

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 543**

51 Int. Cl.:

C01B 17/00 (2006.01)

C01B 17/02 (2006.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/1397 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2015 PCT/FR2015/050568**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15136197**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2015 E 15714588 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3116827**

54 Título: **Batería de litio-azufre**

30 Prioridad:

13.03.2014 FR 1452087

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

13.04.2018

73 Titular/es:

BLUE SOLUTIONS (33.3%)

Odet

29500 Ergué Gabéric, FR;

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE (33.3%) y

UNIVERSITE DE NANTES (33.3%)

72 Inventor/es:

LECUYER, MARGAUD;

DESCHAMPS, MARC;

GAUBICHER, JOËL;

LESTRIEZ, BERNARD y

GUYOMARD, DOMINIQUE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 663 543 T3

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

DESCRIPCIÓN

Batería de litio-azufre

- 5 La presente invención se refiere al campo de las baterías de litio-azufre de altas densidades de energía y de potencia. En particular, la presente invención se refiere a un electrodo positivo que comprende un material compuesto que comprende azufre y carbono como materia activa y su procedimiento de fabricación, y una batería de litio-azufre que comprende tal electrodo positivo.
- 10 Las baterías de litio se han vuelto unos constituyentes indispensables en numerosos dispositivos que incluyen aparatos portátiles, tales como en particular los teléfonos móviles, los ordenadores y las pequeñas herramientas, o aparatos más pesados tales como medios de transporte de dos ruedas (bicicletas, ciclomotores) o de cuadro ruedas (vehículos automóviles eléctricos o híbridos). Se han estudiado también ampliamente para una utilización en el campo del almacenamiento estacionario de energía.
- 15 Una batería de litio comprende al menos un electrodo negativo y al menos un electrodo positivo entre los cuales se coloca un electrolito sólido o un separador impregnado por un electrolito líquido. El electrolito líquido está, por ejemplo, constituido de una sal de litio en solución en un disolvente elegido para optimizar el transporte y la disociación de los iones. El electrodo positivo está constituido por un colector de corriente que soporta un material de electrodo que contiene al menos una materia activa de electrodo positiva capaz de insertar unos iones de litio de manera reversible; el electrodo negativo está constituido por una hoja de litio metálica (eventualmente soportada por un colector de corriente), de una aleación de litio o de un compuesto intermetálico de litio (batería de litio), o por un colector de corriente que soporta un material de electrodo que contiene al menos una materia activa de electrodo negativa capaz de insertar unos iones de litio de manera reversible (batería con iones de litio: Li-ión). Cada material de electrodo comprende generalmente además un polímero que tiene la función de aglutinante (por ejemplo poli(fluoruro de vinilideno) o PVdF) y/o un agente que confiere una conductividad electrónica (por ejemplo carbono).
- 20 Durante el funcionamiento de la batería, los iones de litio pasan de uno a otro de los electrodos a través del electrolito. Durante la descarga de la batería, una cantidad de litio reacciona con la materia activa de electrodo positivo a partir del electrolito y se introduce una cantidad equivalente en el electrolito a partir de la materia activa del electrodo negativo, permaneciendo así la concentración constante en el electrolito. La inserción del litio en el electrodo positivo se compensa por la aportación de electrones a partir del electrodo negativo a través de un circuito exterior. Durante la carga, tienen lugar los fenómenos inversos.
- 30 Los diversos constituyentes de una batería de litio se seleccionan con el fin de producir, al coste más bajo posible, unas baterías que tengan una densidad de energía elevada, una buena estabilidad al ciclado y que funcionan con seguridad.
- 35 Uno de los sistemas más prometedores de almacenamiento electroquímico de la energía es la batería de litio-azufre, por un lado, por que el azufre elemental S_8 es un elemento poco costoso y, por otro lado, por que tal batería puede alcanzar teóricamente una capacidad específica y una densidad másica de energía elevadas respectivamente de 1675 mAh/g_{azufre} y de 2600 Wh/kg_{azufre}, si el azufre elemental S_8 se reduce completamente a sulfuro de litio Li_2S a una tensión cercana a 2 voltios (con respecto al par Li^+/Li^0). Por comparación, las densidades másicas de energías obtenidas actualmente son de 200-250 Wh/kg para las mejores baterías Li-ion, de 100-150 Wh/kg para una batería Na-ion, de 500 Wh/kg para una batería de litio-aire y de 50 Wh/kg para una batería de flujo redox (bien conocida bajo el anglicismo "redox-flow battery").
- 40 Tal batería de litio-azufre comprende generalmente un electrodo negativo (es decir ánodo) metálico compuesto de litio o de una aleación a base de litio, un electrodo positivo (es decir cátodo) que comprende azufre o un compuesto orgánico que comprende azufre como materia activa, y un electrolito que comprende una sal de litio.
- 45 El azufre y los compuestos orgánicos que comprenden azufre presentan, no obstante, la desventaja de ser eléctrica e iónicamente aislantes (por ejemplo conductividad electrónica del azufre $S_8 = 5 \times 10^{-30} \text{ S.cm}^{-1}$ a 25°C). A fin de permitir una reacción electroquímica reversible a regímenes de corriente elevados, el azufre debe, por lo tanto, estar en contacto íntimo con un aditivo eléctricamente conductor, tal como el carbono.
- 50 Así, Lécuyer *et al.* [Journal of Power Sources, 2013, 241, 249] han descrito un procedimiento de preparación de un electrodo positivo que comprende azufre y carbono, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de mezclado a 80°C de negro de carbono (Ketjenblack[®]), de una sal de litio ($LiClO_4 \cdot 3H_2O$), de un copolímero de poli(óxido de etileno) (POE), eventualmente de PVdF, y de azufre en agua o carbonato de propileno a fin de obtener una pasta de electrodo; después una etapa de laminado a 95°C de dicha pasta de electrodo sobre un colector de corriente de aluminio recubierto de una capa a base de carbono, para obtener un electrodo positivo en forma de película; y finalmente una etapa de secado a 105°C de dicho electrodo a fin de evaporar el agua restante. Lécuyer *et al.*, describen también una batería de litio-azufre que comprende dicho electrodo positivo, una hoja de litio como electrodo negativo y un electrolito polimérico sólido a base de POE. Sin embargo, los ensayos realizados con dicha batería muestran que durante la descarga, el azufre se transforma en polisulfuros de cadenas largas que son
- 55
- 60
- 65

solubles y, por esta razón, se difunden en el electrolito polimérico. Esta difusión conlleva cambios importantes de volumen del electrolito polimérico, que se hincha, y del electrodo positivo, que pierde su morfología inicial. Esto conduce al colapso de dicho electrodo positivo después de algunos ciclos y a una mala ciclabilidad de la batería.

5 Zhao *et al.* [Solid State Ionics, 2012, 234, 40] han descrito un pretratamiento de la mezcla de carbono y de azufre antes de la preparación del electrodo positivo a fin de mejorar su conductividad electrónica e impedir la disolución de los polisulfuros en el electrolito. Este pretratamiento comprende una etapa de mezcla de negro de carbono mesoporoso con azufre en tetrahidrofurano, después una etapa de trituración en un triturador de bolas de la mezcla de la etapa anterior, después una etapa de secado al vacío a 60°C durante 6 horas a fin de evaporar el tetrahidrofurano, después una etapa de primer tratamiento térmico bajo argón a 150°C, durante 5 horas a fin de permitir la incorporación del azufre fundido en los poros del negro de carbono, y finalmente una etapa de segundo tratamiento térmico bajo argón a 300°C durante 3 horas a fin de evaporar el azufre restante y formar un material compuesto carbono/azufre como materia activa del electrodo. Este pretratamiento presenta, no obstante, los inconvenientes, por un lado, de no poder utilizarse en fase industrial, ya que comprende muchas etapas y utiliza 10 unos equipos sofisticados y relativamente costosos y, por otro lado, no permitir la introducción de una gran cantidad de azufre en el material compuesto carbono/azufre formado. En efecto, las temperaturas elevadas utilizadas durante el segundo tratamiento térmico favorecen la incorporación del azufre (en fase vapor) en los microporos del negro de carbono y todo el azufre que se encontraba en la superficie de los mesoporos al final del primer tratamiento térmico se evapora. Por otro lado, los dos tratamientos térmicos se llevan a cabo en un horno tubular bajo argón, es decir en un medio no cerrado, favoreciendo así la vaporización del azufre. Además, el cátodo obtenido a partir de dicho material compuesto carbono/azufre comprende solo un 43% en masa de azufre con respecto a la masa total del electrodo. Sin embargo, durante el ensamblaje de la batería, el electrolito "llena" dicho electrodo, induciendo a una disminución de la proporción másica de azufre en el electrodo así llenado antes del ciclado. Ahora bien, es necesario introducir y conservar en el electrodo positivo una gran cantidad de azufre para conseguir una densidad de energía 20 elevada de la batería.

El objetivo de la presente invención es paliar los inconvenientes de la técnica anterior antes citados y proporcionar un electrodo positivo que comprende, como materia activa, un material compuesto que comprende azufre y carbono en el que el azufre está presente en una gran cantidad y se dispersa de manera homogénea, siendo dicho electrodo 30 positivo económico de preparar y permitiendo mejorar los rendimientos electroquímicos de una batería de litio-azufre. Además, otro objetivo de la presente invención es desarrollar una batería económica en la que se evite la difusión de los polisulfuros en el electrolito así como el colapso del electrodo positivo, garantizando así la obtención de una mejor ciclabilidad.

35 Estos objetivos se alcanzan por medio de la invención que se describirá a continuación.

La invención tiene como primer objeto un electrodo positivo caracterizado por que comprende:

- 40 - al menos un material compuesto que comprende azufre (S) y carbono (C) como materia activa de electrodo,
- al menos un aglutinante polimérico P_1 ,
- al menos un poliéter lineal líquido de baja masa molar, y
- 45 - al menos una sal de litio L_1 ,

por que el azufre (S) representa al menos el 40% en masa aproximadamente, preferentemente al menos el 45% en masa aproximadamente, y más preferentemente al menos el 50% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total de dicho electrodo positivo, y

50 por que el material compuesto que comprende azufre (S) y carbono (C) se obtiene según las etapas siguientes:

i) una etapa de mezclado de un agente carbonado esencialmente mesoporoso y de un agente azufrado seleccionado entre el azufre elemental S_8 y un compuesto orgánico azufrado que comprende al menos una unión S-S, yendo la cantidad de azufre (S) en dicha mezcla del 75% al 85% en masa aproximadamente,

55 ii) una etapa de trituración de la mezcla obtenida en la etapa anterior i),

60 iii) una etapa de tratamiento térmico de la mezcla triturada obtenida en la etapa anterior ii) en un recipiente cerrado, a una temperatura suficiente para hacer fundir el azufre,

iv) una etapa de trituración de la mezcla tratada térmicamente de la etapa anterior iii),

presentando dicho agente carbonado utilizado en la etapa i) las características siguientes:

- 65 - una superficie específica S_{BET} superior o igual a 700 m^2/g aproximadamente, y preferentemente superior o igual a

800 m²/g aproximadamente, siendo dicha superficie específica calculada mediante el método B.E.T (es decir el método de Brunauer, Emmett y Teller, 1938),

5 - un tamaño medio de los mesoporos comprendido entre 4 y 10 nm aproximadamente, calculándose dicho tamaño mediante el método B.J.H (es decir el método de Barrett, Joyner y Halenda, 1951),

- un volumen poroso total superior o igual a 1 cm³/g aproximadamente, y preferentemente superior o igual a 1,5 cm³/g aproximadamente, calculándose dicho volumen poroso total mediante el método B.E.T.

10 En la presente invención, la expresión “agente carbonado esencialmente mesoporoso” significa que el agente carbonado comprende un volumen mesoporoso que representa al menos el 70% en volumen aproximadamente del volumen poroso total, preferentemente al menos el 80% en volumen aproximadamente del volumen poroso total, y más preferentemente al menos el 90% en volumen aproximadamente del volumen poroso total, calculándose dicho volumen mesoporoso a partir del método B.J.H.

15 En la presente invención, la expresión “agente carbonado” significa un agente que comprende esencialmente carbono, es decir que comprende al menos el 80% en masa aproximadamente de carbono, preferentemente al menos el 90% en masa aproximadamente de carbono, y más preferentemente al menos el 95% en masa aproximadamente de carbono.

20 En la descripción siguiente, y salvo que se mencione explícitamente lo contrario, todos los valores de superficie específicos indicados se calcularon mediante el método B.E.T. De la misma manera, todos los valores de tamaño de mesoporos indicados se calcularon mediante el método B.J.H. Finalmente, todos los valores de volumen poroso total indicados se determinaron mediante el método B.E.T y todos los valores de volumen mesoporoso se calcularon mediante el método B.J.H.

25 El agente carbonado es preferentemente negro de carbono.

30 A título de ejemplo de negro de carbono que presenta las características definidas anteriormente, se pueden citar los negros de carbono comercializados bajo las referencias: Ketjenblack 600JD[®], Ketjenblack 700JD[®] y Timcal Ensaco 350G[®].

35 La superficie específica del agente carbonado es preferentemente superior o igual a 1000 m²/g aproximadamente, y aún más preferiblemente superior o igual a 1400 m²/g aproximadamente.

Según una forma de realización preferida de la invención, el volumen poroso total del agente carbonado es superior o igual a 2 cm³/g aproximadamente, y preferentemente superior o igual a 2,5 cm³/g aproximadamente.

40 Preferentemente, las partículas de agente carbonado están en forma de partículas esféricas (es decir en forma de perlas) a fin de favorecer la conducción, en particular en el sentido perpendicular al electrodo positivo (es decir en el sentido de su grosor) y así facilitar los intercambios electroquímicos entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. En efecto, las partículas de agente carbonado en forma de partículas esféricas tienen una propensión a formar redes conductoras tridimensionales. Cuando las partículas de agente carbonado están en forma de partículas esféricas, esto significa que varios átomos de carbono forman esferas.

45 Así, a fin de favorecer la conducción en el sentido transversal del electrodo positivo (es decir en el sentido de su grosor), el agente carbonado preferentemente no está en forma de fibras o de plaquetas tales como unas fibras de carbono o unas plaquetas de grafeno, ya que estas se orientarán preferiblemente en el sentido de fabricación de la película.

50 En un modo de realización particularmente preferido de la invención, el agente carbonado comprende unas partículas de carbono esféricas que tienen un diámetro medio que va de 20 nm a 100 nm aproximadamente. Así, cada esfera que comprende varios átomos de carbono presenta un diámetro medio que va de 20 nm a 100 nm aproximadamente.

55 Según una forma de realización preferida, la cantidad de azufre (S) en la mezcla de la etapa i) va del 80% al 85% en masa aproximadamente.

60 El tamaño de las partículas del agente azufrado utilizado en la etapa 1) no es crítico. Por lo tanto, se puede utilizar cualquier tamaño de partículas de agente azufrado.

65 El compuesto orgánico azufrado se puede seleccionar así entre los polisulfuros orgánicos, en particular los de fórmula general R¹-S-S_n-R² en la que R¹ y R², idénticos o diferentes, representan una cadena alquilo lineal, sustituida o cíclica, que puede comprender de 1 a 20 átomos de carbono, y estando n comprendido entre 1 y 50; y los polímeros disulfuros que presentan una cadena de enlaces S-S que se pueden romper durante el ciclo de descarga de una batería de litio-azufre y reformadas durante el ciclo de carga.

La etapa ii) de trituración permite facilitar la distribución homogénea del azufre en el carbono. Se puede efectuar manualmente, en particular con la ayuda de un mortero, o mecánicamente, en particular con la ayuda de un triturador de bolas.

5 La temperatura suficiente de la etapa iii) se selecciona ventajosamente de tal manera que el azufre esté en estado líquido y que la viscosidad del azufre fundido sea baja.

10 La temperatura suficiente del tratamiento térmico de la etapa iii) puede ir de 115°C a 270°C aproximadamente, preferentemente de 130°C a 220°C aproximadamente, y más preferentemente de 140°C a 170°C aproximadamente.

La duración del tratamiento térmico de la etapa iii) puede ir de 30 minutos a 24 horas aproximadamente, y preferentemente de 1 a 5 horas aproximadamente.

15 La etapa iii) se efectúa preferentemente bajo atmósfera de aire seco, en particular presentando un punto de condensación inferior o igual a -30°C aproximadamente.

20 Los inventores de la presente solicitud han descubierto así que cuando el agente carbonado presenta un tamaño de mesoporos particular que va de 4 a 10 nm, el azufre es capaz, durante la etapa iii), de rellenar la porosidad del agente carbonado. En efecto, el tamaño de los poros del agente carbonado debe ser suficientemente elevado (es decir superior a 4 nm) para permitir que el azufre fundido penetre en el interior de los poros, pero suficientemente reducido (es decir inferior a 10 nm) para ejercer una retención suficiente de los polisulfuros durante el ciclado.

25 Además, la superficie específica elevada ($S_{\text{BET}} \geq 700 \text{ m}^2/\text{g}$) del agente carbonado permite obtener una fina capa de azufre sobre todo el esqueleto formado por el agente carbonado y evitar la formación de aglomerados de azufre en el material compuesto y, por lo tanto, la difusión rápida del azufre durante el ciclado. El elevado volumen poroso es también necesario para retener eficazmente los polisulfuros formados durante el ciclado.

30 Finalmente, el material compuesto del electrodo positivo de la invención presenta un revestimiento fino de azufre distribuido de manera homogénea, que permite así aumentar su accesibilidad durante reacciones electroquímicas y su estabilidad mecánica.

35 La etapa iv) se puede efectuar manualmente, en particular con la ayuda de un mortero, o mecánicamente, en particular con la ayuda de un triturador de bolas.

Así, al final de la etapa iv), el material compuesto que comprende azufre y carbono se estructura de tal manera que el azufre forma un revestimiento de superficie del agente carbonado al entrar en los mesoporos de éste.

40 El procedimiento puede comprender además entre la etapa iii) y la etapa iv), una etapa de enfriamiento del recipiente cerrado que comprende la mezcla triturada.

Según una forma de realización preferida, el procedimiento de obtención del material compuesto no comprende otra(s) etapa(s) de tratamiento térmico que la etapa iii).

45 El procedimiento que permite conducir el material compuesto del electrodo positivo de la invención es simple, rápido y no necesita un dispositivo complejo. Gracias a este procedimiento, el recubrimiento del agente carbonado por el azufre se ve facilitado con un bajo coste de producción.

50 En la presente invención un "polímero lineal de baja masa molar" significa un poliéter lineal de masa molar inferior o igual a $20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aproximadamente, preferentemente inferior o igual a $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aproximadamente, y más preferentemente inferior o igual a $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aproximadamente.

En la presente invención un "poliéter lineal líquido de baja masa molar" se denomina también "poliéter".

55 Conviene señalar que la masa total del electrodo positivo comprende la masa del material compuesto, la masa del aglutinante polimérico P_1 , la masa del poliéter y la masa de la sal de litio L_1 .

60 El electrodo positivo puede comprender del 2 al 20% en masa aproximadamente de poliéter, y preferentemente del 8 al 18% en masa aproximadamente de poliéter, con respecto a la masa total del electrodo positivo.

El poliéter se puede seleccionar entre:

* los polietilenglicoles de fórmula $\text{H}[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_m-\text{OH}$ en la que m está comprendido entre 1 y 13,

65 * los éteres de glicol de fórmula $\text{R}[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_p-\text{O}-\text{R}'$ en la que p está comprendido entre 1 y 13 y R y R', idénticos o diferentes, son unos grupos alquilo lineales, sustituidos o cíclicos, que pueden comprender de 1 a 20 átomos de

carbono,

* los éteres de fórmula $R^1-[CH_2-O]_q-R^{1'}$ en la que q está comprendido entre 1 y 13, R^1 y $R^{1'}$, idénticos o diferentes, son unos alquilos lineales, sustituidos o cíclicos, que pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono y eventualmente unos heteroátomos,

* los éteres cíclicos, los poliéteres cíclicos, y

* una de sus mezclas.

El o los poliéteres utilizados en el electrodo positivo de la invención son particularmente estables frente al litio y compuestos azufrados, permitiendo así limitar al máximo las reacciones parásitas.

En un modo de realización preferido, el poliéter es el tetra etilenglicol dimetiléter (TEGDME) de fórmula $CH_3O-(CH_2-CH_2)_4-OCH_3$ (es decir $R, R' = CH_3$ y $p = 4$).

Según una forma de realización particular, el electrodo positivo comprende del 5 al 20% en masa aproximadamente de aglutinante polimérico P_1 , y preferentemente del 5 al 15% en masa aproximadamente de aglutinante polimérico P_1 , con respecto a la masa total del electrodo positivo.

El aglutinante polimérico P_1 se puede seleccionar entre los copolímeros de etileno y de propileno, o una mezcla de al menos dos de estos polímeros; los homopolímeros y los copolímeros de óxido de etileno (por ejemplo POE, copolímero de POE), de óxido de metileno, de óxido de propileno, de epiclorhidrina o de alilglicidiléter, o sus mezclas; los polímeros halogenados tales como los homopolímeros y los copolímeros de cloruro de vinilo, de fluoruro de vinilideno (PVdF), de cloruro de vinilideno, de tetrafluoruro de etileno, o de clorotrifluoroetileno, los copolímeros de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP) o sus mezclas; los poliácridatos tales como el polimetacrilato de metilo; los polialcoholes tales como el alcohol polivinílico, los polímeros conductores electrónicos tales como la polianalina, el polipirrol, los polifluorenos, los polipirenos, los poliazulenos, los polinaftalenos, los poliácetilenos, el poli(*p*-fenileno-vinileno), los policarbazoles, los poliindoles, las poliazepinas, los politiofenos, el polisulfuro de *p*-fenileno o sus mezclas; los polímeros de tipo catiónico tales como la polietilenimina (PEI), la polianalina en forma de sal emeraldina (ES), el poli(*N*-vinilimidazol cuaternizado) o sus mezclas; y una de sus mezclas.

Un polímero de tipo catiónico (es decir cargado positivamente) permite mejorar la retención de los polisulfuros que se cargan negativamente en el electrodo positivo y así limitar la difusión de los polisulfuros en el electrolito durante el ciclado.

El aglutinante polimérico P_1 es preferentemente el PEI o el ES.

Según una forma de realización preferida de la invención, el electrodo positivo comprende únicamente como aglutinante polimérico P_1 el PEI o el ES.

En un modo de realización particular, el electrodo positivo definido en el primer objeto de la invención no comprende ningún agente que confiera una conductividad electrónica diferente del agente carbonado del material compuesto.

En efecto, la presencia del agente carbonado en el material compuesto puede ser suficiente para conferir al electrodo positivo de la invención una conductividad electrónica suficiente para permitir un buen funcionamiento de la batería.

El electrodo positivo puede comprender del 2 al 25% en masa aproximadamente de sal de litio L_1 , preferentemente del 3 al 15% en masa aproximadamente de sal de litio L_1 , y más preferentemente del 3 al 8% en masa aproximadamente de sal de litio L_1 con respecto a la masa total del electrodo positivo.

La sal de litio L_1 se puede seleccionar entre el fluorato de litio ($LiFO_3$), el bis(trifluorometanosulfonil)imido de litio (LiTFSI), el hexafluorurofosfato de litio ($LiPF_6$), el fluoroborato de litio ($LiBF_4$), el metaborato de litio ($LiBO_2$), el perclorato de litio ($LiClO_4$), y el nitrato de litio ($LiNO_3$), el litio bis(fluorosulfonil)imido (LiFSI), y sus mezclas.

LiTFSI es la sal de litio preferida.

El electrodo positivo de la invención puede presentar una porosidad inferior o igual al 40% en volumen aproximadamente, y preferentemente inferior o igual al 30% en volumen aproximadamente, con respecto al volumen total del electrodo. Esto permite así mejorar la densidad de energía de la batería.

La invención tiene como segundo objeto un procedimiento de fabricación de un electrodo positivo tal como se define en el primer objeto de la invención, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

a) una etapa de mezclado de un material compuesto que comprende azufre (S) y carbono (C) preparado según un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente con al menos un aglutinante polimérico P₁, al menos una sal de litio L₁, al menos un poliéter lineal líquido de baja masa molar, y eventualmente al menos un disolvente de dicho aglutinante polimérico P₁, para obtener una pasta de electrodo,

b) una etapa de aplicación de dicha pasta de electrodo sobre al menos un soporte,

c) una etapa de secado de dicha pasta de electrodo para obtener un electrodo positivo en forma de película soportada.

El aglutinante polimérico P₁, la sal de litio L₁ y el poliéter lineal líquido de baja masa molar son tales como se han definido en el primer objeto de la invención.

La etapa a) se puede realizar por extrusión o por trituración.

La extrusión es muy ventajosa ya que permite obtener fácilmente unos electrodos poco porosos utilizando al mismo tiempo poco disolvente. Permite también evitar una etapa de calandrado sobre el electrodo seco que puede generar modificaciones en la estructura del electrodo, perjudicar al buen recubrimiento de los granos del agente carbonado, y así inducir a un colapso del electrodo durante el ciclado. Finalmente, la etapa de calandrado presenta el inconveniente de aumentar el número de etapas para obtener el electrodo, y así su coste de producción.

El disolvente del aglutinante polimérico P₁ de la etapa a) permite solubilizar dicho aglutinante polimérico P₁.

Cuando está presente, dicho disolvente representa preferentemente menos del 30% en masa aproximadamente de la masa total de la mezcla de material compuesto, de aglutinante polimérico P₁, de sal de litio L₁ y de poliéter.

La utilización, durante la fabricación del electrodo positivo, de una pequeña cantidad de disolvente del aglutinante polimérico P₁ permite conducir a un electrodo positivo de baja porosidad (es decir \leq el 40% en volumen aproximadamente). Esta baja porosidad permite controlar y optimizar la cantidad de azufre presente en el electrodo positivo y así conseguir unas densidades volúmicas de energía óptimas.

El disolvente de la etapa a) se puede seleccionar entre el agua, la *N*-metilpirrolidona, los disolventes de tipo carbonato tales como el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo o el carbonato de metilo y de etilo, la acetona, los alcoholes tales como el metanol, el etanol o el propanol, y sus mezclas.

La etapa b) se puede realizar por laminado o por recubrimiento.

El soporte puede ser un colector de corriente y/o una película de soporte.

A título de ejemplo de colector de corriente, se puede citar un colector de corriente de aluminio recubierto de una capa a base de carbono (capa anticorrosión).

A título de ejemplo de película de soporte, se puede citar una película de plástico de tipo polietileno-tereftalato (PET) siliconado.

La película soportada de electrodo positivo obtenida al final de la etapa c) puede tener un grosor que va de 2 a 100 μm aproximadamente, y preferentemente de 10 a 60 μm .

La etapa c) se puede realizar a una temperatura suficiente para permitir la eliminación del disolvente de la etapa a).

La invención tiene como tercer objeto una batería de litio-azufre, caracterizada por que comprende:

- un electrodo positivo tal como se define en el primer objeto de la invención o tal como se fabrica en el segundo objeto de la invención,

- un electrodo negativo metálico seleccionado entre el litio y una aleación de litio,

- un electrolito polimérico gelificado que comprende al menos un poliéter lineal líquido de baja masa molar, al menos una sal de litio L₂ y al menos un aglutinante polimérico P₂.

El electrolito polimérico gelificado puede comprender del 20 al 45% en masa aproximadamente de sal de litio L₂, y preferentemente del 30 al 45% en masa aproximadamente de sal de litio L₂, con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

La sal de litio L₂ se puede seleccionar entre el fluorato de litio (LiFO₃), el bis(trifluorometanosulfonil)imido de litio

(LiTFSI), el hexafluorurofosfato de litio (LiPF₆), el fluoroborato de litio (LiBF₄), el metaborato de litio (LiBO₂), el perclorato de litio (LiClO₄), y el nitrato de litio (LiNO₃), el litio bis(fluorosulfonil)imido (LiFSI), y sus mezclas.

LiTFSI es la sal de litio preferida.

5 El electrolito polimérico gelificado puede comprender del 3 al 20% en masa aproximadamente de poliéter, y preferentemente del 3 al 10% en masa aproximadamente de poliéter, con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

10 El poliéter lineal líquido de baja masa molar (es decir poliéter) es tal como se ha definido en el primer objeto de la invención.

El o los poliéteres utilizados en el electrolito de la batería de la invención son particularmente estables frente al litio y compuestos azufrados, permitiendo así limitar al máximo las reacciones parásitas.

15 En un modo de realización preferido, el poliéter es el TEGDME.

20 El aglutinante polimérico P₂ se puede seleccionar entre las poliolefinas tales como los homopolímeros o los copolímeros de etileno y de propileno, o una mezcla de al menos dos de estos polímeros; los homopolímeros y los copolímeros de óxido de etileno (por ejemplo POE, copolímero de POE), de óxido de metileno, de óxido de propileno, de epíclorhidrina o de aliilglicidiléter, o sus mezclas; los polímeros halogenados tales como los homopolímeros y los copolímeros de cloruro de vinilo, de fluoruro de vinilideno (PVdF), de cloruro de vinilideno, de tetrafluoruro de etileno, o de clorotrifluoroetileno, los copolímeros de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP) o sus mezclas; los polímeros no conductores electrónicos de tipo aniónico tales como el poli(estireno sulfonato), el poli(ácido acrílico), el poli(glutamato), el alginato, la pectina, o sus mezclas; los poliacrílatos; y una de sus mezclas.

25 El electrolito polimérico gelificado puede comprender del 40 al 80% en masa aproximadamente de aglutinante polimérico P₂, y preferentemente del 50 al 60% en masa aproximadamente de aglutinante polimérico P₂, con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

30 Los inventores de la presente solicitud han descubierto que la batería de la invención, a pesar de que comprende una gran cantidad de azufre en el electrodo positivo (es decir al menos del 50% en masa de azufre), no ve disminuir su capacidad a partir de los primeros ciclos en comparación con las baterías de la técnica anterior, lo que indica que se evita la desconexión de los granos de materia activa durante el ciclado.

35 El electrolito polimérico gelificado utilizado ralentiza la difusión de los polisulfuros y establece así la capacidad de la batería limitando las reacciones parasitarias. El poliéter del electrolito está en forma líquida, esto permite solubilizar una mayor cantidad de sal de litio que con un poliéter polimérico sólido. La presencia significativa de sal en el electrolito ralentiza la difusión de los polisulfuros en el mismo. Cuando la batería está en funcionamiento, una cantidad inferior de materia activa deja, por lo tanto, el electrodo positivo gracias a la utilización de tal electrolito polimérico gelificado.

40 Cabe señalar también que el electrolito polimérico gelificado permite a los iones de litio alcanzar más fácilmente el azufre en la porosidad del agente carbonado con respecto a un electrolito polimérico seco (es decir sólido).

Finalmente, con respecto a un separador impregnado de electrolito líquido, el electrolito polimérico gelificado de la invención presenta una mejor resistencia a las dendritas y presenta la ventaja de ser autosoportado.

45 La batería conforme a la invención puede funcionar entre 20 y 110°C aproximadamente, y preferentemente entre 60 y 100°C aproximadamente. Debido a la naturaleza gelificada del electrolito, se puede disminuir ligeramente la temperatura de funcionamiento de la batería en comparación con una batería LMP (es decir litio metal polímero) al electrolito sólido, disminución que permite mejorar aún más la ciclabilidad de la batería.

50 Se puede obtener una batería de litio-azufre tal como se define en el tercer objeto de la invención según un procedimiento de fabricación caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

55 A) una etapa de preparación de un electrolito polimérico gelificado mediante la mezcla con al menos un poliéter lineal líquido de baja masa molar, al menos una sal de litio L₂ y al menos un aglutinante polimérico P₂, después extrusión de la mezcla para obtener una pasta de electrolito, y después laminado de la pasta de electrolito entre dos películas de soporte; y

60 B) una etapa de ensamblaje de un electrodo positivo tal como se ha definido en el primer objeto de la invención o tal como se fabrica según el procedimiento tal como se ha definido en el segundo objeto de la invención, de un electrodo negativo y de electrolito polimérico gelificado tal como se obtiene en la etapa anterior A).

El poliéter lineal líquido de baja masa molar, la sal de litio L₂ y el aglutinante polimérico P₂ son tales como se han definido en el tercer objeto de la invención.

Las dos películas de soporte pueden ser unas películas plásticas de PET siliconadas.

5 La presente invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes, a los que, sin embargo, no está limitada

Ejemplos

10 Las materias primas utilizadas en los ejemplos se enumeran a continuación:

- negro de carbono "carbón poroso" (superficie específica B.E.T: 2000 m²/g), ACS Material,

15 - negro de carbono "Specialty carbon black 5303", Asbury,

- negro de carbono "ENSACO™ 350G Conductive Carbon Black", Timcal,

- negro de carbono "Ketjenblack 600JD®", AkzoNobel,

20 - azufre S₈, de pureza del 99,5%, Sigma Aldrich,

- copolímero de POE, "ZSN 8100", Zeospan,

25 - copolímero de poli(vinilidenodifluoruro y de hexafluoropropileno) (PVdF-co-HFP), Solvay,

- polietilenimina (PEI), 50% (pero/volumen) en H₂O, Sigma Aldrich,

- polianilina en forma de sal Emeraldina (ES), Sigma Aldrich,

30 - LiTFSI, 3M,

- película de PET siliconada, Mitsubishi.

Salvo que se indique lo contrario, todos los materiales se han utilizado tales como se han recibido de los fabricantes.

35 EJEMPLO 1

Preparación de varios materiales compuestos A, B, 1 y 2

40 Se han preparado cuatro mezclas carbono/azufre mezclando cada uno de los negros de carbono ACS, Asbury, Timcal y Ketjenblack con azufre S₈ en las proporciones másicas siguientes C/S: 21,7/78,3 (con los negros de carbono ACS, Timcal y Ketjenblack) y 18,8/81,2 (con el negro de carbono Asbury).

45 Las cuatro mezclas C/S así obtenidas se trituraron después en mortero y después se depositaron en cuatro recipientes cerrados.

Los cuatro recipientes que contenían cada uno una de las diferentes mezclas trituradas de carbono y de azufre se sometieron a un tratamiento térmico a una temperatura de 155°C durante 2 horas.

50 Las mezclas tratadas térmicamente se trituraron después en mortero para obtener los cuatro materiales compuestos siguientes:

- **A** que comprende negro de carbono ACS,

55 - **B** que comprende negro de carbono Asbury,

- **1** que comprende negro de carbono Timcal y

- **2** que comprende negro de carbono Ketjenblack.

60 La tabla 1 siguiente presenta las características [superficie específica (en m²/g), volumen poroso total (en cm³/g), volumen poroso (en cm³/g), diámetro medio de los poros (en nm)] de los diferentes negros de carbono utilizados para preparar los materiales compuestos **A**, **B**, **1** y **2** correspondientes:

65

TABLA 1

Negro de carbono	ACS	Asbury	Timcal	Ketjenblack
Superficie específica (m²/g)	3802 (Langmuir)	183 (B. E.T)	860 (B.E.T)	1529 (B.E.T)
Volumen total (cm³/g)	1,34 (<283 nm) ^a	0,49 (< 277 nm) ^a	1,21 (< 192 nm) ^a	3,24 (< 126 nm) ^a
Volumen B.J.H (cm³/g) 2-50 nm	ND	0,30	0,96	2,84
Diámetro medio de los poros (B.E.T) (nm)	2,17	10,62	5,63	8,48
Diámetro medio de los poros (B.J.H) (nm)	ND	7,89	4,93	7,74
Material compuesto obtenido	A (*)	B (*)	1	2
(*) : Materiales compuestos que no pertenecen a la invención				
(a) : diámetro medio de los poros máximo tomados en cuenta para para calcular el volumen total.				

Los diferentes negros de carbono ensayados en los diferentes materiales compuestos no poseen las mismas características (tamaño de los poros, volumen de los poros, superficie porosa, etc.) y presentan por lo tanto unos rendimientos muy diferentes.

Conviene señalar que los materiales compuestos **1** y **2** son conformes a la invención, mientras que los materiales compuestos **A** y **B** no pertenecen a la invención, ya que los negros de carbono ACS y Asbury a partir de los cuales se obtuvieron los materiales compuestos **A** y **B** respectivamente no tienen las características deseadas en términos de estructura porosa.

La superficie específica, el volumen total poroso, el volumen poroso B.J.H, el diámetro medio de los poros de cada uno de los negros de carbono ACS, Asbury, Timcal y Ketjenblack se han evaluado con la ayuda de un aparato vendido bajo la denominación comercial ASAP2010, por la compañía Micromeritics.

Las figuras 1, 2, 3 y 4 muestran respectivamente los materiales compuestos **A**, **B**, **1** y **2** por microscopia electrónica de barrido (MEB). Las figuras 1b, 2b, 3b y 4b son respectivamente unos aumentos de una parte de las figuras 1a, 2a, 3a y 4a.

El análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) se ha efectuado con la ayuda de un aparato vendido bajo la denominación comercial JSM-7600F por la compañía Jeol.

La figura 1 muestra que el material compuesto **A**, que no pertenece a la invención y preparado a partir del negro de carbono ACS, comprende unos aglomerados de azufre. En efecto, el negro de carbono ACS presenta un tamaño medio de poros demasiado pequeño para permitir que el azufre se incorpore y se disperse de manera homogénea en el negro de carbono ACS. La presencia de grandes aglomerados de azufre genera el colapso del electrodo positivo durante el ciclado y no permite alcanzar una buena ciclabilidad.

Como se indica en la presente invención, el tamaño de los poros del carbono debe ser suficientemente elevado (es decir superior a 4 nm) para permitir al azufre fundido penetrar en el interior de los poros, pero suficientemente reducido (es decir inferior a 10 nm) para ejercer una retención suficiente de los polisulfuros durante el ciclado.

La figura 2 muestra que en el material compuesto **B**, que no pertenece a la invención y que se prepara a partir del negro de carbono Asbury, el azufre parece mejor disperso localmente, incluso si no está presente en toda la superficie del negro de carbono Asbury. En efecto, el negro de carbono Asbury presenta un tamaño medio de poros apropiado del orden de 9-10 nm, sin embargo la superficie específica del negro de carbono Asbury no es suficiente para permitir que el azufre se distribuya bien en la porosidad del carbono. Finalmente, su volumen poroso total no es tampoco suficientemente elevado para que la totalidad del azufre pueda estar contenido en el interior del mismo.

Las figuras 3 y 4 muestran que los materiales compuestos **1** y **2**, que pertenecen a la invención y se preparan respectivamente a partir de los negros de carbono Timcal y Ketjenblack, tienen la misma estructura que los negros de carbono de base. Un brillo indica la presencia de azufre. El azufre, después de este pretratamiento, se distribuye de manera homogénea alrededor de los granos de carbono y no forma aglomerados en el exterior de los mismos.

A título comparativo, la figura 5 muestra una mezcla de negro de carbono Ketjenblack y de azufre elemental (proporciones másicas: un 18,8% de negro de carbono Ketjenblack y un 81,2% de azufre elemental) por MEB después de la etapa ii) de trituración y antes de la etapa iii) de tratamiento térmico. Se observa que el azufre no recubre los granos de carbono y no se dispersa de manera homogénea en el agente carbonado.

EJEMPLO 2

Preparación de varios electrodos positivos E-A, E-B, E-1 y E-2

5 Cada uno de los materiales compuestos **A, B, 1 y 2** obtenidos en el ejemplo 1 se ha mezclado a 80°C durante 30 minutos con tetraetilenglicol dimetiléter (TEGDME), Emeraldina en forma de sal (ES), una sal de litio (LiTFSI) y *N*-metilpirrolidona (NMP) en un mezclador vendido bajo la denominación comercial Plastograph® EC por la compañía Brabender®. La cantidad de NMP utilizada representaba como máximo el 30% en masa aproximadamente de la masa total del material compuesto, TEGDME, ES y sal de litio.

10 Cada una de las pastas así obtenidas se laminó después a 95°C sobre un colector de corriente de aluminio recubierto de una capa a base de carbono.

15 Cada una de las películas así obtenidas se secó a 105°C durante 30 minutos para obtener un electrodo positivo en forma de película conforme a la invención.

La tabla 2 siguiente presenta la composición másica de los cuatro electrodos obtenidos:

TABLA 2

Electrodo	Negro de carbono (%)	Sal de litio (%)	TEGDME (%)	PANI (%)	S (%)
E-A^(*)	15,01	17,85	4,14	9,00	54,00
E-B^(*)	12,48	19,96	4,63	9,00	53,93
E-1	14,98	17,93	4,16	9,00	53,93
E-2	15,00	17,85	4,15	9,00	54,00

(*): Electrodo que no pertenece a la invención

EJEMPLO 3

20 **Fabricación de baterías que comprenden los electrodos positivos E-A, E-B, E-1 y E-2**

a) Preparación de un electrolito polimérico gelificado EG conforme a la invención

25 Se ha disuelto sal de litio (LiTFSI) (39% en masa) en TEGDME (6% en masa) bajo agitación magnética a 50°C. Después, a la mezcla obtenida, se le ha añadido un copolímero de POE Zeospan® (20% en masa) y PVdF-co-HFP, (35% en masa). La mezcla resultante se mezcló en el mezclador Plastograph® EC tal como se describe en el ejemplo 2, a 130°C durante 1 hora. La pasta de electrolito obtenida se laminó a 125°C entre dos películas plásticas de PET siliconadas.

30 **b) Montaje de las baterías**

Se han preparado respectivamente cuatro baterías **B-A, B-B, B-1 y B-2** ensamblando bajo atmósfera anhidra (aire con un punto de condensación < -40°C) por laminado a 5 bares y a 80°C:

- 35 - cada uno de los cuatro electrodos positivos **E-A, E-B, E-1 y E-2** obtenidos en el ejemplo 2,
- el electrolito polimérico gelificado **EG** tal como se obtuvo anteriormente en la etapa a), y
- 40 - un electrodo negativo que comprende litio metálico en forma de una película de litio metálico de 100 µm de grosor aproximadamente.

La tabla 3 siguiente presenta las diferentes baterías **B-A, B-B, B-1 y B-2** fabricadas respectivamente con los electrodos positivos **E-A, E-B, E-1 y E-2** y el electrolito polimérico gelificado **EG**:

TABLA 3

Baterías	Electrodo positivo	Electrolito	Comentarios
B-1	E-1	EG	Batería que pertenece a la invención
B-2	E-2	EG	Batería que pertenece a la invención
B-A^(*)	E-A	EG	Batería que no pertenece a la invención: material compuesto no conforme a la invención
B-B^(*)	E-B	EG	Batería que no pertenece a la invención: material compuesto no conforme a la invención

(*): Batería que no pertenece a la invención

50 Las mediciones de las capacidades específicas durante la descarga para las baterías **B-A, B-B, B-1 y B-2** se detallan en la figura 6, figura en la que la capacidad específica (en mAh/g) depende del número de ciclos con un régimen de corriente de 2 litios en 10 h (~ C/10). En este figura 6, las mediciones de las capacidades específicas durante la descarga se realizan con respecto a la masa de azufre. Según la figura 6, las baterías **B-1** (curva con los

cuadrados llenos) y **B-2** (curva con los círculos llenos) que pertenecen a la invención presentan una capacidad inicial de aproximadamente 550 a 600 mAh/g, mientras que las baterías **B-A** (curva con los rombos llenos) y **B-B** (curva con los triángulos llenos) que no pertenecen a la invención presentan una capacidad específica inicial más baja de aproximadamente 500 a 525 mAh/g. Además, la resistencia al ciclado de las baterías **B-A** y **B-B** es muy insuficiente ya que la capacidad específica disminuye drásticamente después de 2 ciclos.

En particular, la capacidad específica de la batería **B-2** es estable durante al menos 10 ciclos.

Estos resultados muestran que la naturaleza del agente carbonado (por ejemplo estructura porosa) utilizado para preparar el material compuesto es importante, a fin de obtener una capacidad específica inicial elevada y una buena ciclabilidad.

EJEMPLO 4

15 Preparación de dos electrodos positivos E-3 y E-4 conformes a la invención

Un material compuesto **2'** se ha preparado como en el ejemplo 1, pero con una mezcla de azufre S_8 y de negro de carbono Ketjenblack en las proporciones másicas C/S: 18,8/81,2.

20 Cada uno de los materiales compuestos **2** (obtenido en el ejemplo 1) y **2'** (tal como se ha definido anteriormente) se ha mezclado a 80°C durante 30 minutos con TEGDME, PEI o PVdF-co-HFP, LiTFSI, agua (para el material compuesto **2**) o NMP (para el material compuesto **2'**) en el mezclador Plastograph® EC tal como se describe en el ejemplo 2. La cantidad de disolvente utilizada (agua o NMP) representaba como máximo el 30% en masa aproximadamente de la masa total de la mezcla de material compuesto, TEGDME, PEI o PVdF-co-HFP, y LiTFSI.

25 Cada una de las pastas así obtenidas se laminó después a 95°C sobre un colector de corriente de aluminio recubierto de una capa a base de carbono.

30 Cada una de las películas así obtenidas se secó a 105°C durante 30 minutos para obtener un electrodo positivo en forma de película conforme a la invención.

La tabla 4 siguiente presenta la composición másica de los dos electrodos **E-3** y **E-4** que pertenecen a la invención y obtenidos por el procedimiento descrito anteriormente:

35

TABLA 4

Electrodo	Negro de carbono (%)	LiTFSI (%)	TEGDME (%)	PVdF-co-HFP (%)	PEI (%)	S (%)
E-3	12,5	20	3	10	0	54
E-4	15	3,9	15,1	0	12	54

EJEMPLO 5

40 Preparación de los tres electrodos positivos E-C, E-D y E-E no conformes a la invención

El electrodo positivo **E-C** se ha preparado por extrusión de una mezcla de polvos de material compuesto **2'** obtenido en el ejemplo 4, de sal de litio (LiTFSI) y de copolímero de POE, después por laminado a 95°C de la pasta así obtenida sobre un colector de corriente de aluminio recubierto de una capa a base de carbono. La pasta se secó después a 105°C durante 30 minutos para obtener un electrodo positivo en forma de película no conforme a la invención.

El electrodo positivo **E-C** no pertenece a la invención ya que no contiene poliéter lineal líquido de baja masa molecular tal como se define en la invención.

50 El electrodo positivo **E-D** se ha preparado por extrusión de una mezcla de azufre elemental S_8 , de negro de carbono Ketjenblack, de sal de litio (LiTFSI) y de poliéter lineal líquido de baja masa molar TEGDME, después por laminado a 95°C de la pasta así obtenida sobre un colector de corriente de aluminio recubierto de una capa a base de carbono. La pasta se seca después a 105°C durante 30 minutos para obtener un electrodo positivo en forma de película no conforme a la invención.

55 El electrodo positivo **E-D** no pertenece a la invención ya que la mezcla de agente azufrado y de agente carbonado no ha sufrido ningún pretratamiento antes de la fabricación del electrodo positivo.

60 El electrodo positivo **E-E** se ha preparado por extrusión de una mezcla de azufre elemental S_8 , de negro de carbono Ketjenblack, de sal de litio (LiTFSI) y de copolímero de POE, después por laminado a 95°C de la pasta así obtenida sobre un colector de corriente de aluminio recubierto de una capa a base de carbono. La pasta se seca después a 105°C durante 30 minutos para obtener un electrodo positivo en forma de película no conforme a la invención.

El electrodo positivo **E-E** no pertenece a la invención ya que no contiene poliéter lineal líquido de baja masa molar tal como se define en la invención y por que la mezcla de agente azufrado y de agente carbonado no ha sufrido ningún pretratamiento antes de la fabricación del electrodo positivo.

- 5 La tabla 5 siguiente presenta la composición másica de los tres electrodos **E-C**, **E-D**, y **E-E** que no pertenecen a la invención y obtenidos mediante el procedimiento descrito anteriormente:

TABLA 5

Electrodo	Negro de carbono (%)	LiTFSI (%)	Copolímero du POE (%)	PVdF-co-HFP (%)	TEGDME (%)	S (%)
E-C ^(*)	15	6	25	10	0	54
E-D ^(*)	7	17	0	20	3	54
E-E ^(*)	5	9	16	16	0	54

^(*): Electrodo que no pertenece a la invención

10 EJEMPLO 6

Fabricación de baterías que comprende los electrodos positivos E-C, E-D, E-E, E-3 y E-4

15 a) Preparación de un electrolito polimérico gelificado EG conforme a la invención

Se ha disuelto sal de litio (LiTFSI) (39% en masa) en TEGDME (6% en masa) bajo agitación magnética a 50°C. Después, a la mezcla obtenida, se le ha añadido un copolímero de POE Zeospan[®] (20% en masa) y PVdF-co-HFP (35% en masa). La mezcla resultante se mezcló en el mezclador Plastograph[®] EC tal como se describe en el ejemplo 2, a 130°C durante 1 hora. La pasta de electrolito obtenida se laminó a 125°C entre dos películas plásticas de PET siliconadas.

20 b) Preparación de un electrolito polimérico sólido ES no conforme a la invención

El electrolito polimérico sólido se ha preparado por extrusión de una mezcla de sal de litio (LiTFSI) (12% en masa), de copolímero du POE Zeospan[®] (48% en masa) y de PVDF-co-HFP (40% en masa), después por laminado de la pasta de electrolito obtenida a 125°C entre dos películas plásticas de PET siliconadas.

25 c) Montaje de las baterías

Se han preparado cinco baterías **B-C**, **B-D**, **B-E**, **B-3** y **B-4** ensamblando por laminado a 5 bares, a 80°C y bajo atmósfera anhidra (aire con un punto de condensación < -40°C):

- cada uno de los cinco electrodos positivos **E-C**, **E-D**, **E-E**, **E-3** y **E-4** obtenidos en los ejemplos 4 y 5,
- uno de los electrolitos poliméricos **ES** o **EG** tales como se obtuvieron anteriormente en la etapa a) o b), y
- un electrodo negativo que comprende litio metálico.

La tabla 6 siguiente presenta las diferentes baterías **B-C**, **B-D**, **B-E**, **B-3** y **B-4** respectivamente fabricadas con los electrodos positivos **E-C**, **E-D**, **E-E**, **E-3** y **E-4** y uno de los electrolitos poliméricos **ES** o **EG**:

TABLA 6

Batería	Electrodo positivo	Electrolito	Comentarios
B-3	E-3	EG	Batería que pertenece a la invención
B-4	E-4	EG	Batería que pertenece a la invención
B-C	E-C	ES	Batería que no pertenece a la invención: electrolito o electrodo no conformes a la invención
B-D	E-D	EG	Batería que no pertenece a la invención: electrodo no conforme a la invención
B-E	E-E	ES	Batería que no pertenece a la invención : electrolito o electrodo no conformes a la invención

Las mediciones de capacidad específicas durante la descarga para las baterías **B-C**, **B-D**, **B-E**, **B-3** y **B-4** se detallan en la figura 7, figura en la que la capacidad específica (en mAh/g) depende del número de ciclos con un régimen de corriente de 2 litios en 10 horas (~ C/10). En esta figura 7, las mediciones de las capacidades específicas durante la descarga se realizan con respecto a la masa de azufre. Según la figura 7, las baterías **E-3** (curva con los cuadrados negros llenos) y **E-4** (curva con los círculos negros llenos) que pertenecen a la invención, presentan respectivamente una capacidad específica inicial de aproximadamente 210 y 490 mAh/g, y las baterías **E-C** (curva con los triángulos

grises llenos), **E-D** (curva con los rombos grises llenos) y **E-E** (curva con los rombos negros llenos) que no pertenecen a la invención presentan respectivamente una capacidad específica inicial de aproximadamente 290, 210 y 425 mAh/g. Además, las baterías **B-C**, **B-D** y **B-E** presentan una resistencia al ciclado muy insuficiente ya que la capacidad específica disminuye drásticamente después de 2 ciclos.

5 La capacidad específica de las baterías **E-3** y **E-4** es estable durante al menos 10 ciclos.

Estos resultados muestran que la combinación del pretratamiento de la mezcla de agente carbonado y de agente azufrado y de la utilización del electrolito polimérico gelificado permite obtener al mismo tiempo una clara mejora de la capacidad específica inicial y de la ciclabilidad.

Así, se observa un verdadero efecto de sinergia de las composiciones del electrodo positivo y del electrolito, en particular a 100°C (temperatura de funcionamiento de la batería en los ejemplos de la invención).

15 En efecto, cuando el electrolito polimérico gelificado **EG** se sustituye por un electrolito polimérico sólido **ES** (batería **B-C**, curva con los triángulos llenos grises), la capacidad de descarga disminuye después de sólo algunos ciclos. De la misma manera, cuando el electrolito polimérico gelificado **EG** se sustituye por un electrolito polimérico sólido **ES** y que el pretratamiento de la mezcla de agente azufrado y de agente carbonado no se efectúa (batería **B-E**, curva con los rombos negros llenos), la capacidad de descarga disminuye drásticamente después de sólo algunos ciclos.

20 Asimismo, la utilización de un electrolito polimérico gelificado **EG** con un electrodo positivo clásico, es decir sin pretratamiento de la mezcla de agente azufrado y de agente carbonado (batería **B-D**, curva con los rombos grises llenos) dan unos resultados similares.

Por el contrario, la utilización de un electrodo positivo y de un electrolito ambos conformes a la invención (batería **B-3**, curva con los cuadrados negros llenos) permite observar una estabilización e incluso un ligero aumento de la capacidad, incluso después de un número de ciclos más elevado. La ciclabilidad se mejora, por lo tanto, en gran medida, gracias a la invención.

30 La figura 7 muestra también que la adición en el electrodo positivo de un polímero conductor tal como el PEI permite garantizar una buena ciclabilidad de la batería aumentando al mismo tiempo en aproximadamente un 50% el valor de la capacidad de descarga inicial (batería **B-4**, curva con los círculos negros llenos)

REIVINDICACIONES

1. Electrodo positivo caracterizado por que comprende:

- 5 - al menos un material compuesto que comprende azufre (S) y carbono (C) como materia activa de electrodo,
 - al menos un aglutinante polimérico P₁,
 - al menos un poliéter lineal líquido de baja masa molar, y
 10 - al menos una sal de litio L₁,

por que el azufre (S) representa al menos el 40% en masa con respecto a la masa total de dicho electrodo positivo, y

15 por que el material compuesto que comprende azufre (S) y carbono (C) se obtiene según las etapas siguientes:

i) una etapa de mezcla de un agente carbonado esencialmente mesoporoso y de un agente azufrado seleccionado entre el azufre elemental S₈ y un compuesto orgánico azufrado que comprende al menos un enlace S-S, yendo la cantidad de azufre (S) en dicha mezcla del 75% al 85% en masa,

20 ii) una etapa de trituración de la mezcla obtenida en la etapa anterior i),

iii) una etapa de tratamiento térmico de la mezcla triturada obtenida en la etapa anterior ii) en un recipiente cerrado, a una temperatura suficiente para hacer fundir el azufre,

25 iv) una etapa de trituración de la mezcla tratada térmicamente de la etapa anterior iii),

presentando dicho agente carbonado utilizado en la etapa i) las características siguientes:

- 30 - una superficie específica S_{BET} superior o igual a 700 m²/g calculándose dicha superficie específica mediante el método B.E.T,
 - un tamaño medio de los mesoporos comprendido entre 4 y 10 nm, calculándose dicho tamaño mediante el método B.J.H, y
 35 - un volumen poroso total superior o igual a 1 cm³/g, calculándose dicho volumen poroso total mediante el método B.E.T.

40 2. Electrodo positivo según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente carbonado es el negro de carbono.

3. Electrodo positivo según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que la temperatura suficiente del tratamiento térmico de la etapa iii) va de 115°C a 270°C.

45 4. Electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa iii) se efectúa bajo atmósfera de aire seco.

5. Electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende del 2 al 20% en masa de poliéter lineal líquido de baja masa molar, con respecto a la masa total del electrodo positivo.

50 6. Electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el poliéter lineal líquido de baja masa molar se selecciona entre:

* los polietilenglicoles de fórmula H-[O-CH₂-CH₂]_m-OH, en la que m está comprendido entre 1 y 13,

55 * los éteres de glicol de fórmula R-[O-CH₂-CH₂]_p-O-R', en la que p está comprendido entre 1 y 13 y R y R', idénticos o diferentes, son unos grupos alquilo lineales, sustituidos o cíclicos,

* los éteres de fórmula R¹-[CH₂-O]_q-R¹, en la que q está comprendido entre 1 y 13, R¹ y R¹, idénticos o diferentes, son unos alquilo lineales, sustituidos o cíclicos,

60 * los éteres cíclicos, los poliéteres cíclicos, y

* una de sus mezclas.

65 7. Electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el poliéter es el tetra etilenglicol dimetiléter (TEGDME).

8. Electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende del 5 al 20% en masa de aglutinante polimérico P_1 , con respecto a la masa total del electrodo positivo.
- 5 9. Electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende del 2 al 25% en masa de sal de litio L_1 , con respecto a la masa total del electrodo positivo.
10. Electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el aglutinante polimérico P_1 es la polietilenimina (PEI) o la polianilina en forma de sal emeraldina (ES).
- 10 11. Procedimiento de fabricación de un electrodo positivo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
- 15 a) una etapa de mezclado de un material compuesto que comprende azufre (S) y carbono (C) con al menos un aglutinante polimérico P_1 , al menos una sal de litio L_1 , al menos un poliéter lineal líquido de baja masa molar, y eventualmente al menos un disolvente de dicho aglutinante polimérico P_1 , para obtener una pasta de electrodo, comprendiendo dicho material compuesto azufre (S) y carbono (C) obtenido según las etapas siguientes:
- 20 i) una etapa de mezcla de un agente carbonado esencialmente mesoporoso y de un agente azufrado seleccionado entre el azufre elemental S_8 y un compuesto orgánico azufrado que comprende al menos una unión S-S, yendo la cantidad de azufre (S) en dicha mezcla del 75% al 85% en masa,
- 25 ii) una etapa de trituración de la mezcla obtenida en la etapa anterior i),
- iii) una etapa de tratamiento térmico de la mezcla triturada obtenida en la etapa anterior ii) en un recipiente cerrado, a una temperatura suficiente para fundir el azufre,
- 30 iv) una etapa de trituración de la mezcla tratada térmicamente de la etapa anterior iii), presentando dicho agente carbonado utilizado en la etapa i) las características siguientes:
- 35 - una superficie específica S_{BET} superior o igual a $700 \text{ m}^2/\text{g}$, calculándose dicha superficie específica mediante el método B.E.T,
- un tamaño medio de los mesoporos comprendido entre 4 y 10 nm, calculándose dicho tamaño mediante el método B.J.H, y
- 40 - un volumen poroso total superior o igual a $1 \text{ cm}^3/\text{g}$, calculándose dicho volumen poroso total mediante el método B.E.T.
- b) una etapa de aplicación de dicha pasta de electrodo sobre al menos un soporte,
- 45 c) una etapa de secado de dicha pasta de electrodo para obtener un electrodo positivo en forma de película soportada.
- 50 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que dicho disolvente representa menos del 30% en masa de la masa total de la mezcla de material compuesto, de aglutinante polimérico P_1 , de sal de litio L_1 y de poliéter.
- 55 13. Procedimiento según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, caracterizado por que la etapa a) se realiza por extrusión o por trituración.
- 60 14. Batería de litio-azufre, caracterizada por que comprende:
- un electrodo positivo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o tal como se fabrica según el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13,
- 65 - un electrodo negativo metálico seleccionado entre el litio y una aleación de litio,
- un electrodo polimérico gelificado que comprende al menos un poliéter lineal líquido de baja masa molar tal como se define en la reivindicación 6, al menos una sal de litio L_2 y al menos un aglutinante polimérico P_2 .
15. Batería de litio-azufre según la reivindicación 14, caracterizado por que el electrolito polimérico gelificado comprende del 20 al 45% en masa de sal de litio L_2 , con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

- 5 16. Batería de litio-azufre según la reivindicación 14 o la reivindicación 15, caracterizado por que le sal de litio L_2 se selecciona entre el fluorato de litio ($LiFO_3$), el bis(trifluorometanosulfonil)imido de litio ($LiTFSI$), el hexafluorurofosfato de litio ($LiPF_6$), el fluoroborato de litio ($LiBF_4$), el metaborato de litio ($LiBO_2$), el perclorato de litio ($LiClO_4$), el nitrato de litio ($LiNO_3$), el litio bis(fluorosulfonil)imido ($LiFSI$), y sus mezclas
- 10 17. Batería de litio-azufre según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado por que el electrolito polimérico gelificado comprende del 3 al 20% en masa de poliéter, con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.
- 15 18. Batería de litio-azufre según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado por que el electrolito polimérico gelificado comprende del 40 al 80% en masa de aglutinante polimérico P_2 , con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.
- 20 19. Batería de litio-azufre según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, caracterizado por que el aglutinante polimérico P_2 se selecciona entre las poliolefinas tales como los homopolímeros o los copolímeros de etileno y de propileno, o una mezcla de al menos dos de estos polímeros; los homopolímeros y los copolímeros de óxido de etileno (por ejemplo POE, copolímero de POE), de óxido de metileno, de óxido de propileno, de epíclorhidrina o de alilglicidiléter, o sus mezclas; los polímeros halogenados tales como los homopolímeros y los copolímeros de cloruro de vinilo, de fluoruro de vinilideno (PVdF), de cloruro de vinilideno, de tetrafluoruro de etileno, o de clorotrifluoroetileno, los copolímeros de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP) o sus mezclas; los polímeros no conductores electrónicos de tipo aniónico tales como el poli(estireno sulfonato), el poli(ácido acrílico), el poli(glutamato), el alginato, la pectina, o sus mezclas; los poli(acrilatos); y una de sus mezclas.

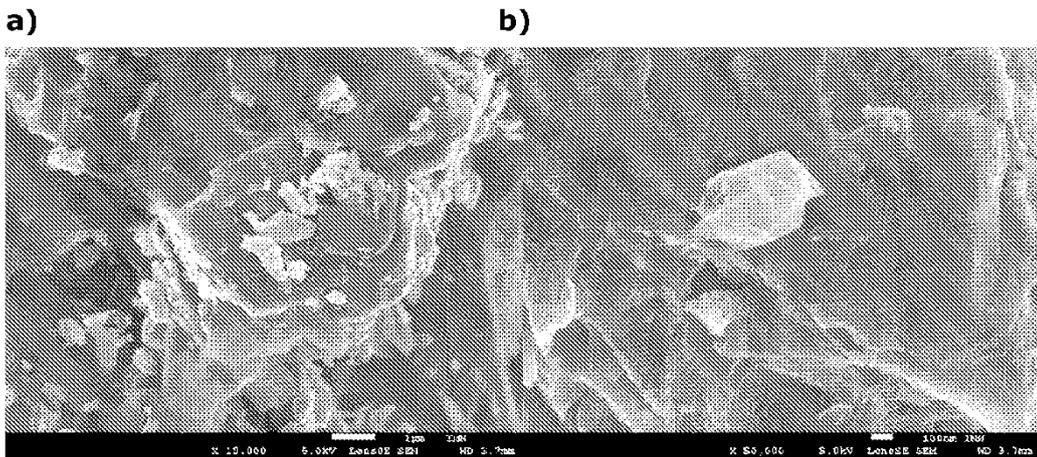


FIG.1

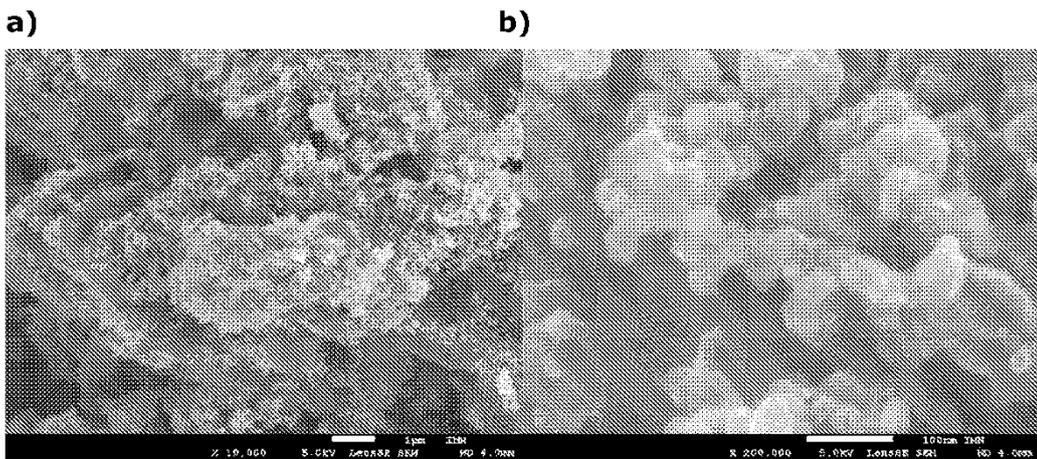


FIG.2

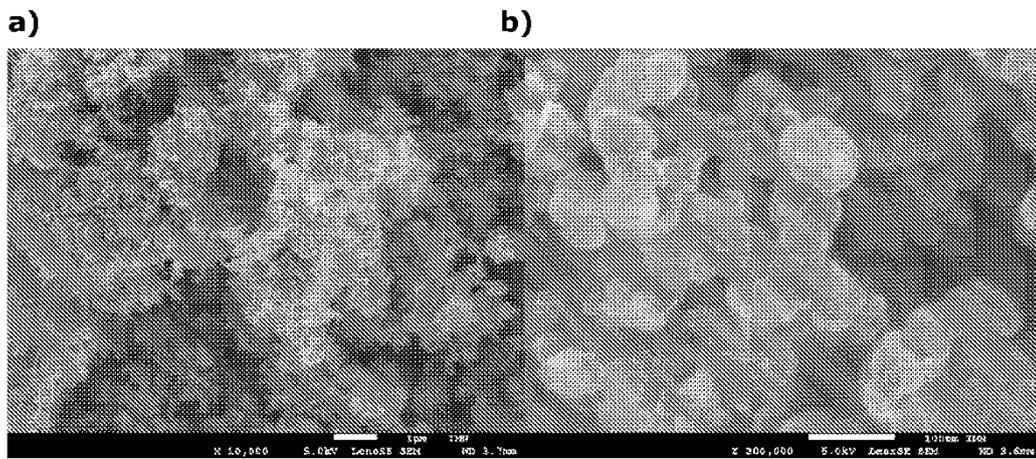


FIG.3

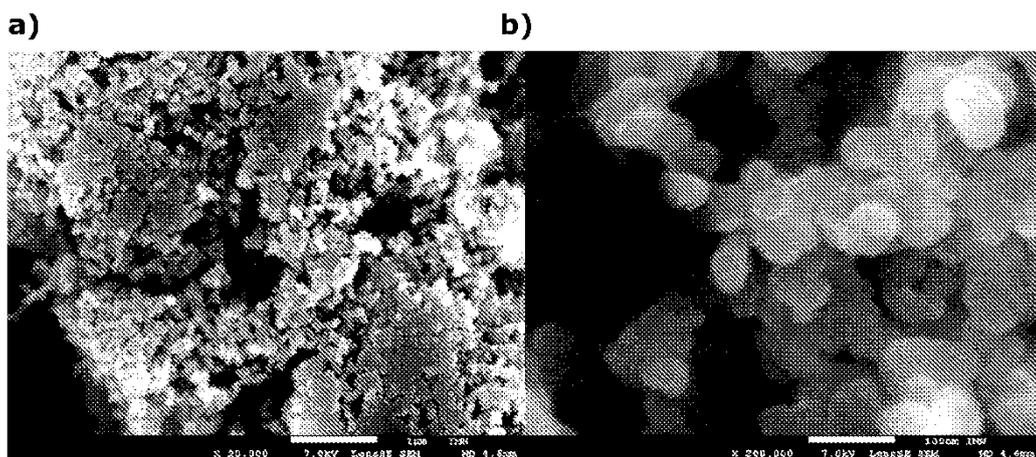
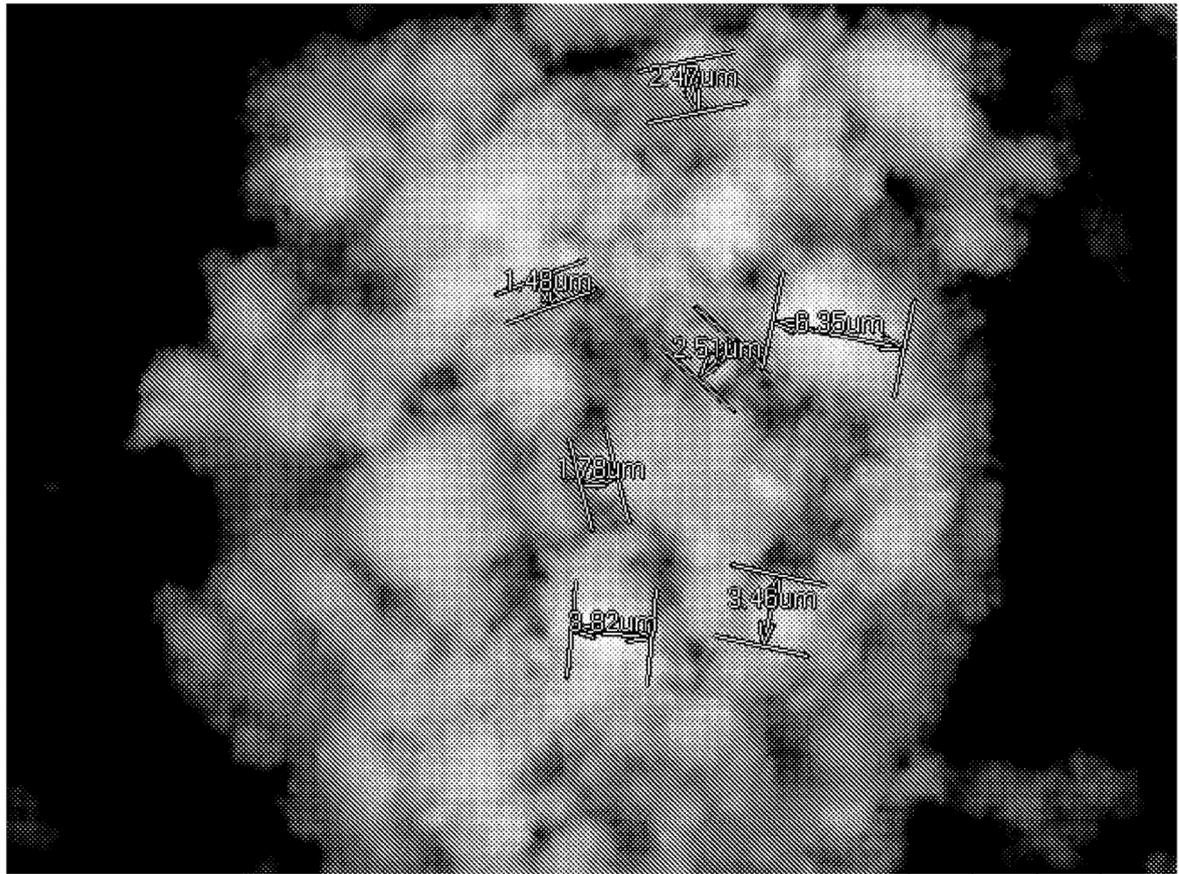


FIG.4



S-KB0004

2014/01/14

17:06 A

D10.3 x3.0k

30 µm

triturado

FIG.5

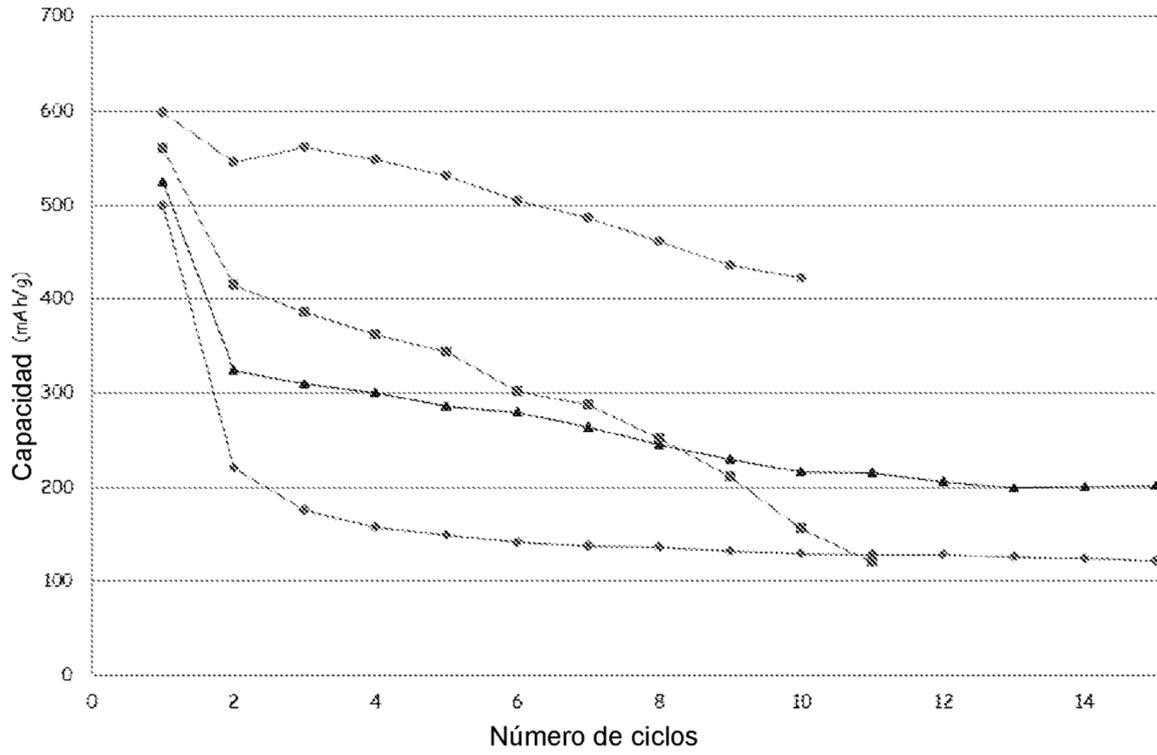


FIG. 6

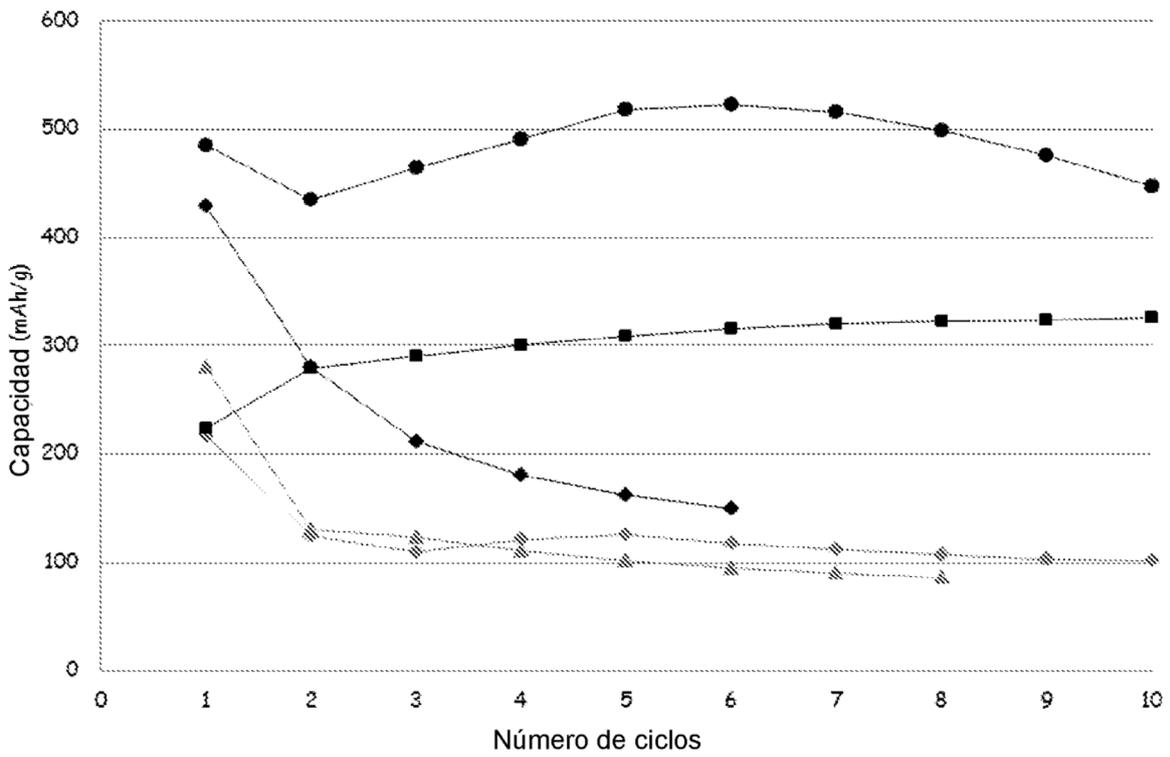


FIG. 7