficie del electrodo positivo ("carga") también debe ser alta. Es preferible por lo menos 30 mg/cm², los siguientes valores mínimos son más preferidos en este orden: 40 mg/cm², 60 mg/cm², 80 mg/cm², 100 mg/cm², 120 mg/cm² y 140 mg/cm².

40 Las ventajas significativas están asociadas con el gran espesor del electrodo positivo y la carga correspondientemente alta con el material activo. En particular, la capacidad referida al área del electrodo positivo ("capacidad específica de superficie") es muy alta. La capacidad teórica de LEP es 169 mAh/g. En una prueba experimental de la invención, se descubrió que este valor teórico se logra en una aproximación muy buena (más de 90 %) en una celda de Li-SO₂. La capacidad específica de superficie del electrodo positivo es preferentemente por lo menos 5 mAh/cm², los siguientes valores mínimos se prefieren aún más en este orden: 7,5 mAh/cm², 10 mAh/cm², 12,5 mAh/cm², 15 mAh/cm², 20 mAh/cm², 25 mAh/cm².

50 En el contexto de la invención se estableció que al combinar un electrodo de LEP y un electrolito a base de SO₂ es posible fabricar una celda de batería electroquímica que está mejorada significativamente con respecto a los requisitos combinados descritos anteriormente, las celdas son particularmente adecuadas para aplicaciones relacionadas con la electromovilidad (vehículos de baterías e híbridos, por ejemplo):

- La carga alta del electrodo positivo y la alta capacidad resultante específica de superficie permiten la producción de celdas que tienen una alta capacidad total con un área de electrodo relativamente pequeña. La carga puede exceder significativamente los valores mínimos establecidos anteriormente y puede alcanzar un valor mayor que 100 mg/cm². Entonces se requiere un área de solo 60 cm² para una capacidad de 1 Ah. El área de electrodo requerida es un factor de tres menos que para los electrodos de LEP convencionales descritos para las celdas de iones litio orgánicas, las cuales tienen un espesor de 50 a 90 µm y una carga superficial de 4 a 6 mAh/cm² y las cuales requieren consecuentemente un área de electrodo total de 170 a 250 cm² para proporcionar una capacidad de 1 Ah. Como resultado del área reducida del electrodo positivo, las áreas del separador y del electrodo negativo también se reducen. Adicionalmente, por ejemplo en el caso de celdas prismáticas con una pluralidad de electrodos, se requiere un número más pequeño de lengüetas recolectoras de corriente para la conexión con las terminales de la celda. También la interconexión de los electrodos en el alojamiento es mucho más simple con un pequeño número de electrodos.

65 - La capacidad de carga de corriente es muy alta. Los electrodos positivos de acuerdo con la invención pueden

proporcionar una carga de corriente específica de superficie de 300 mA/cm², por ejemplo.

- Por lo menos 90 % de la capacidad teórica del electrodo positivo se puede utilizar en la práctica. Esto significa que los iones litio pueden ser extraídos casi completamente del electrodo positivo durante la carga e insertados en el electrodo positivo nuevamente durante la descarga. De acuerdo con la invención también permite obtener buenos valores con respecto a la dependencia de la capacidad en la capacidad de carga de corriente. En otras palabras, una gran parte de la capacidad original de la celda aún está disponible para la carga de alta corriente. En conjunto, durante la vida útil de la celda, la capacidad prácticamente útil de la celda de acuerdo con la invención es más alta que con un electrodo de óxido de litio-cobalto, aunque la capacidad teórica del LEP solo es de 60 % en comparación con el óxido de litio-cobalto.
- Es posible el número alto de ciclos de carga y descarga requerido para aplicaciones de electromovilidad. Se lograron más de 9000 ciclos completos en la prueba experimental.
- No es necesario regenerar el electrolito al sobrecargar la celda, tal como se describe en el documento (8), por ejemplo. Consecuentemente, la eficiencia coulométrica se incrementa. Sin embargo, la celda de acuerdo con la invención tiene capacidad de sobrecarga si ésta se requiere en una aplicación específica.
- La auto-descarga de la celda de acuerdo con la invención es excepcionalmente baja. Por lo tanto, se puede almacenar durante un largo período en condición cargada y se puede utilizar inmediatamente sin renovar la carga. Adicionalmente, el riesgo de seguridad de la "inestabilidad térmica" asociada con la auto-descarga, como se describe en el documento (2) por ejemplo, se elimina.
- La estabilidad de un electrodo de carbono negativo, como se utiliza preferentemente en el contexto de la invención, se mejora significativamente. El electrodo negativo puede ser fabricado incluso sin un aglutinante.
- No es necesario utilizar una porción relativamente alta de mejorador de conductividad basado en carbono en el material activo del electrodo positivo, como se describe en los documentos (9), (10) y (11). Preferentemente, son suficientes cantidades relativamente pequeñas de mejorador de conductividad. El contenido de carbono del electrodo positivo es preferentemente menor que el 10 % en peso, los siguientes valores mínimos se prefieren adicionalmente en este orden: 7 % en peso, 5 % en peso, 2 % en peso.
- La porción de aglutinante también puede ser muy baja. El electrodo positivo contiene preferentemente no más de 10 % de aglutinante, los siguientes valores máximos se prefieren adicionalmente en este orden: 7 % en peso, 5 % en peso, 2 % en peso.

Basándose en la información disponible antes de la invención, no se podría esperar que una celda de Li-SO₂ con LEP como el material activo del electrodo positivo fuera funcional e incluso particularmente ventajosa.

- Como se mencionara, el voltaje de celda de una celda de iones litio con LEP es casi 15 % más bajo que el voltaje de celda de una celda de iones litio con óxido de litio-cobalto. Consecuentemente, se debe esperar un valor correspondientemente más bajo de la densidad de energía.
- Los documentos publicados previamente sobre celdas de Li-SO₂ describieron un electrodo positivo a base de un óxido, particularmente óxido de litio-cobalto, como que es ideal en combinación con el electrolito de SO₂. En el documento (5), un proceso de limpieza activador se recomendó para mejorar las propiedades del electrodo.
- Los electrodos están en contacto con el electrolito en la celda y por lo tanto pueden reaccionar principalmente solo con el electrolito. Por lo tanto, el electrolito es decisivo para las posibles reacciones de los materiales contenidos en los electrodos. Una característica problemática de un electrolito a base de SO₂, como ya se describió en el documento (1), es su alto nivel de corrosividad. El comportamiento químico del LEP en un electrolito orgánico no dice nada acerca de su resistencia química en un electrolito inorgánico a base de SO₂ fundamentalmente diferente. Desde que el óxido de litio-cobalto ha sido probado por sí mismo en una celda de Li-SO₂, se buscaron alternativas, si acaso, en compuestos de óxido químicamente relacionados.
- Se observó buena conductividad ya que es la ventaja más importante de un electrolito a base de SO₂. Por otra parte, se sabía que el LEP es un material de electrodo de conducción muy pobre. Partiendo de esto, parecía ilógico, cuando se desarrollaba una celda de batería para aplicaciones de alta corriente, combinar un electrolito que sea ventajoso con respecto a la resistencia interna de la celda con un material de electrodo que sea obviamente desventajoso en este respecto.
- Ya se mencionó en el documento (1) que la selección de materiales de electrodo positivo para una celda de Li-SO₂ está restringida a estos compuestos que son reducidos a potenciales por encima del potencial de reducción de SO₂. Puesto que el potencial de reducción de LEP (2,9 V) es considerablemente más bajo que aquel del óxido de litio-cobalto (3,5 V), solo permanece un intervalo de voltaje reducido en que la celda debe ser cargada y descargada completamente de manera preferible. Cuando se somete a prueba el LEP en una celda orgánica de

acuerdo con los documentos (9) y (10), solo aproximadamente 60 % del litio se extrajo del LEP, aunque la carga y descarga tuvieron lugar con una carga de corriente específica de superficie extremadamente baja de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

- 5 Tanto el electrodo positivo a base de LEP como el electrodo negativo a base de carbono son electrodos de intercalación que operan mediante la inserción del metal activo litio en su estructura de cuadrícula durante la carga y descarga. A estos electrodos de intercalación, y generalmente también otros electrodos de inserción que son adecuados para absorber internamente litio, se refiere a una configuración preferida de la invención, de acuerdo con la cual por lo menos uno de los electrodos en las celdas de batería con un electrolito a base de SO_2 es un electrodo de inserción adecuado para captar iones litio, el electrodo es tratado previamente para reducir las capas de recubrimiento. Esta forma de realización es ventajosa para la celda de batería de litio, recargable, descrita anteriormente con un electrodo positivo de LEP, pero también es de importancia para todos los electrodos de inserción en un electrolito a base de SO_2 .
- 10
- 15 El tratamiento previo para la reducción de capas de recubrimiento se refiere a la formación de capas de recubrimiento sobre la superficie de electrodos de inserción durante los ciclos de carga iniciales. La formación de capas de recubrimiento no solo consume corriente de carga, sino que también conduce a un consumo irreversible de componentes activos del sistema de la batería y de esta manera a una reducción en la capacidad para la vida útil restante de la batería. La pérdida de capacidad asociada con la formación de capas de recubrimiento se reduce por medio del tratamiento previo para la reducción de capas de recubrimiento.
- 20

La invención se ilustra con mayor detalle a continuación por medio de las figuras. Las particularidades mostradas y descritas pueden usarse individualmente o en combinación para crear configuraciones preferidas de la invención. Muestran:

- 25 la Figura 1 una representación en corte transversal de una celda de batería de acuerdo con la invención;
la Figura 2 una representación en corte transversal de una espuma de metal adecuada para la invención;
la Figura 3 una representación en corte transversal de un electrodo positivo;
la Figura 4 la dependencia de la capacidad de descarga en el número de ciclos para un experimento realizado con un electrodo positivo;
30 la Figura 5 la dependencia de la capacidad de descarga en la velocidad de descarga para un experimento realizado con un electrodo positivo en comparación con los resultados publicados;
la Figura 6 la dependencia de la resistencia eléctrica de un electrodo en el número de ciclos para un experimento realizado con un electrodo positivo;
35 la Figura 7 la dependencia de la capacidad en el número de ciclos para un experimento realizado con dos diferentes electrodos positivos;
la Figura 8 la dependencia de la capacidad en el número de ciclos para un experimento adicional realizado con dos diferentes electrodos positivos;
la Figura 9 la dependencia de la capacidad de descarga en el número de ciclos para un experimento realizado con dos diferentes electrodos positivos;
40 la Figura 10 la dependencia de la capacidad en el número de ciclos para un experimento de larga duración;
la Figura 11 la dependencia del voltaje eléctrico en la capacidad de carga para tres electrodos negativos tratados previamente de manera diferente.

- 45 El alojamiento 1 de la celda de batería recargable 2 mostrado en la Figura 1 incluye una ordenación de electrodos 3 que comprende una pluralidad (tres en el caso mostrado) de electrodos positivos 4 y una pluralidad (cuatro en el caso mostrado) de electrodos negativos 5. Los electrodos 4, 5 están conectados de la manera usual con los contactos terminales correspondientes 9, 10 de la batería por medio de los contactos de electrodos 6, 7. La celda es llenada con un electrolito a base de SO_2 , no mostrado en las figuras, de tal manera que el electrolito penetra preferentemente por completo dentro de todos los poros, particularmente dentro de los electrodos 4, 5.
- 50

- Como es común, los electrodos 4, 5 tienen una forma plana, es decir están formados como capas que tienen un espesor que es pequeño en relación con su extensión en las otras dos dimensiones. Son separados entre sí por los separadores 11. El alojamiento 1 de la celda prismática mostrada es esencialmente cuboide, los electrodos y las paredes mostradas en la sección transversal en la Figura 1 se extienden perpendicularmente al plano de dibujo y son esencialmente rectos y planos. Sin embargo, la celda de acuerdo con la invención también se puede diseñar como una celda enrollada helicoidalmente.
- 55

- Los electrodos 4, 5 comprenden usualmente un elemento recolector de corriente, que está hecho de metal y sirve para proporcionar la conexión electrónicamente conductiva requerida del material activo del electrodo respectivo. El elemento recolector de corriente está en contacto con el material activo involucrado en la reacción del electrodo respectivo. Preferentemente, el elemento recolector de corriente del electrodo positivo, más preferentemente también el elemento recolector de corriente del electrodo negativo, se proporcionan en la forma de una estructura metálica, porosa, tridimensional, particularmente en la forma de una espuma de metal. El término "estructura metálica, porosa, tridimensional" designa en este contexto cada estructura hecha de metal que no solo se extiende como una hoja delgada únicamente sobre la longitud y
- 60
- 65

anchura del electrodo plano, sino que también se extiende sobre su dimensión de espesor, y la cual es porosa de tal manera que el material activo del electrodo puede incorporarse en los poros.

La Figura 2 muestra una imagen de microscopio electrónico de una sección transversal de una estructura de espuma de metal adecuada para la invención. Basándose en la escala indicada, es evidente que los poros P tienen en promedio un diámetro mayor que 100 μm y de esta manera son relativamente grandes. En lugar de la espuma de metal, también es posible utilizar una estructura metálica, tridimensional, diferente, por ejemplo en la forma de una lana de metal o tejido de metal.

Durante la fabricación del electrodo, el material de LEP se incorpora en la estructura porosa del elemento recolector de corriente de tal manera que llena uniformemente los poros del elemento recolector de corriente a lo largo de todo el espesor de la estructura metálica. El material luego se prensa bajo alta presión, el espesor después de la operación de prensado es preferentemente no mayor que 50 %, de manera especialmente preferente no mayor que 40 %, del espesor inicial.

La estructura de electrodo resultante se muestra en la Figura 3, nuevamente en la forma de una imagen de microscopio electrónico. El material de electrodo se enfrió en nitrógeno líquido y luego se rompió, debido a que una operación de corte habría corrompido las características estructurales. A pesar de cierto daño material causado por el rompimiento, las características primarias de la estructura de un electrodo positivo de acuerdo con la invención son claramente visibles en la Figura 3.

El electrodo es muy grueso en comparación con los electrodos de LEP conocidos. En el ejemplo mostrado en este punto, el espesor d es de aproximadamente 0,6 mm. La estructura metálica, porosa, tridimensional 13 del elemento recolector de corriente se extiende esencialmente a lo largo de todo el espesor del elemento recolector de corriente y el material de LEP activo 15 se distribuye esencialmente de manera homogénea en el mismo. Con respecto a las dos condiciones establecidas, "esencialmente" se debe interpretar de tal manera que la función de la celda solo es deteriorada ligeramente por algunas desviaciones. En cualquier caso, la estructura metálica, porosa debe extenderse sobre por lo menos 70 %, preferentemente por lo menos aproximadamente 80 %, del espesor del electrodo.

El electrodo positivo contiene un aglutinante para mejorar su resistencia mecánica. En el contexto de la invención, los aglutinantes fluorados, en particular THV (terpolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno) y PVDF (poli(fluoruro de vinilideno)), han resultado adecuados. Ventajosamente, es suficiente si el aglutinante está contenido en el electrodo en una concentración relativamente baja.

El electrodo negativo contiene como material activo preferentemente carbono en una forma adecuada como material de inserción para captar iones litio. La estructura es preferentemente similar a aquella del electrodo positivo con las siguientes características:

- Para el electrodo negativo también, el elemento recolector de corriente tiene preferentemente una estructura metálica, porosa, tridimensional, en particular en la forma de una espuma de metal.
- Es relativamente gruesa, teniendo un espesor de por lo menos 0,2 mm, los siguientes valores se prefieren adicionalmente en este orden: 0,3 mm, 0,4 mm, 0,5 mm, 0,6 mm.
- La cantidad de material activo del electrodo negativo con respecto a su superficie es por lo menos 10 mg/cm^2 , los siguientes valores se prefieren adicionalmente en este orden: 20 mg/cm^2 , 40 mg/cm^2 , 60 mg/cm^2 , 80 mg/cm^2 , 100 mg/cm^2 .
- La capacidad específica de superficie es preferentemente por lo menos 2,5 mAh/cm^2 , los siguientes valores se prefieren adicionalmente en este orden: 5 mAh/cm^2 , 10 mAh/cm^2 , 15 mAh/cm^2 , 20 mAh/cm^2 , 25 mAh/cm^2 , 30 mAh/cm^2 .
- Es preferentemente porosa, teniendo una porosidad no mayor que 50 %, los siguientes valores se prefieren adicionalmente en este orden: 45 %, 40 %, 35 %, 30 %.
- La proporción de aglutinante es preferentemente no mayor que 5 % en peso, más preferentemente no mayor que 3 % en peso y de manera especialmente preferente no mayor que 1 % en peso. Un electrodo negativo que no contiene ningún aglutinante se prefiere particularmente.

La información adicional sobre la invención y sus configuraciones preferidas se proporciona con base en los experimentos descritos a continuación.

Experimento 1:

Una pasta se produjo utilizando los siguientes componentes:

94 % en peso de fosfato de litio-hierro no dopado con un revestimiento superficial de carbono; tamaño de partícula promedio de aproximadamente 2 - 3 μm

2 % en peso de negro de carbono como agente de conductividad

4 % en peso de THV como aglutinante,

primero el aglutinante se disolvió en acetona, luego el negro de carbono se agregó a la solución mientras se agitaba y finalmente la masa activa se agregó alternadamente con disolvente adicional, también mientras se agitaba.

La pasta se incorporó homogéneamente en una espuma de metal que tenía una porosidad inicial mayor que 90 % y se secó durante una hora a 50 °C. Después del enfriamiento, el material de electrodo se presionó por medio de una calandria a un espesor de 0,6 mm, comenzando a partir de un espesor inicial de 1,6 mm. Luego se sujetó a un proceso de templadura a 180 °C. El material de electrodo resultante tuvo una sección transversal que correspondía a la Figura 3.

Las piezas con un tamaño de 1 cm^2 se cortaron del material de electrodo. Las piezas tuvieron una capacidad de aproximadamente 13 mAh. Luego se examinaron en una celda E con una ordenación de tres electrodos, en la cual el electrodo de referencia y el contraelectrodo se hicieron de litio metálico. El electrolito utilizado en la celda E tuvo la composición $\text{LiAlCl}_4 \cdot 1,5 \text{ de } \text{SO}_2$.

Con el propósito de determinar las capacidades de descarga de los electrodos para diferentes cargas de corriente, 40 ciclos de carga y descarga se realizaron en las celdas E. La carga tuvo lugar en cada caso con la misma velocidad de carga de 1 C ("C" indica un factor de la capacidad nominal cargada o descargada en una hora). La descarga tuvo lugar después de cada operación de carga, en donde las celdas son descargadas a las siguientes velocidades en los 40 ciclos:

10 ciclos 1 C

cada 4 ciclos 2 C, 4 C, 8 C, 10 C, 15 C

10 ciclos 1 C.

La carga tuvo lugar hasta un voltaje de 3,7 V. La descarga terminó a un voltaje de 3,2 V.

La Figura 4 muestra, como valores promedio durante los ocho experimentos, la capacidad de descarga Q_D en mAh/g como una función del número de ciclos. Es evidente a partir de la figura que una gran porción de la capacidad nominal aún está disponible incluso con velocidades de descarga muy altas. Si, por ejemplo, la celda se descarga con una alta corriente de tal manera que se vacía en seis minutos (10 C), aún es posible extraer dos tercios de la capacidad nominal.

La Figura 5 resume los resultados ilustrados en la Figura 4, que muestran la capacidad de descarga Q_D como una función de la velocidad de descarga C (gráfica A). La gráfica B muestra valores de la publicación (12) W. Porcher et al. "Design of Aqueous Processed Thick LiFePO_4 Composite Electrodes for High-Energy Lithium Battery, J. Electrochem. Soc., 2009, A133 - A144.

Esta publicación describe la producción de electrodos relativamente gruesos para celdas de iones litio orgánicas. En este punto, un espesor de 0,2 mm ya se considera como grueso (en comparación con los espesores previamente usuales). Los electrodos son fabricados con un aglutinante soluble en agua en una suspensión acuosa. La capacidad resultante con respecto a su superficie ("densidad de capacidad") se especifica como 3 mAh/ cm^2 , con una carga de 20 mg/ cm^2 y un espesor de electrodo de 200 μm . Los datos de medición representados gráficamente en la Figura 5 se tomaron de la Figura 1 en la página A135 de la publicación para su mejor material ("CMC"). Es evidente que la capacidad disminuye con la velocidad de descarga mucho más rápido que para el electrodo de acuerdo con la invención. Para una velocidad de descarga de 10 C, por ejemplo, el electrodo positivo descrito en la publicación para una celda de iones litio orgánica tiene una capacidad de descarga de 18 mAh/g en comparación con 100 mAh/g para la presente invención. La comparación se resume por medio de la siguiente Tabla 1:

Tabla 1:

	Invención	Porcher et al.
Capacidad superficial [mAh/ cm^2]	13	3
Carga con masa activa [mg/ cm^2]	76	20
Espesor del electrodo [μm]	500	200
Capacidad de descarga específica por 10C [mAh/g]	100	18

La Figura 6 muestra los valores para la resistencia R del electrodo que se midieron en las celdas E después de la carga, como una función de número de ciclos. A pesar de las velocidades de descarga muy altas, la resistencia del electrodo permanece estable en gran medida en el intervalo entre 0,6 y 0,8 ohms.

Experimento 2:

Para este experimento, una celda enrollada helicoidalmente del tipo Sub-C se produjo, los electrodos tenían una capacidad de 17 mAh/cm² (electrodo positivo con masa de LEP como para el experimento 1).

Los electrodos se enrollaron en una espiral junto con un separador colocado entre ellos y colocado en el alojamiento Sub-C. Esto luego se llenó con una solución de electrolito con la composición LiAlCl₄·6SO₂.

La celda se cargó con una velocidad de carga de 0,7 C a 831 mAh. La corriente de descarga fue 10 A, que corresponde a una velocidad de descarga de 7 C. La descarga se detuvo a un voltaje de celda de 2 V y con una capacidad extraída de 728 mAh. Esto corresponde a 88 % de la capacidad cargada. De esta manera, fue posible comprobar la alta capacidad de carga de corriente.

Experimento 3:

Utilizando un electrodo positivo de acuerdo con la invención y un electrodo positivo que contenía óxido de litio-cobalto como el material activo, pero que por otra parte tenía las mismas características, se determinó la dependencia de la capacidad en el número de ciclos de carga y descarga (cada uno con 1 C) en una celda E.

La Figura 7 muestra los resultados obtenidos utilizando un electrolito de SO₂ que contenía 1,5 moles de SO₂ por mol de sal conductiva (tetracloroaluminato de litio). La capacidad de descarga Q_D en porcentaje del valor teórico se representa gráficamente contra el número de ciclos de carga y descarga realizados, donde la gráfica A se refiere al electrodo de LEP y la gráfica B al electrodo de óxido de litio-cobalto. Es evidente que casi la capacidad teórica completa puede utilizarse prácticamente con los electrodos de LEP, mientras que en promedio solo alrededor de 60 % de la capacidad teórica está disponible en la práctica para el electrodo de comparación. Esto compensa esencialmente la capacidad teórica más alta del óxido de litio-cobalto (273 mAh/g) en comparación con el LEP (170 mAh/g).

La Figura 8 muestra los resultados de un experimento que difirió del experimento que sirvió como base para la Figura 7 únicamente con respecto a la concentración de la sal conductiva en el electrolito. En este caso, fue 4,5 moles de SO₂ por mol de LiAlCl₄. Es evidente que el electrodo de LEP también se comporta muy bien en el electrodo que contiene una concentración más baja de sal conductiva (gráfica A), mientras que la capacidad para el electrodo de óxido de litio-cobalto desciende rápidamente a valores inaceptablemente bajos (gráfica B).

Experimento 4:

La Figura 9 muestra los resultados de un experimento en que la función de una celda completa con un electrodo de carbono negativo, un electrolito de SO₂ y un electrodo positivo de acuerdo con la invención con una capacidad de 19 mAh/cm² (gráfica A) se comparó con una celda con un electrodo positivo a base de óxido de litio-cobalto (gráfica B), pero que por otra parte tenía las mismas características. En este caso, el electrolito contenía 6 moles de SO₂ por mol de LiAlCl₄.

La capacidad de descarga Q_D en porcentaje del valor nominal se representa gráficamente contra el número de ciclos. Después de una disminución inicial, la capacidad extraíble para la celda de acuerdo con la invención es casi constante, mientras que disminuye rápidamente a valores inaceptablemente bajos para la celda de comparación. Esto confirma la superioridad de la celda de acuerdo con la invención, en particular en combinación con un electrolito que contiene una proporción relativamente alta de SO₂.

En conjunto, se descubrió en el contexto de la invención que es ventajoso utilizar un electrolito con un contenido relativamente bajo de sal conductiva en relación con la cantidad de SO₂. Esto contradice las recomendaciones proporcionadas predominantemente en las publicaciones anteriores sobre las celdas de litio-SO₂, para utilizar un electrolito con una proporción relativamente baja de SO₂, en particular con respecto a la presión de vapor.

Un medio para mejorar la estabilidad de capacidad de la celda la cual se puede utilizar alternativa o adicionalmente para el contenido alto de SO₂, es la adición de un halogenuro de litio, preferentemente un cloruro de litio, esta sal está contenida preferentemente como una mezcla en la masa activa del electrodo positivo.

La Figura 10 muestra los resultados de una prueba de larga duración con una celda como para la Figura 9, gráfica A, donde la capacidad extraída Q_D se representa gráficamente de nuevo contra el número de ciclos. La figura muestra aproximadamente 9,700 ciclos, en los cuales la reducción en la capacidad extraíble por 100 ciclos es excepcionalmente baja, específicamente menor que 0,4 %.

Tratamiento previo para reducir las capas de recubrimiento:

Como se describiera anteriormente, es posible mejorar la estabilidad de capacidad de las celdas de litio-SO₂ con por

lo menos un electrodo de inserción, particularmente un electrodo de intercalación, por medio de un tratamiento previo para reducir las capas de recubrimiento en por lo menos un electrodo de inserción. Existen varias posibilidades para esta finalidad.

- 5 Una primera posibilidad es sujetar el electrodo de inserción a un tratamiento de temperatura. Esto tiene aplicación en particular para los electrodos de carbono, los cuales son templados a una temperatura de por lo menos 900 °C bajo exclusión de oxígeno (preferentemente bajo un gas inerte) durante un largo tiempo (por lo menos 10, preferentemente por lo menos 20 y de manera especialmente preferente 40 horas).

- 10 Alternativa o adicionalmente, la formación de capas de recubrimiento sobre un electrodo de carbono negativo se puede reducir mediante el uso de un material de grafito con un área superficial específica relativamente baja.

De acuerdo con una forma de realización adicionalmente preferida, el tratamiento previo para reducir las capas de recubrimiento comprende proveer el electrodo correspondiente con un revestimiento superficial delgado.

- 15 Este revestimiento superficial puede efectuarse en particular por medio de la deposición atómica de capas. Este método ha sido utilizado en tiempos recientes para numerosos propósitos. Una visión general se proporciona, por ejemplo, en la publicación

(13) S. M. George "Atomic Layer Deposition: An Overview", Chem. Rev. 2010, 111-131.

- 20 Los parámetros de proceso deben adaptarse a los requisitos del electrodo. En el contexto de la invención, se descubrió que se obtienen ventajas particulares si el electrodo de carbono es tratado previamente con NO₂-TMA (dióxido de nitrógeno-trimetilaluminio). Esto siembra una capa funcional, inicial sobre el carbono, esta capa es ventajosa para el tratamiento de ALD subsecuente. En este contexto, se puede hacer referencia adicionalmente a
- 25 (14) G. M. Sundaram et al. "Leading Edge Atomic Layer Deposition Applications" ECS Transactions, 2008, 19-27.

Preferentemente, el revestimiento por medio de ALD se refiere a una capa delgada de Al₂O₃. De acuerdo con el conocimiento actual, el SiO₂ es una alternativa adecuada.

- 30 Una posibilidad adicional para aplicar un revestimiento superficial adecuado para reducir las capas de recubrimiento es el revestimiento por inmersión. Para esta finalidad, cualquier material activo de inserción propuesto para el procesamiento en el electrodo o el electrodo completo se pone en contacto con una solución de reacción que contiene materiales de partida adecuados para la formación de la capa. Luego se realiza un tratamiento de temperatura para formar y endurecer la capa. El siguiente método se puede utilizar, por ejemplo:

- 35 Isopropanol, agua, ácido clorhídrico 1 molar y tetraetilortosilicato se mezclan en una relación molar de 3:1:1:1. La solución se mantiene a temperatura ambiente. Luego se diluye con isopropanol en la relación de volumen 1:1. Los electrodos a ser tratados se sumergen en la solución de reacción durante 30 segundos o, si se observa la formación de burbujas, hasta que se ha detenido la formación de burbujas. Los electrodos luego se secan en un
- 40 gabinete de secado a 200 °C sin vacío durante 48 horas.

La Figura 11 muestra los resultados de un experimento con los siguientes materiales de electrodo:

- 45 A electrodo negativo sin tratamiento previo para reducir las capas de recubrimiento
- B electrodo negativo donde el material activo se trató previamente por medio del revestimiento por inmersión con la formación de una capa de SiO₂, antes de la incorporación en el electrodo
- 50 C electrodo negativo que se trató previamente en su conjunto por medio del revestimiento por inmersión con la formación de una capa de SiO₂.

- Los tres electrodos experimentales se examinaron por medio de una celda E. Durante la carga del electrodo, el voltaje U contra litio se representó gráficamente en voltios frente al estado de carga Q, como una fracción de la capacidad nominal Q_N. Los tres grupos de la gráfica ilustrados muestran los resultados de varios experimentos en
- 55 cada caso con los electrodos descritos anteriormente. En la Figura 11, el área bajo la curva corresponde a la capacidad de la celda perdida debido a la formación de capas de recubrimiento. Es evidente que la pérdida de capacidad para los dos electrodos tratados previamente es significativamente menor que para el electrodo no tratado, el electrodo tratado previamente es en su totalidad ligeramente mejor que el otro electrodo tratado previamente.

60

REIVINDICACIONES

1. Celda de batería de litio recargable con un alojamiento, un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito que contiene una sal conductiva,
5 en la que el electrolito se basa en SO_2 , el electrodo positivo presenta un elemento de derivación con una estructura metálica porosa tridimensional, y el electrodo positivo contiene LiFePO_4 como material activo.
- 10 2. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrodo positivo tiene un espesor de por lo menos 0,25 mm, preferentemente de por lo menos 0,3 mm, más preferentemente de por lo menos 0,4 mm, más preferentemente de por lo menos 0,5 mm y de manera especialmente preferente de por lo menos 0,6 mm.
- 15 3. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrodo positivo contiene, con respecto a su superficie, por lo menos 30 mg/cm^2 , preferentemente por lo menos 40 mg/cm^2 , más preferentemente por lo menos 60 mg/cm^2 , más preferentemente por lo menos 80 mg/cm^2 , más preferentemente por lo menos 100 mg/cm^2 , más preferentemente por lo menos 120 mg/cm^2 y de manera especialmente preferente por lo menos 140 mg/cm^2 de material activo.
- 20 4. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrodo positivo es poroso, ascendiendo la porosidad del electrodo positivo preferentemente a como máximo el 50 %, más preferentemente como máximo el 45 %, más preferentemente como máximo el 40 %, más preferentemente como máximo el 35 %, más preferentemente como máximo el 30 %, más preferentemente como máximo el 25 % y de
25 manera especialmente preferente como máximo el 20 %.
5. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la estructura metálica porosa tridimensional está formada como una espuma de metal.
- 30 6. Celda de batería de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la estructura metálica porosa se extiende esencialmente a lo largo de todo el espesor del electrodo positivo.
7. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** el metal activo está distribuido esencialmente de manera homogénea en la estructura metálica positiva.
- 35 8. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrodo negativo tiene un espesor de por lo menos 0,2 mm, preferentemente de por lo menos 0,3 mm, más preferentemente de por lo menos 0,4 mm, más preferentemente de por lo menos 0,5 mm y de manera especialmente preferente de por lo menos 0,6 mm.
- 40 9. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el electrodo positivo contiene un aglutinante, preferentemente un aglutinante fluorado, en particular un poli(fluoruro de vinilideno) y/o un terpolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno, preferentemente en una concentración de como máximo el 10 % en peso, más preferentemente en una concentración de como máximo el 7
45 % en peso, más preferentemente en una concentración de como máximo el 5 % en peso y de manera especialmente preferente en una concentración de como máximo el 2 % en peso.
10. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el electrodo negativo contiene carbono para la absorción de iones litio.
- 50 11. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la cantidad del material activo del electrodo negativo con respecto a su superficie asciende por lo menos a 10 mg/cm^2 , preferentemente por lo menos 20 mg/cm^2 , más preferentemente por lo menos 40 mg/cm^2 , más preferentemente por lo menos 60 mg/cm^2 , más preferentemente por lo menos 80 mg/cm^2 y de manera especialmente preferente por lo
55 menos 100 mg/cm^2 .
12. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrodo negativo es poroso y su porosidad asciende como máximo al 50 %, más preferentemente como máximo al 45 %, más preferentemente como máximo al 40 %, más preferentemente como máximo al 35 % y de manera
60 especialmente preferente como máximo al 30 %.
13. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrodo negativo contiene un aglutinante, preferentemente un aglutinante fluorado, en particular un poli(fluoruro de vinilideno) y/o un terpolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno, preferentemente en una
65 concentración de como máximo el 5 % en peso, más preferentemente como máximo el 3 % en peso y de manera especialmente preferente como máximo el 1 % en peso.

14. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrolito contiene por lo menos 2 moles de SO_2 , preferentemente por lo menos 2,5 moles de SO_2 , preferentemente por lo menos 3 moles de SO_2 y de manera especialmente preferente por lo menos 4 moles de SO_2 por mol de sal conductiva.
- 5 15. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el electrolito contiene como sal conductiva un halogenuro, un oxalato, un borato, un fosfato, un arseniato o un galato, preferentemente un tetrahaloaluminato de litio, de manera especialmente preferente un tetracloroaluminato de litio.
- 10 16. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la celda tiene una capacidad de carga de corriente con respecto a la superficie del electrodo positivo, de por lo menos 10 mA/cm^2 , preferentemente de por lo menos 50 mA/cm^2 y de manera especialmente preferente de por lo menos 150 mA/cm^2 .
- 15 17. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** contiene un halogenuro de litio, preferentemente cloruro de litio, preferentemente mezclado con el metal activo del electrodo positivo.
- 20 18. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** por lo menos uno de los electrodos es un electrodo de inserción adecuado para la absorción de iones litio, cuyo material activo está tratado previamente para reducir las capas de recubrimiento.
- 25 19. Celda de batería de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizada por que** el al menos un electrodo está tratado previamente para reducir las capas de recubrimiento por medio de un revestimiento superficial del material activo del electrodo, aplicándose el revestimiento superficial preferentemente por medio de deposición atómica de capas (Atomic Layer Deposition) (ALD), conteniendo el revestimiento superficial preferentemente Al_2O_3 o SiO_2 , o de revestimiento por inmersión (Dip-Coating), conteniendo el revestimiento superficial preferentemente SiO_2 .
- 30 20. Celda de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** contiene un electrodo que se ha fabricado con las siguientes etapas de procedimiento:
- 35 - preparar una masa pastosa a partir de LiFePO_4 con adición opcional de un aglutinante y/o un mejorador de la conductividad;
 - incorporar de manera homogénea la masa pastosa dentro una estructura metálica porosa tridimensional;
 - presionar la estructura metálica tridimensional que contiene la masa pastosa de tal manera que se reduce su espesor, preferentemente en por lo menos un 20 %.

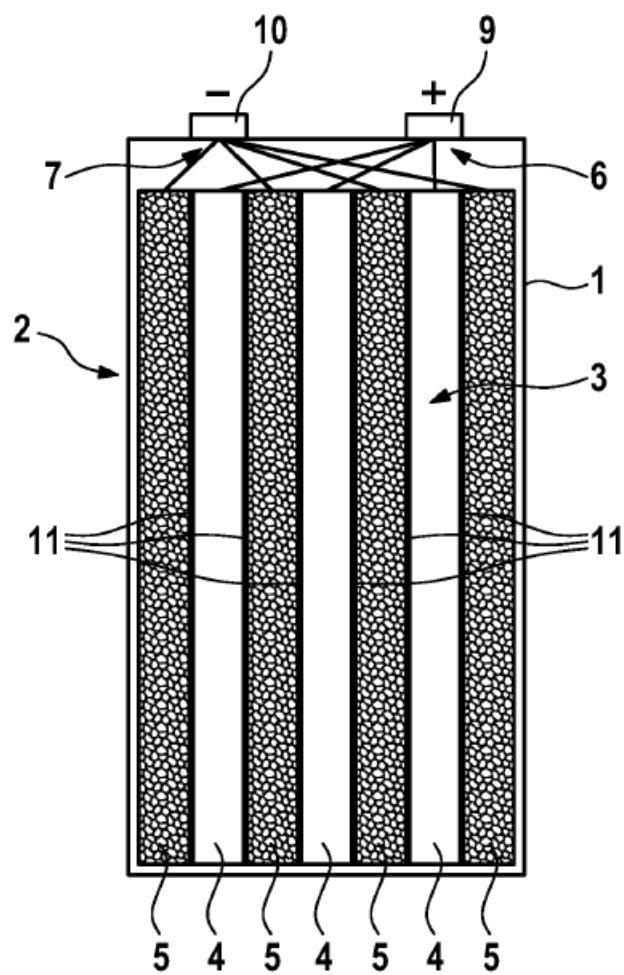


Fig. 1

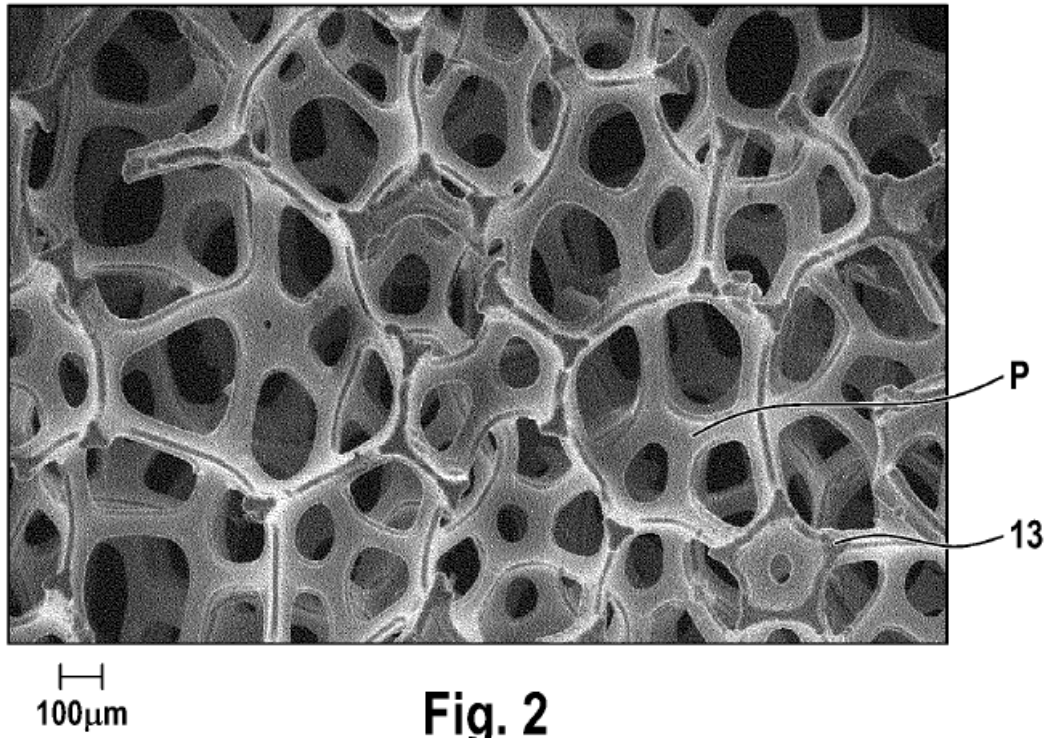


Fig. 2

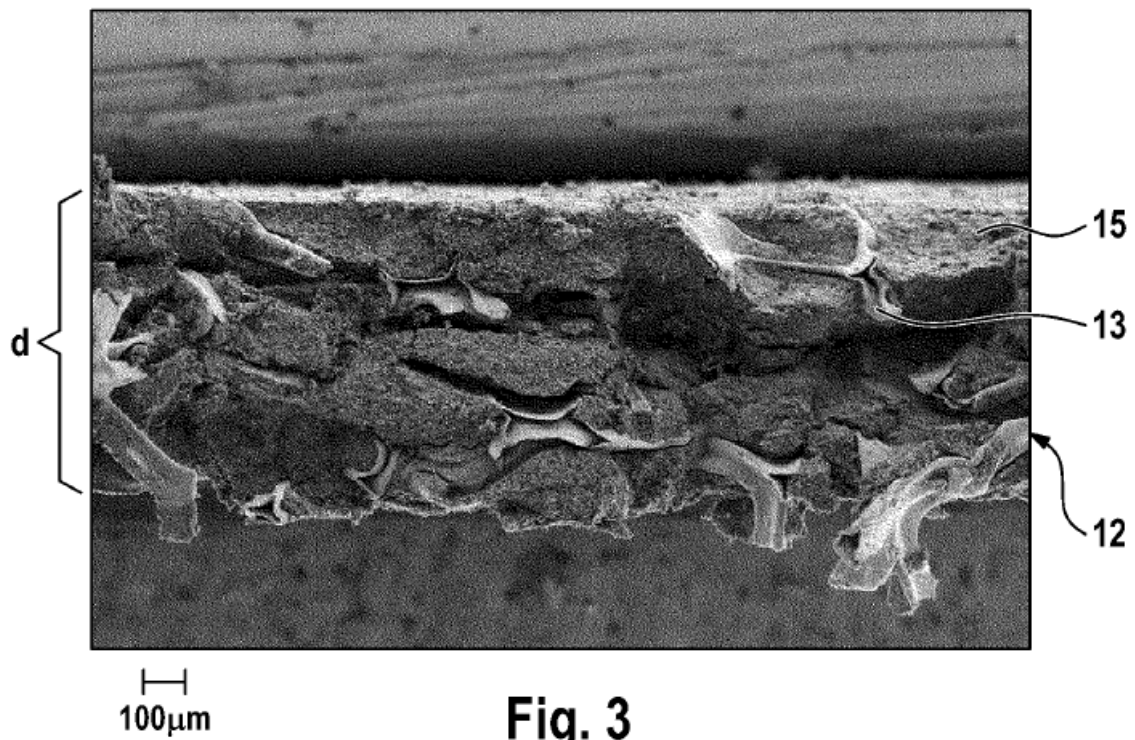


Fig. 3

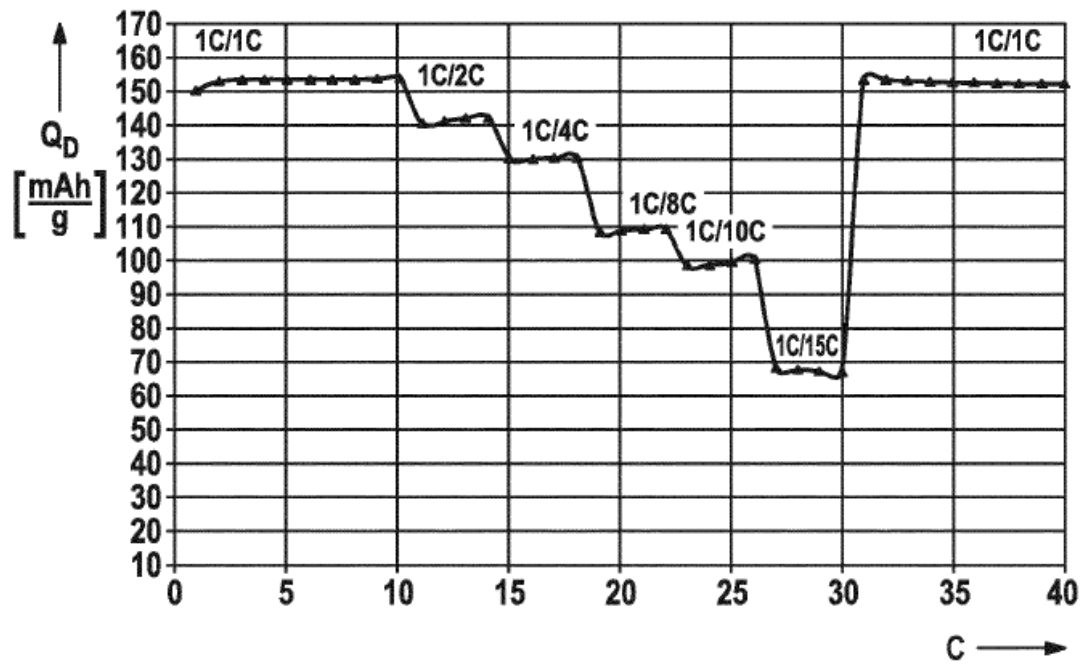


Fig. 4

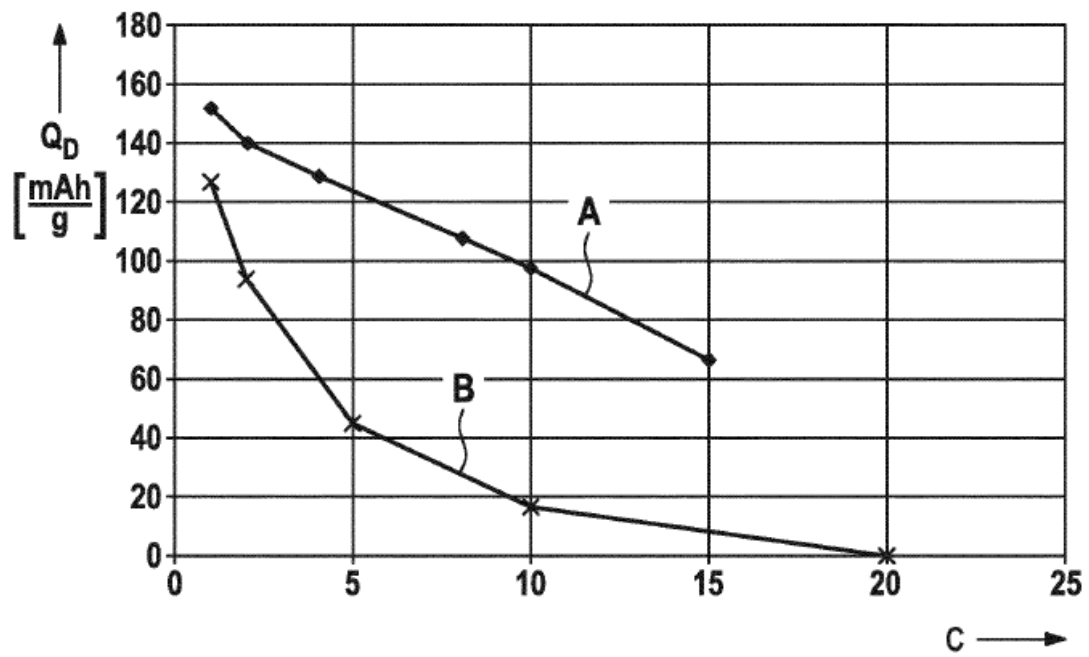


Fig. 5

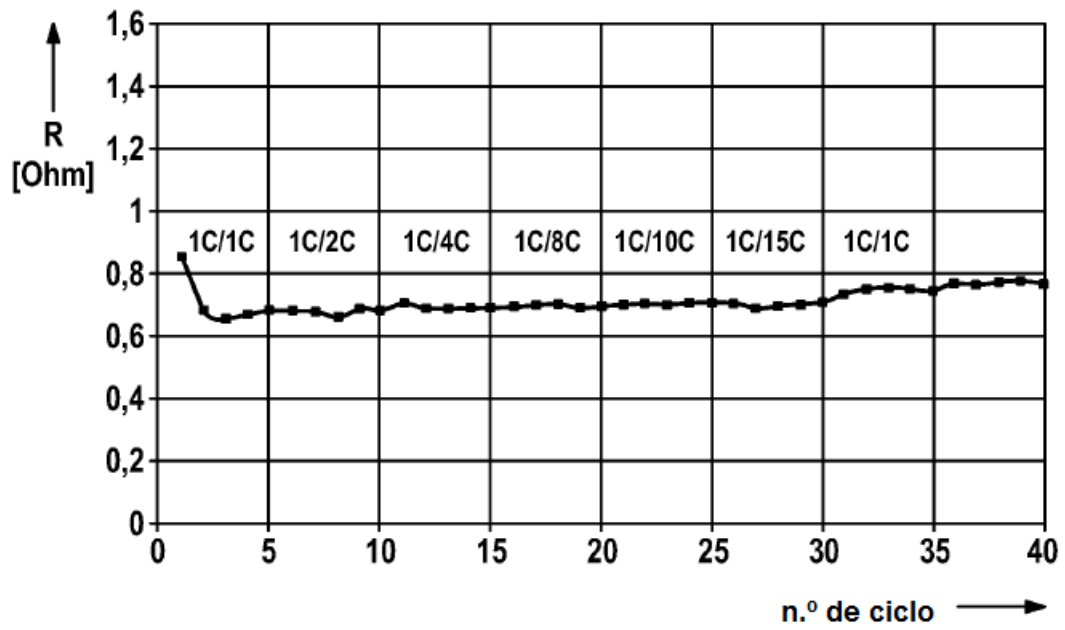


Fig. 6

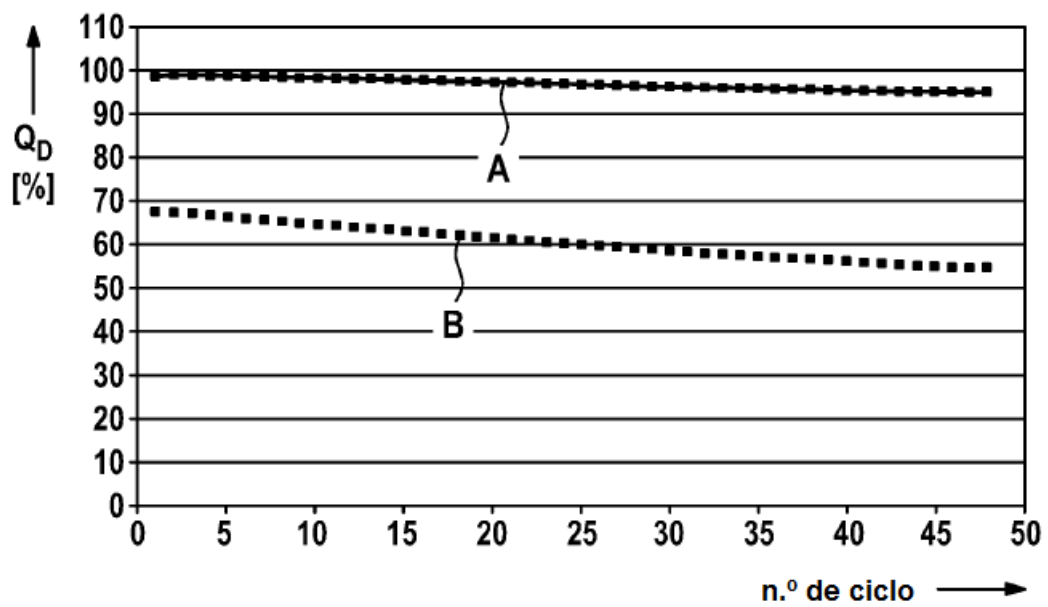


Fig. 7

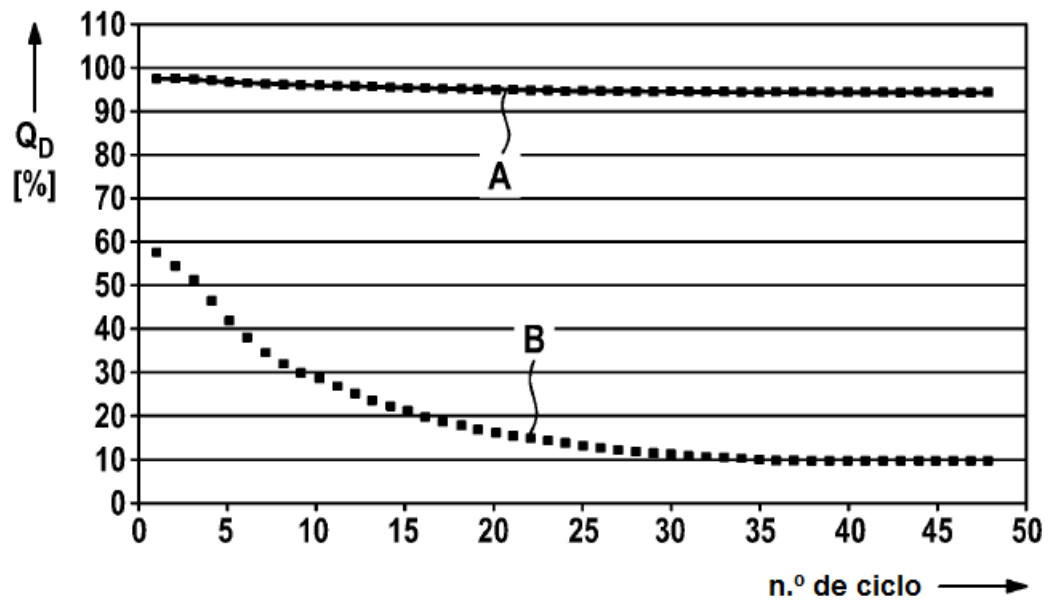


Fig. 8

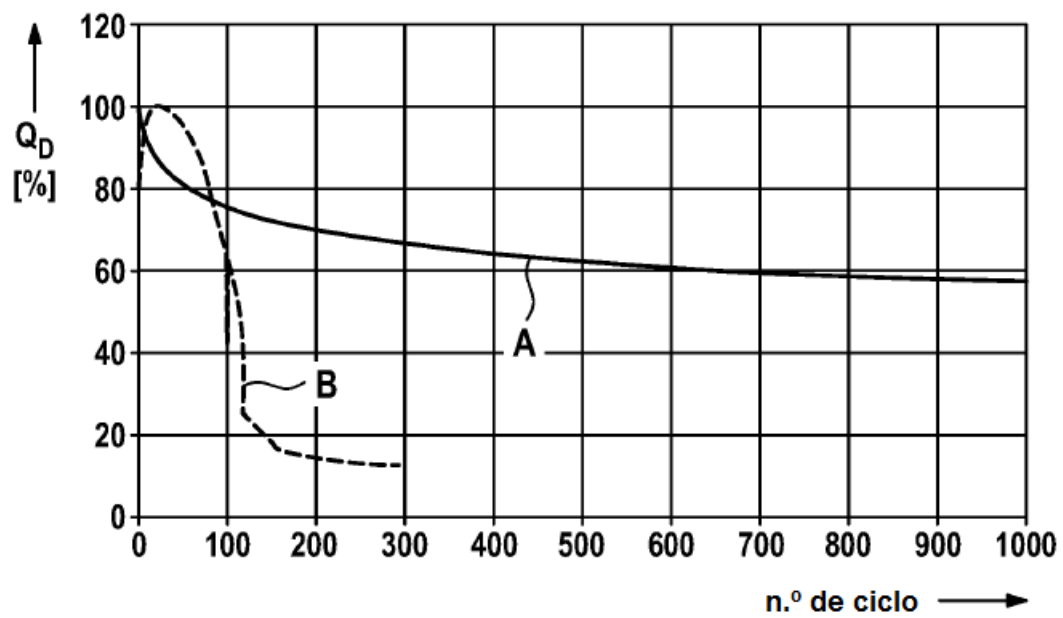


Fig. 9

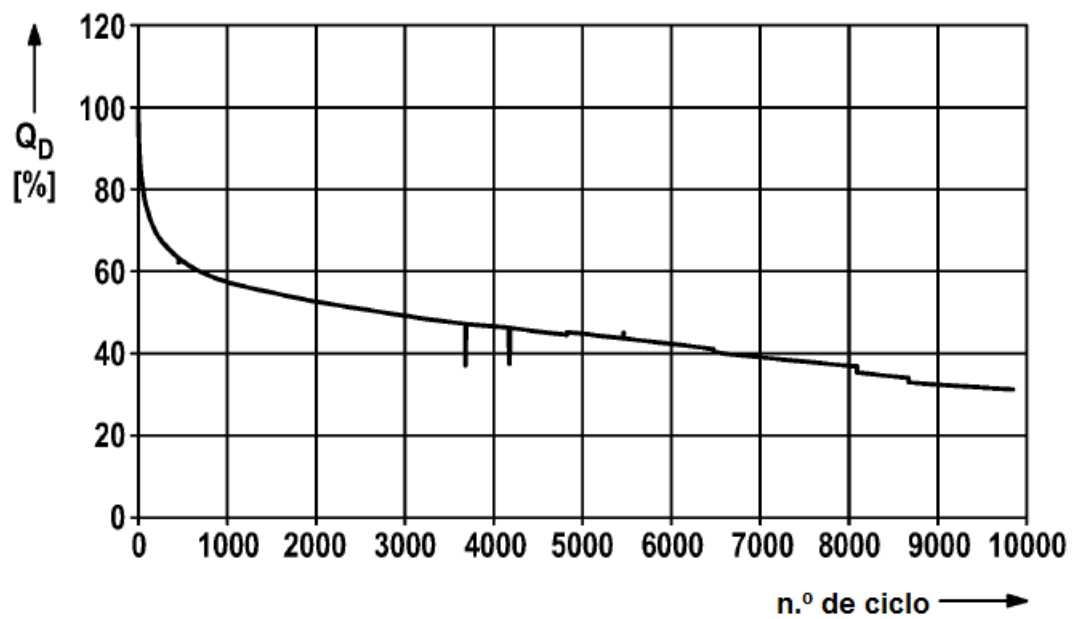


Fig. 10

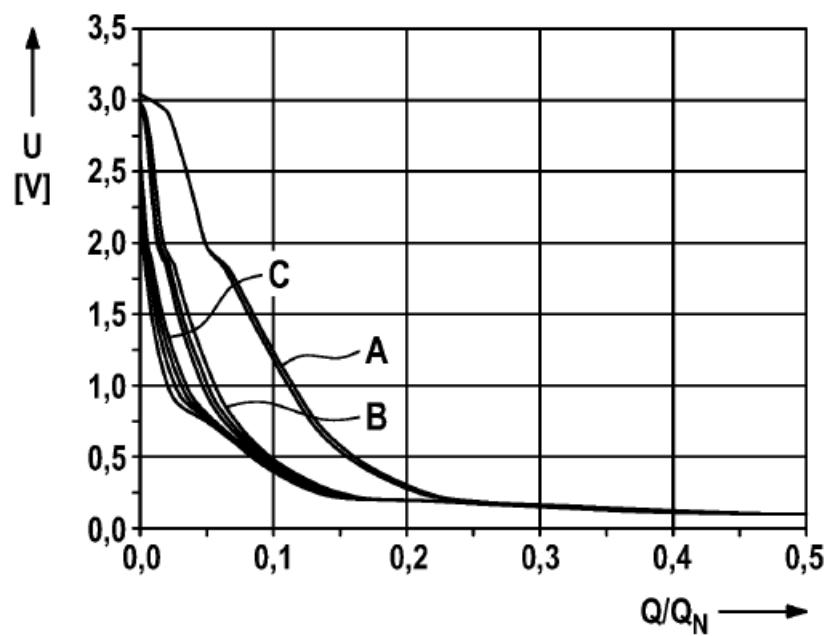


Fig. 11