

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 775**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0563 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2013** **PCT/EP2013/000366**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014** **WO14121803**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2013** **E 13704715 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017** **EP 2954588**

54 Título: **Electrolito para un elemento electroquímico de batería y elemento de batería que contiene el electrolito**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ZINCK, LAURENT;
PSZOLLA, CHRISTIAN y
DAMBACH, CLAUS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 625 775 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrolito para un elemento electroquímico de batería y elemento de batería que contiene el electrolito

- 5 La invención se refiere a un electrolito para un elemento electroquímico de batería. El electrolito contiene dióxido de azufre y una sal conductora. También es objetivo de la invención un procedimiento para la producción del electrolito y un elemento de batería que contiene el electrolito.
- 10 Los elementos de batería recargables son de gran importancia en muchos campos técnicos. Son objetivos de desarrollo, en particular, una alta densidad energética (capacidad de carga según unidad de peso y de volumen), una alta intensidad de corriente máxima admisible (resistencia interior reducida), una alta durabilidad a lo largo de muchos ciclos de carga y descarga, una muy buena seguridad efectiva de funcionamiento y los menores costes posibles.
- 15 El electrolito es un elemento funcional importante de cualquier elemento de batería. Contiene una sal conductora y está en contacto con el electrodo positivo y negativo del elemento de batería. Al menos un ion de la sal conductora (anión o catión) se puede mover de tal manera en el electrolito, que por conducción iónica puede tener lugar un transporte de carga entre los electrodos necesario para la función del elemento.
- 20 De acuerdo con la invención se usa un electrolito basado en SO_2 (SO_2 based electrolyte). Con esta expresión, en el marco de la invención, se señala un electrolito que contiene dióxido de azufre no como adición en concentración reducida, sino en el que la movilidad de los iones de la sal conductora, que está contenida en el electrolito y causa el transporte de carga, se garantiza al menos parcialmente por el SO_2 . Preferentemente, el electrolito contiene al menos un 20 por ciento en peso ("%" en peso") de SO_2 , siendo además preferentes valores del 35 % en peso de
- 25 SO_2 , del 45 % en peso de SO_2 y del 55 % en peso de SO_2 , respectivamente en relación con la cantidad total del electrolito contenido en el elemento, en este orden. El electrolito también puede contener hasta el 95 % en peso de SO_2 , siendo preferentes valores máximos del 75 % en peso y del 85 % en peso en este orden.
- 30 Preferentemente, el electrolito se usa en un elemento de metal alcalino, en el que el metal activo es un metal alcalino. El metal activo, sin embargo, también puede ser un metal alcalinotérreo o un metal del grupo 12 de la tabla periódica. Se denomina metal activo de un elemento de batería el metal cuyos iones migran dentro del electrolito al cargar o descargar el elemento al electrodo negativo o positivo y allí participan en procesos electroquímicos, que llevan directa o indirectamente a la cesión de electrones al circuito eléctrico externo o a la recepción de electrones del circuito eléctrico externo. Es preferente el metal activo litio, sodio, calcio, cinc o aluminio, siendo litio especialmente preferente. Los elementos de litio con un electrolito basado en SO_2 se denominan elementos de Li-SO_2 . A continuación, se remite a modo de ejemplo (sin embargo, sin limitación de la generalidad) a litio como metal
- 35 activo del electrodo negativo.
- 40 En el caso de un elemento de metal alcalino se usa como sal conductora preferentemente un tetrahaloaluminato, de forma especialmente preferente un tetracloroaluminato del metal alcalino, por ejemplo, LiAlCl_4 . Otras sales conductoras preferentes son aluminatos, halogenuros, oxalatos, boratos, fosfatos, arseniatos y galatos de un metal alcalino, en particular de litio.
- 45 Desde hace mucho se discuten los electrolitos basados en SO_2 para elementos de litio. En
- D1 "Handbook of Batteries", David Linden (Editor), 2ª edición, McGraw-Hill, 1994
- 50 en particular se hace referencia a la alta conductividad iónica de un electrolito inorgánico basado en SO_2 . También con respecto a otros datos eléctricos este electrolito sería ventajoso. Los sistemas con un electrolito basado en SO_2 por lo tanto habrían sido analizados durante más tiempo y serían de interés para aplicaciones especiales. La aplicabilidad comercial adicional, sin embargo, sería limitada, en particular por que el electrolito es altamente corrosivo.
- 55 La ventaja del electrolito basado en SO_2 es que, al contrario de los electrolitos orgánicos de los elementos de iones de litio usados en la práctica, no es inflamable. Los riesgos de seguridad conocidos de elementos de iones de litio en particular se provocan por sus electrolitos orgánicos. Cuando un elemento de iones de litio prende fuego o incluso explota, el disolvente orgánico del electrolito forma el material inflamable. Un electrolito de acuerdo con la invención de manera preferente esencialmente está libre de materiales orgánicos, debiéndose entender "esencialmente" en el sentido de que la cantidad de materiales orgánicos eventualmente existentes es tan reducida que no representan
- 60 ningún riesgo de seguridad.
- Sobre esta base, la invención tiene el problema técnico de poner a disposición un electrolito basado en SO_2 que, manteniendo las propiedades ventajosas de electrolitos de este tipo, lleve a propiedades eléctricas mejoradas de un elemento electroquímico de batería lleno del electrolito.
- 65 El objetivo se consigue con un electrolito según la reivindicación 1. El contenido del electrolito en compuestos que

contienen un grupo hidróxido (OH⁻), a este respecto, es tan reducido que la concentración molar de grupos hidróxido en el electrolito asciende como máximo a 50 mmol (milimoles) por litro. Al mismo tiempo, el contenido del electrolito en compuestos que contienen un grupo clorosulfonato (SO₃Cl⁻) es tan reducido que la concentración molar de grupos clorosulfonato en el electrolito asciende como máximo a 350 mmol por litro.

Un electrolito basado en SO₂ normalmente se produce mezclando el componente de ácido de Lewis y el componente de base de Lewis de la sal conductora y dejándolo reaccionar con SO₂ gaseoso, que se deja fluir sobre la mezcla o a través de esta. En el caso de la reacción exotérmica se forma un producto de adición de ácido de Lewis/base de Lewis, que está disuelto en SO₂, por ejemplo: $\text{LiCl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{LiAlCl}_4$. En el caso de la solución de la sal conductora en SO₂, sus iones se vuelven móviles, por ejemplo, Li⁺ y AlCl₄⁻.

Este procedimiento se describe en la bibliografía, por ejemplo, en el documento D2 patente estadounidense 4 891 281 y

el documento D3 D. L. Foster *et al*: "New Highly Conductive Inorganic Electrolytes", J. Electrochem. Soc., 1988, 2682 - 2686.

Un problema discutido ya hace mucho consiste en que en el caso de la producción de electrolitos se introducen mediante arrastre trazas de agua que reaccionan hasta dar productos de hidrólisis, conteniendo los productos de hidrólisis grupos hidróxido. Por ejemplo, tiene lugar la siguiente reacción:



Las siguientes publicaciones tratan sobre este problema:

El documento D4 patente estadounidense 4 925 753

En el caso del elemento aquí descrito, el SO₂ sirve al mismo tiempo como disolvente para la sal conductora y como cátodo líquido. El documento describe que la humedad y los productos de hidrólisis se introducen por las sustancias de partida en el electrolito y llevan a una mayor corrosión de los componentes del elemento, en particular, del ánodo de litio. Para evitar la entrada de humedad se debe secar uno de los componentes de Lewis (sal de metal alcalino) durante 16 horas a 200° Celsius y el otro componente de Lewis (cloruro de aluminio) se debe sublimar en fresco. Además se debe aumentar la capacidad inicial alcanzable en caso de funcionamiento del elemento al aumentar la concentración de aluminio (por ejemplo aumentando la concentración de LiAlCl₄). De manera adicional se añade una sal de calcio del mismo anión, que actúa como "anticongelante", es decir, que compensa un aumento de la temperatura de congelación del electrolito unido a la concentración aumentada del LiAlCl₄.

El documento D5 patente estadounidense 5 145 755

En este se describe el análisis de un electrolito producido de acuerdo con el documento D 4 mediante un análisis espectral de IR. A este respecto se muestra una banda de absorción intensa y ancha en la zona de la vibración OH. El efecto de limpieza del procedimiento descrito en el documento D4 por lo tanto es insuficiente. En el documento D5 se describe otro método para la eliminación de productos de hidrólisis de la solución electrolítica. A este respecto, las sales de partida (ácido de Lewis y base de Lewis) se mezclan y se calientan con cloruro de sulfuro a reflujo a 90 °C. Después, la mezcla de sales para la eliminación del cloruro de sulfuro se funde a de 120 °C a 150 °C. Al exponer la mezcla de sales con SO₂ gaseoso se genera un electrolito que esencialmente debe estar libre de productos de hidrólisis.

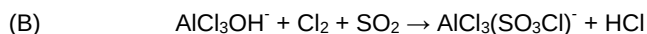
El documento D6 I. R. Hill y R. J. Dore: "Dehydroxylation of LiAlCl₄ · xSO₂ Electrolytes Using Chlorine", J. Electrochem. Soc., 143, 1996, 3585 - 3590 En esta publicación de manera introductoria se describen las pruebas realizadas hasta esa fecha en cuanto a la deshidroxilación de electrolitos basados en SO₂. Se explica que una desventaja esencial de este tipo de electrolito consiste en que habitualmente contiene impurezas de hidróxido y que las pruebas realizadas hasta esa fecha en cuanto a la eliminación de estas impurezas han sido insuficientes. Del hecho de que la deshidroxilación necesaria no se puede provocar por calentamiento, los autores deducen que es necesario un tratamiento químico. En cuanto a la deshidroxilación mediante cloruro de sulfuro descrita en el documento D5 critican que puede tener lugar una recontaminación con agua cuando se produce el electrolito mediante la sal limpiada. Por ello se debería preferir una deshidroxilación del electrolito LiAlCl₄ · xSO₂. Con respecto a esto, en el documento se comparan dos procedimientos en los que el electrolito se trata con cloruro de sulfuro (SO₂Cl₂) o con cloro gaseoso (Cl₂). Con ambos procedimientos se puede lograr una deshidroxilación suficiente, contemplándose el procedimiento con cloro gaseoso como preferente. Como resulta de los espectros de IR representados en el documento, en el caso de ambos procedimientos se producen grupos clorosulfonato que sustituyen los grupos hidróxido. La actividad electroquímica de los grupos clorosulfonato se examina por la observación de la intensidad de las correspondientes bandas de infrarrojos al descargar el elemento de manera extensiva. Se comprueba que, a este respecto, la intensidad de las bandas no disminuye y, por lo tanto, los grupos clorosulfonato no participan en las reacciones del elemento.

En el marco de la invención se ha comprobado que el (SO₃Cl)⁻ formado inevitablemente en el caso de los procedimientos conocidos para la eliminación de compuestos que contienen hidróxido perjudica sustancialmente la

función del elemento y, por ello, se logra una notable mejora, en particular con respecto a la capacidad de carga del elemento y su capacidad de uso a lo largo de un gran número de ciclos de carga y descarga cuando no solo la concentración molar (también llamada molaridad) de grupos hidróxido en el electrolito se encuentra por debajo de 50 mmol por litro, sino al mismo tiempo tampoco la concentración molar de grupos clorosulfonato en el electrolito supera un valor máximo de 350 mmol por litro. Se logran resultados especialmente buenos cuando la concentración molar de grupos hidróxido en el electrolito asciende como máximo a 45 mmol por litro, preferentemente como máximo a 25 mmol por litro, más preferentemente como máximo a 15 mmol por litro y de manera especialmente preferente como máximo a 5 mmol por litro. Con respecto a la concentración molar de grupos clorosulfonato en el electrolito es especialmente ventajoso que su valor máximo no supere 250 mmol por litro, preferentemente 200 mmol por litro y de forma especialmente preferente 100 mmol por litro.

Los grupos hidróxido pueden, como ya se ha descrito, originarse por la entrada de trazas de agua en las sustancias de partida de la producción de electrolito o en el propio electrolito. El agua, de acuerdo con la ecuación de reacción (A), puede reaccionar con el electrolito con formación del compuesto que contiene hidróxido AlCl_3OH^- . Sin embargo, también pueden producirse otros compuestos que contienen hidróxido. Todos los compuestos que contienen hidróxido se pueden comprobar mediante espectroscopía de infrarrojos por la vibración OH en el caso de un número de onda de aproximadamente 3350 cm^{-1} . Al contrario que la espectroscopía de infrarrojos, el método de Karl-Fischer conocido para la analítica de trazas de agua no es adecuado para la determinación de compuestos que contienen hidróxido en el electrolito. Con el método de Karl-Fischer, aparte de compuestos que contienen hidróxido, como, por ejemplo, AlCl_3OH^- , también se incluyen compuestos del electrolito que contienen óxido, como, por ejemplo, AlOCl . Un alto valor de Karl-Fischer entonces no se puede comparar con una alta concentración de compuestos que contienen hidróxido.

Los compuestos que contienen grupos clorosulfonato se generan, por ejemplo, en la reacción de cloro con compuestos que contienen hidróxido de la solución electrolítica de acuerdo con



Los compuestos que contienen grupos clorosulfonato se pueden detectar en el electrolito mediante espectroscopía de infrarrojos. Tres bandas en números de onda de aproximadamente 665 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} y 1215 cm^{-1} son características de la existencia de compuestos con grupos clorosulfonato.

Las proporciones en peso preferentes de SO_2 en la cantidad total del electrolito contenido en el elemento ya se han indicado. La proporción de peso de la sal conductora en el electrolito preferentemente debería ascender a menos del 70 %, siendo además preferentes valores de menos del 60, 50, 40, 30, 20 y 10 % en peso en este orden.

El electrolito preferentemente debería componerse sobre todo del SO_2 y la sal conductora. Preferentemente, la proporción de peso de SO_2 más sal conductora, con respecto al peso total del electrolito en el elemento, debería ascender a más del 50 % en peso, siendo además preferentes valores de más del 60, 70, 80, 85, 90, 95 y 99 % en peso en este orden.

En el electrolito pueden estas disueltas varias sales diferentes de tal manera que al menos uno de sus iones sea móvil en el electrolito y contribuye por conducción iónica al transporte de carga necesario para la función del elemento, de modo que la sal actúa como sal conductora. Preferentemente predomina a este respecto la proporción de sales cuyo catión es el catión del metal activo. Con respecto a la cantidad de materia (número de moles; inglés: mole number) de todas las sales disueltas en el electrolito, la fracción molar (mole fraction) de sales disueltas con un catión diferente del catión del metal activo en el electrolito debería ascender a como máximo un 30 % en moles, siendo además preferentes valores de como máximo un 20 % en moles, un 10 % en moles, un 5 % en moles y un 1 % en moles en este orden.

Con respecto a la relación molar de sal conductora y dióxido de azufre es preferente que el electrolito contenga al menos 1 mol SO_2 por cada mol de sal conductora, siendo preferentes 2, 3, 4 y 6 moles de SO_2 por cada mol de sal conductora en este orden. Son posibles proporciones molares muy altas de SO_2 , pudiéndose indicar el valor límite superior preferente con 50 moles de SO_2 por cada mol de sal conductora y siendo preferentes además límites superiores de 25 y 10 moles de SO_2 por cada mol de sal conductora en este orden.

Como se ha explicado arriba, el electrolito de acuerdo con la invención preferentemente está esencialmente libre de materiales orgánicos. Sin embargo, esto no excluye que en el caso de algunas formas de realización de la invención también estén contenidos materiales orgánicos, por ejemplo, uno o varios disolventes de CO orgánicos en el electrolito. En el caso de una forma de realización de este tipo, sin embargo, la cantidad total del material orgánico en el electrolito en todo caso debería ascender a menos del 50 % en peso, siendo además preferentes valores de menos del 40, 30, 20, 15, 10, 5, 1 y 0,5 % en peso, con respecto al peso total del electrolito, en este orden. De acuerdo con otra forma de realización preferente, el material orgánico tiene un punto de inflamación (flash point) de menos de $200\text{ }^\circ\text{C}$, siendo más preferentes valores de 150, 100, 50, 25 y $10\text{ }^\circ\text{C}$ en este orden.

De acuerdo con otra forma de realización preferente, el electrolito contiene dos o más materiales orgánicos, teniendo

los materiales orgánicos en total un punto de inflamación medio (calculado a partir de la relación de peso) de menos de 200 °C, siendo más preferentes valores de 150, 100, 50, 25 y 10 °C en este orden.

Un procedimiento adecuado para la producción del electrolito de acuerdo con la invención se caracteriza por las siguientes etapas:

- Un ácido de Lewis, una base de Lewis y un aluminio se mezclan en forma sólida.
- La mezcla se mantiene durante una duración mínima de 6 horas a una temperatura por encima de una temperatura mínima, encontrándose la temperatura mínima por encima del punto de fusión de la mezcla, sin embargo, ascendiendo al menos a 200 °C. A este respecto se forma un producto de adición del ácido de Lewis y de la base de Lewis.

La temperatura mínima asciende preferentemente a 250 °C, siendo especialmente preferentes valores de 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C y 500 °C en este orden. La duración mínima asciende preferentemente a 12 horas, siendo particularmente preferentes valores de 18, 24, 48 y 72 horas en este orden.

La proporción del aluminio en la mezcla de partida debería ascender al menos a 40 mmol de aluminio por mol del ácido de Lewis, siendo más preferentes valores de 200 y 400 mmol por mol de ácido de Lewis en este orden.

El ácido de Lewis preferentemente es $AlCl_3$. La base de Lewis preferentemente es un cloruro de la sal conductora, en el caso de un elemento de litio, por ello, $LiCl$.

Las sustancias de partida preferentemente se emplean en forma de partículas y antes de calentar se entremezclan bien. El aumento de la temperatura debería ocurrir de manera lenta, en particular para evitar una subida de presión rápida. Para equilibrar una posible subida de la presión del gas, el recipiente de reacción debería estar abierto al menos al inicio del proceso de calentamiento, evitándose de manera adecuada la entrada indeseada de gases extraños al aplicarse un vacío o al usarse un cierre para líquido, parecido a un frasco de lavado. Puede ser adecuado retirar al final del procedimiento por filtración (por ejemplo, con ayuda de una tela filtrante de fibra de vidrio) impurezas sólidas, en particular aluminio. El filtrado debería tener lugar a una temperatura a la que la masa fundida sea lo suficientemente líquida para atravesar el filtro. Por otro lado, la temperatura debería ser lo suficientemente baja para evitar un daño del filtro y eventualmente la contaminación asociada a ello de la masa fundida. En la práctica ha resultado ser adecuada una temperatura de 250 °C.

La invención se explica con más detalle a continuación mediante figuras, ejemplos de realización y resultados de experimentos. Las particularidades descritas a este respecto se pueden aplicar de manera individual o en combinación para crear configuraciones preferentes de la invención. Muestran:

- la figura 1 una representación del corte transversal de un elemento de batería de acuerdo con la invención;
- la figura 2 espectros FTIR (transmisión) de soluciones electrolíticas de calibración con cinco concentraciones molares distintas de grupos hidróxido;
- la figura 3 espectros FTIR (transmisión) de electrolito con cinco concentraciones molares diferentes de grupos hidróxido;
- la figura 4 una representación gráfica de la dependencia del número de ciclos en el que se ha alcanzado una capacidad de descarga del 66,5 % de la capacidad nominal en elementos que contienen una concentración molar diferente de grupos hidróxido;
- la figura 5 una representación gráfica de la capacidad consumida irreversiblemente para la formación de capa de cubierta sobre los electrodos para elementos con diferentes concentraciones molares de grupos hidróxido;
- la figura 6 una representación gráfica de la capacidad de descarga dependiendo del número de ciclos de dos elementos con una concentración molar diferente de grupos hidróxido en el electrolito;
- la figura 7 un espectro FTIR (ATR) de dos electrolitos que contienen una concentración molar diferente de grupos clorosulfonato;
- la figura 8 una representación gráfica de la relación de la capacidad de capa de cubierta y la capacidad de descarga para elementos con una concentración molar diferente de grupos clorosulfonato en su electrolito.

La carcasa 1 del elemento de batería 2 recargable representado en la figura 1 rodea una disposición de electrodos que incluye varios (en el caso representado tres) electrodos positivos 4 y varios (en el caso representado cuatro) electrodos negativos 5. Los electrodos 4, 5 están unidos, como es habitual, por conexiones de electrodos 6, 7 con correspondientes contactos de conexión 9, 10 de la batería. El elemento está lleno con un electrolito 8 a base de SO_2 , de tal manera que el electrolito se adentra en la medida de lo posible por completo en todos los poros, en particular dentro de los electrodos 4, 5. El electrolito puede ser líquido o estar en forma de gel.

Los electrodos 4, 5 habitualmente están configurados planos, es decir, como capas con un grosor reducido en relación con su extensión superficial. Los electrodos 4, 5 presentan, como es habitual, un elemento de desviación,

que se compone de metal y sirve para hacer posible la conexión electrónicamente conductora necesaria del material activo del respectivo electrodo. El elemento de desviación está en contacto con el material activo que participa en la reacción de electrodos del respectivo electrodo. Los electrodos están separados unos de otros respectivamente por separadores 11. La carcasa 1 del elemento prismático representado tiene esencialmente forma de ortoedro, extendiéndose los electrodos y las paredes representadas en el corte transversal de la figura 1 de manera perpendicular al plano del dibujo y transcurriendo esencialmente rectos y nivelados. El elemento de acuerdo con la invención, sin embargo, también puede estar configurado como elemento envolvente.

Los electrodos negativos 5 preferentemente son electrodos de inserción, se componen por tanto de un material de electrodos en el que se almacenan los iones del metal activo durante la carga del elemento y se desalmacenan durante la descarga del elemento. Preferentemente contienen carbono.

Se denomina masa activa del electrodo positivo a un componente del elemento que cambia su estado de carga con la reacción redox que se desarrolla en el electrodo positivo. En el caso de los elementos de acuerdo con la invención, la masa activa del electrodo positivo preferentemente se encuentra como compuesto de intercalación en el que se puede almacenar el metal activo. En particular, son adecuados compuestos de metal (por ejemplo, óxidos, halogenuros, fosfatos, sulfuros, calcogenuros, seleniuros), siendo adecuados, en particular, compuestos de un metal de transición, especialmente de un elemento de los números atómicos 22 a 28, en particular, cobalto, níquel, manganeso o hierro, inclusive óxidos mixtos y otros compuestos mixtos de los metales. El fosfato de hierro de litio es especialmente preferente. Al descargar uno de estos elementos se introducen iones del metal activo en la masa activa positiva. Por motivos de neutralidad de carga, esto lleva a una reacción de electrodos de la masa activa positiva en el electrodo, en la que un electrón pasa de un elemento de desviación del electrodo a la masa activa positiva. Al cargar tiene lugar el proceso inverso: el metal activo (por ejemplo, litio) se desalmacena de la masa activa positiva como ion, pasando un electrón de esta al elemento de desviación del electrodo positivo.

Las figuras 2 a 8 se basan en el ensayo experimental de la invención.

La figura 2 muestra espectros FTIR de soluciones de calibración con diferentes concentraciones molares de grupos hidróxido. La absorbancia A está representada dependiente del número de onda k.

Se pueden preparar soluciones de calibración adecuadas, por ejemplo, añadiendo a un electrolito que no muestra ninguna banda de absorción de OH, es decir, no contiene grupos hidróxido, una cantidad definida de cloruro de litio monohidrato. La adición de 0,0604 g de cloruro de litio monohidrato aumenta el contenido de agua, por lo tanto, también el contenido de grupos hidróxido del electrolito de calibración en 1 mmol.

Los electrolitos de calibración con distintas concentraciones molares de grupos hidróxido se analizaron mediante una espectroscopía FTIR en la zona de la banda de absorción de OH⁻ (3300 cm⁻¹). En la figura 2 están representados los espectros para las cinco concentraciones molares de grupos hidróxido nombradas en el gráfico.

La figura 3 muestra una representación correspondiente a la figura 2, estando representado, aparte de las curvas de calibración para las concentraciones de hidróxido molares cero (con puntos) y 76 mmol por litro (raya continua), el espectro FTIR de un electrolito (línea discontinua) que se ha producido de acuerdo con las indicaciones del documento D3 arriba citado. El espectro muestra que el electrolito producido según este estado de la técnica aproximadamente contenía 94 mmol por litro (corresponde aproximadamente a 1000 ppm) de grupos hidróxido. También en el documento D6 citado anteriormente se informa de que un electrolito no purificado contiene una cantidad de hidróxido que corresponde a esta concentración molar.

Los compuestos que contienen hidróxido actúan de manera desventajosa sobre las propiedades electroquímicas de un elemento de batería. La capacidad de descarga Q_D indica qué capacidad de un elemento de batería se puede extraer al descargar. Por lo general, Q_D al cargar y descargar disminuye de ciclo a ciclo. Cuanto más reducido sea ese descenso, más alta es la durabilidad de la batería.

La figura 4 aclara la influencia de la concentración molar de grupos hidróxido sobre el descenso de la capacidad y con ello sobre la durabilidad del elemento de batería. El gráfico se basa en un experimento en el que se cargaron y descargaron elementos de batería con dos electrodos de carbono negativos, un electrolito basado en SO₂ con LiAlCl₄ como sal conductora y un electrodo positivo con fosfato de hierro y litio a lo largo de varios cientos de ciclos. La capacidad nominal del elemento ascendía a 100 mAh. La carga de los elementos tuvo lugar con 1 C, correspondiente a una corriente de 100 mA hasta una tensión final de carga de 3,6 voltios y una caída de la corriente de carga a 40 mA. Después se descargaron los elementos con el mismo amperaje hasta alcanzar un potencial de 2,5 V. Entre la carga y la descarga respectivamente se mantuvo una pausa de diez minutos.

En la figura 4 está representada la cantidad de los ciclos de carga y descarga que se pudieron llevar a cabo con los elementos de ensayo hasta alcanzar una capacidad mínima definida (aquí el 66,5 % de la capacidad nominal). El elemento libre de hidróxido, a la que se refiere la columna izquierda, no alcanzó este valor hasta los 500 ciclos. Por el contrario, los otros elementos alcanzaron con un contenido de hidróxido de 19, 40 y 50 mmol/l números de ciclos esencialmente más reducidos, pudiendo hacer el elemento con un contenido de hidróxido de 50 mmol/l el ciclo solo

aproximadamente 300 veces. Si se supone, por ejemplo, que un elemento de batería se carga y se descarga diariamente una vez y debe ser usado hasta la capacidad de descarga especificada, el elemento libre de hidróxido tiene una durabilidad de 1 año y 7 meses, mientras que el elemento con un contenido de hidróxido de 50 mmol/l solo se puede usar durante 10 meses.

5 Como ya se ha explicado, los grupos hidróxido contenidos en el electrolito de un elemento electroquímico también llevan a un empeoramiento de sus datos eléctricos en el sentido de que en los primeros ciclos de carga aumenta la cantidad de carga consumida irreversiblemente para la formación de una capa de cubierta de electrodos ("capacidad de capa de cubierta" Q_C) dependiendo de la concentración molar de iones de hidróxido. La capacidad de capa de cubierta Q_C se puede determinar, por ejemplo, por la comparación de las capacidades de carga o descarga del elemento en el primer ciclo. La figura 5 muestra los resultados de este tipo de experimentos. Está representada la capacidad de capa de cubierta Q_C (en porcentaje de la capacidad de carga teórica del electrodo negativo) dependiendo de la concentración molar M de iones de hidróxido contenida en cuatro electrolitos distintos. Se reconoce que la capacidad de capa de cubierta para un elemento con 50 mmol/l es más alta que en el caso de un elemento cuyo electrolito no contiene iones de hidróxido. La capacidad de descarga útil es correspondientemente más alta en elementos que no contienen hidróxido.

20 El efecto es notable, por que en el caso de un elemento que contiene hidróxido también todos los demás ciclos de carga y descarga comienzan en un nivel correspondientemente bajo que en el caso de elementos libres de hidróxido. En la figura 6 está representada la capacidad de descarga Q_D en porcentaje de la capacidad nominal dependiendo del número de los ciclos de carga y descarga, mostrando la curva continua los resultados con un electrolito libre de hidróxido y la curva discontinua los resultados para un electrolito con una concentración molar de 50 mmol/l de grupos hidróxido.

25 Como se ha expuesto arriba, en el pasado se han probado distintos procedimientos para retirar impurezas que contienen hidróxido del electrolito y eliminar las desventajas unidas a esto. A este respecto se ha comprobado que el efecto deseado de purificación no se puede lograr usando sustancias de partida secadas y/o calentamiento del electrolito. Por ello se propusieron procedimientos químicos con ayuda de cloro o sustancias que contienen cloro (véase D5 y D6). En el marco de la invención, sin embargo, se ha comprobado que la formación de grupos clorosulfonato en el electrolito asociada a procedimientos de este tipo causa problemas adicionales.

30 En la figura 7 está representado el espectro FTIR (ATR) como absorbancia A dependiendo del número de onda k para dos soluciones electrolíticas que no contenían (línea discontinua) o que contenían 290 mmol/l (línea continua) de grupos sulfonato. Se reconocen con claridad tres bandas en los números de onda 665 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} y 1215 cm^{-1} que aparecen al existir compuestos que contienen grupos clorosulfonato.

35 La figura 8 muestra la capacidad de capa de cubierta Q_C para elementos cuyo electrolito contenía tres concentraciones molares distintas de grupos clorosulfonato. Estas mediciones se llevaron a cabo como experimentos de semielementos en un sistema de tres electrodos (electrodo de trabajo: carbono (grafito); contraelectrodo: litio; electrodo de referencia para la medición sin corriente del potencial: litio). Los electrodos se dispusieron en un elemento E de vidrio y se llenaron con la respectiva solución electrolítica que se debía analizar. La columna izquierda muestra el ejemplo de un elemento con un electrolito de acuerdo con la invención, que no solo estaba esencialmente libre de grupos hidróxido, sino también esencialmente libre de grupos clorosulfonato. Aquí, la capacidad de capa de cubierta asciende solo al 17 %. Las otras dos columnas muestran los resultados para elementos con 73 mmol/l y 291 mmol/l de grupos clorosulfonato. Cuando más alta sea la capacidad de capa de cubierta, más baja será la capacidad de descarga. Esto significa que por el contenido en clorosulfonato la relación porcentual entre la capacidad de capa de cubierta Q_C (consumida irreversiblemente y con ello de manera inútil) y la capacidad de descarga Q_D útil empeora sustancialmente.

50 Un electrolito de acuerdo con la invención se puede producir, por ejemplo, con el siguiente procedimiento:

a) Secado: el cloruro de litio se seca al vacío a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante tres días. Las partículas de aluminio se secan al vacío durante dos días a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

55 b) Mezcla: 434 g (10,3 moles) de LiCl , 1.300 g (9,7 moles) de AlCl_3 y 100 g (3,4 moles) de Al se mezclan bien en un frasco de vidrio con una abertura que hace posible la salida de gas. Esto corresponde con una relación molar $\text{AlCl}_3\text{:LiCl:Al}$ de 1:1,06:0,35.

60 c) Fusión/Tratamiento térmico: la mezcla se trata térmicamente del siguiente modo:

- dos horas a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- dos horas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- dos horas a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- después de 6 horas, la abertura del frasco se cierra;
- tres días a 500 °C;

5 d) Enfriamiento/Filtración: después de enfriar a 250 °C se filtra la masa fundida a través una tela de fibra de vidrio.

10 e) Suministro de SO₂: después de un día se enfría la masa fundida a temperatura ambiente. El frasco con la masa fundida se somete a vacío. El SO₂ se suministra de un recipiente que contiene gas de SO₂ bajo presión hasta que resulte la relación molar deseada de SO₂ a LiAlCl₄. Esto se puede comprobar mediante pesada. El frasco se enfría durante el suministro del SO₂, disolviéndose la masa fundida de sal en el SO₂ y resultando un electrolito líquido de acuerdo con la invención.

15 En el caso del procedimiento descrito se forma un producto de adición de la base de Lewis LiCl y del ácido de Lewis AlCl₃.

El exceso de LiCl lleva a que en el electrolito esté contenido LiCl libre. Por ello se evita la formación de AlCl₃ libre. Por lo general, independientemente del ejemplo mencionado, es ventajoso que el electrolito contenga base de Lewis libre además del producto de adición de ácido de Lewis/base de Lewis. Expresado de otra forma, la relación molar de la suma de la base de Lewis libre y la base de Lewis contenida en el producto de adición de ácido de Lewis/base de Lewis respecto al ácido de Lewis contenido en el producto de adición de ácido de Lewis/base de Lewis debería ser mayor que 1.

REIVINDICACIONES

1. Electrolito para un elemento electroquímico de batería, que contiene dióxido de azufre y una sal conductora,
caracterizado por que
- 5 la concentración molar de grupos hidróxido en el electrolito asciende como máximo a 50 mmol por litro y la concentración molar de grupos clorosulfonato en el electrolito asciende como máximo a 350 mmol por litro.
2. Electrolito según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la concentración molar de grupos hidróxido en el electrolito asciende como máximo a 45 mmol por litro, preferentemente como máximo a 25 mmol por litro, más
- 10 preferentemente como máximo a 15 mmol por litro y de manera especialmente preferente como máximo a 5 mmol por litro.
3. Electrolito según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la concentración molar de grupos clorosulfonato en el electrolito asciende como máximo a 250 mmol por litro, preferentemente como máximo a 200 mmol por litro y de
- 15 manera especialmente preferente como máximo a 100 mmol por litro.
4. Electrolito según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el electrolito contiene al menos 1 mol de SO_2 , preferentemente al menos 2 moles de SO_2 , más preferentemente al menos 3 moles de SO_2 , aún más
- 20 preferentemente al menos 4 moles de SO_2 y de manera especialmente preferente al menos 6 moles de SO_2 por mol de sal conductora.
5. Electrolito según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la sal conductora es un producto de adición de ácido de Lewis/base de Lewis y el electrolito contiene base de Lewis libre.
- 25 6. Electrolito según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la sal conductora es un aluminato, un halogenuro, un oxalato, un borato, un fosfato, un arseniato o un galato de un metal alcalino, en particular de litio, preferentemente un tetrahaloaluminato de litio, de manera especialmente preferente tetracloroaluminato de litio.
7. Electrolito según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** con respecto a la cantidad de
- 30 sustancia de todas las sales disueltas en el electrolito contiene como máximo un 30 % en moles, preferentemente como máximo un 20 % en moles, más preferente como máximo un 10 % en moles y de forma especialmente preferente como máximo un 1 % en moles de sal disuelta con un catión distinto al catión del metal activo.
8. Elemento electroquímico de batería que contiene un electrolito según una de las reivindicaciones anteriores, un
- 35 electrodo positivo y un electrodo negativo.
9. Elemento de batería según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el metal activo es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un metal del grupo 12 de la tabla periódica o aluminio o preferentemente litio, sodio, calcio o cinc.
- 40 10. Elemento de batería según las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado por que** el electrodo negativo es un electrodo de inserción y contiene preferentemente carbono.
11. Elemento de batería según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el electrodo positivo
- 45 contiene un compuesto de metal, preferentemente un óxido de metal o un halogenuro de metal o un fosfato de metal, siendo el metal preferentemente un metal de transición de los números atómicos 22 a 28, en particular cobalto, níquel, manganeso o hierro, conteniendo el electrodo positivo preferentemente un compuesto de intercalación que preferentemente contiene un fosfato de hierro y litio.
12. Procedimiento para la preparación de un electrolito según una de las reivindicaciones 1 a 8, mezclándose
- 50 un ácido de Lewis, una base de Lewis y aluminio y calentándose la mezcla durante una duración mínima de 6 horas a una temperatura por encima de una temperatura mínima, que asciende al menos a 200 °C y se encuentra por encima del punto de fusión de la mezcla, formándose un producto de adición del ácido de Lewis y de la base de Lewis.
- 55 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** la temperatura mínima asciende a 250 °C, preferentemente a 300 °C, más preferentemente a 350 °C, más preferentemente a 400 °C, más preferentemente a 450 °C y de manera especialmente preferente a 500 °C.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizado por que** la duración mínima asciende a
- 60 12 horas, preferentemente a 18 horas, más preferentemente a 24 horas, más preferentemente a 48 horas y de manera especialmente preferente a 72 horas.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado por que** la mezcla por cada mol de
- 65 ácido de Lewis contiene al menos 40 mmol, preferentemente al menos 200 mmol y de manera especialmente preferente al menos 400 mmol de aluminio.

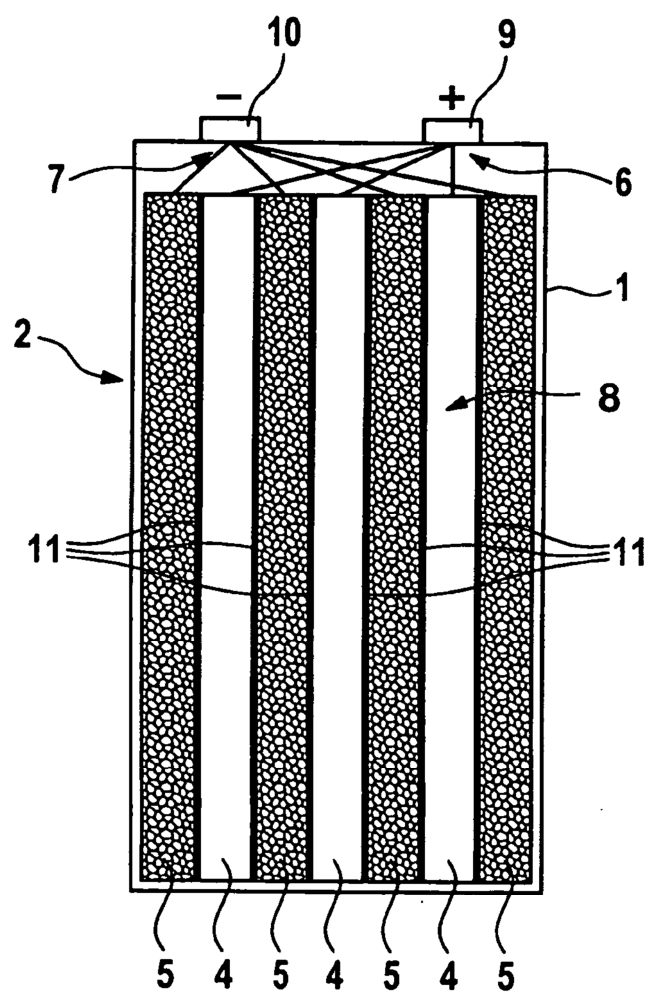


Fig.1

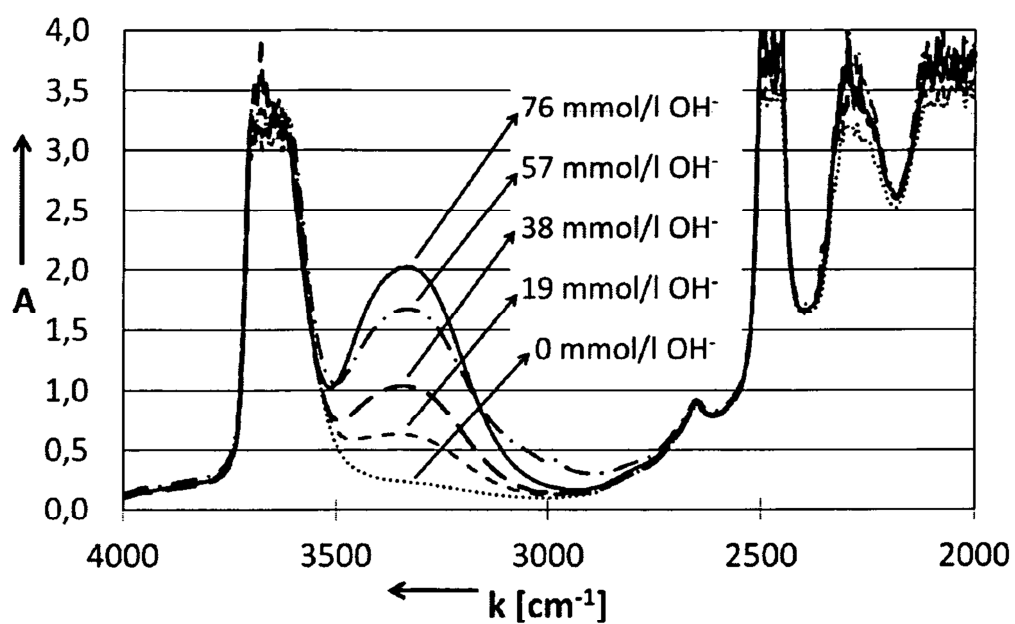


Fig. 2

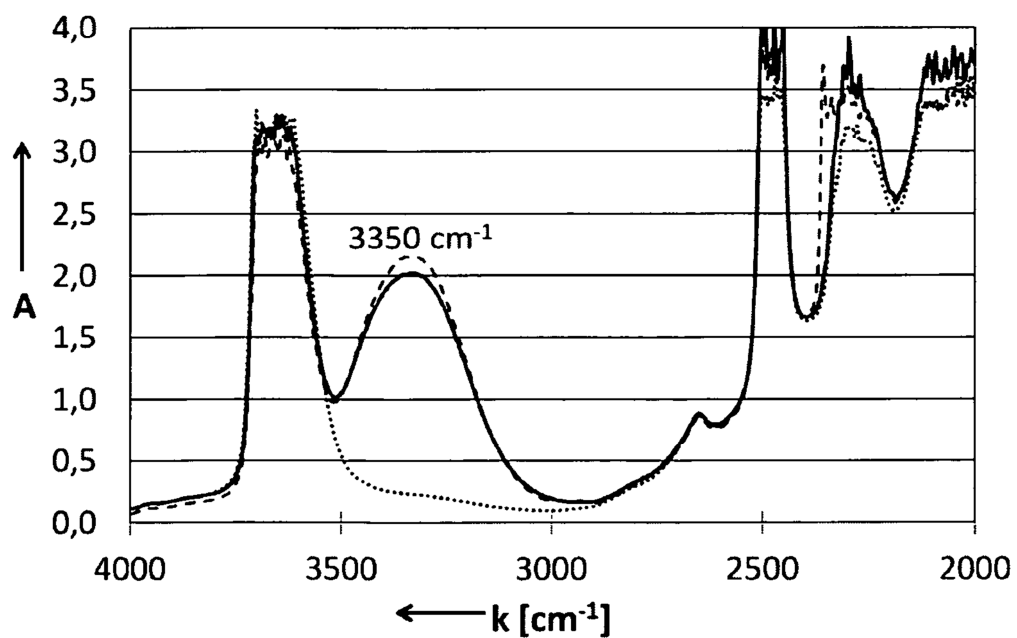


Fig. 3

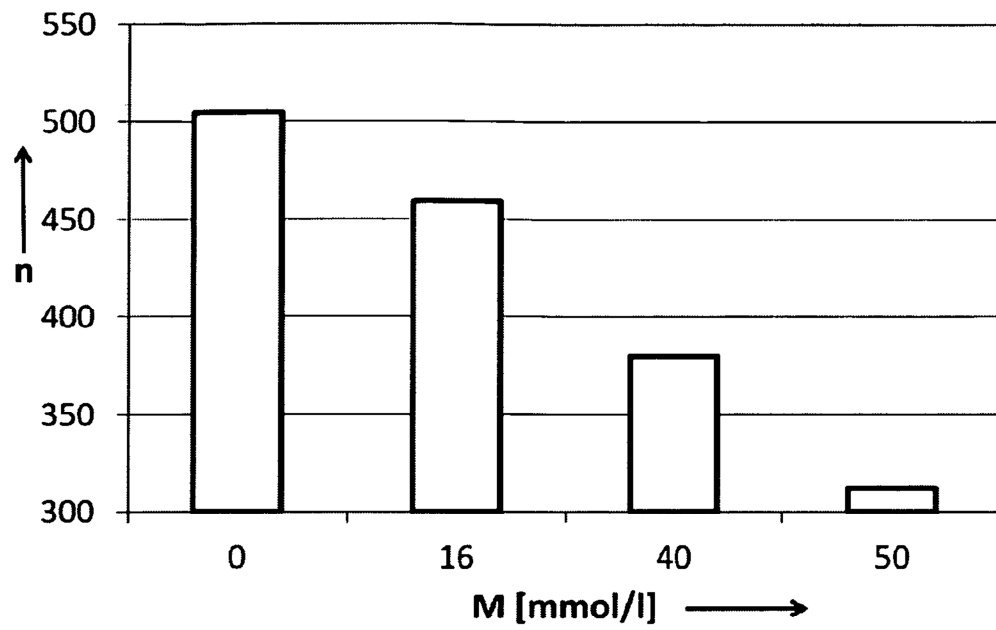


Fig.4

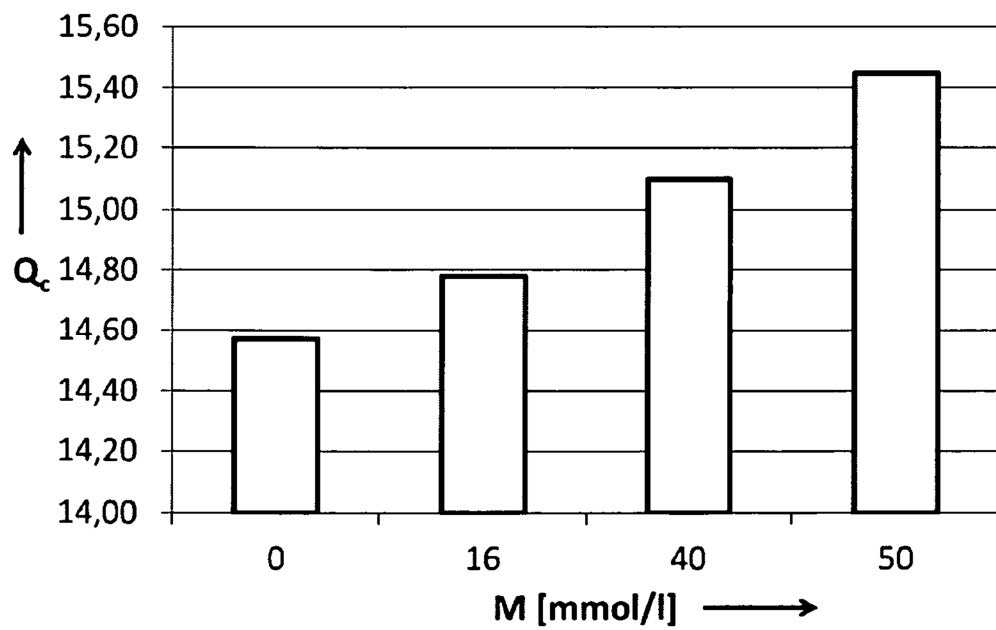


Fig.5

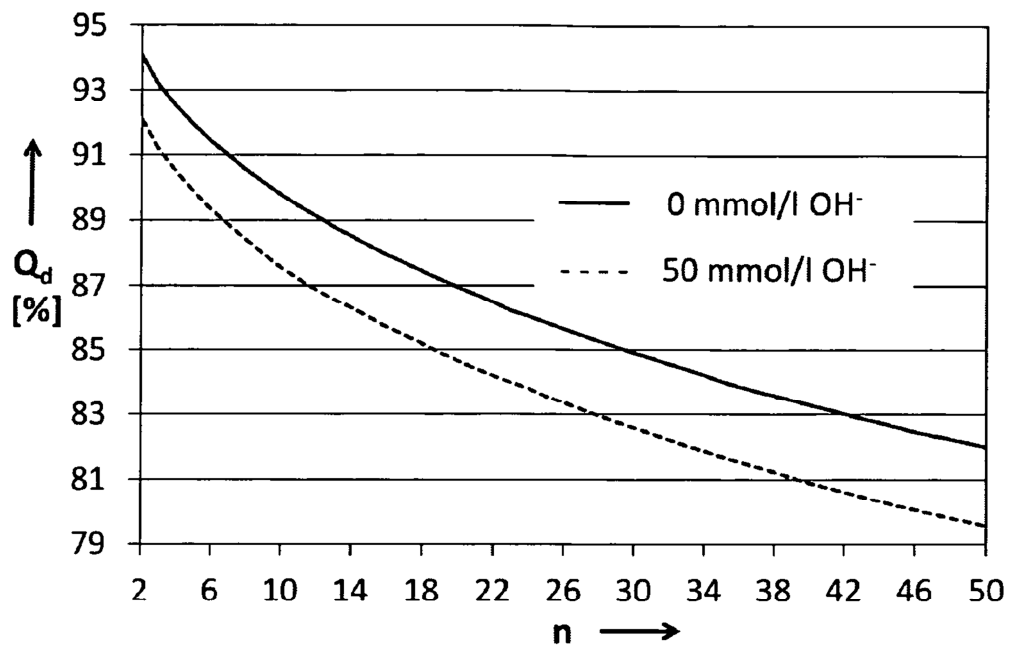


Fig.6

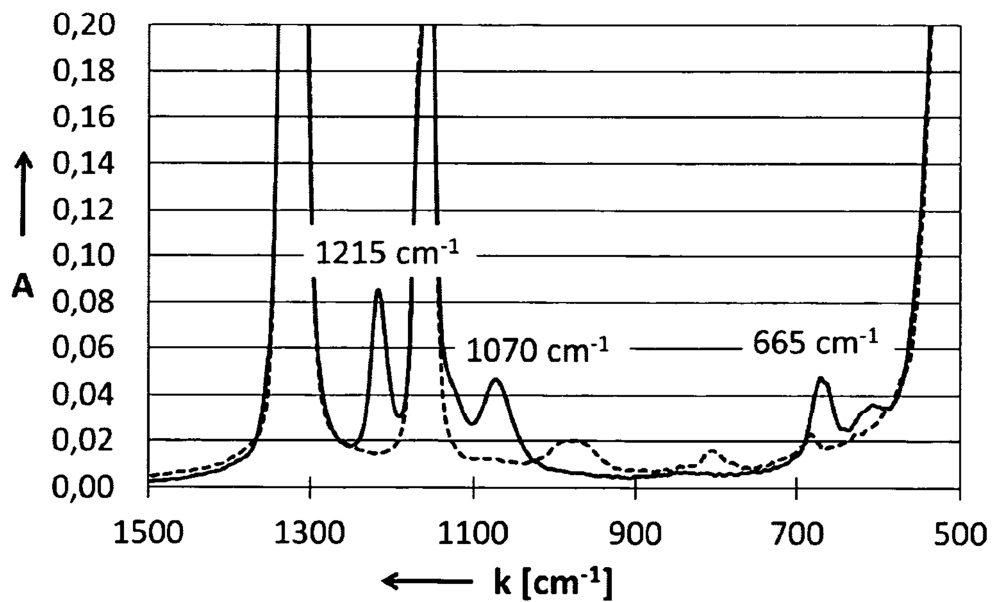


Fig.7

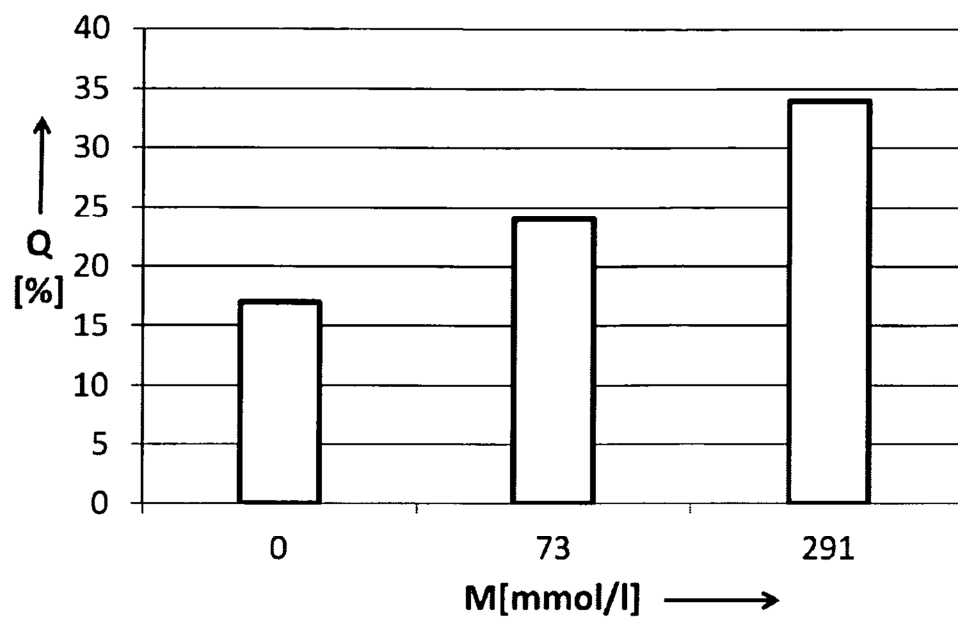


Fig.8