

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 349**

51 Int. Cl.:

**H01M 2/16** (2006.01)  
**H01M 4/58** (2010.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)  
**H01M 10/052** (2010.01)  
**H01M 10/0569** (2010.01)  
**H01M 4/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2015 PCT/FR2015/051942**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16009147**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2015 E 15748294 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018 EP 3170216**

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

30 Prioridad:  
**17.07.2014 FR 1456873**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.04.2018**

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;  
GUYOMARD, DOMINIQUE y  
POIZOT, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 664 349 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 una batería de litio-azufre que comprende un separador poroso de polipropileno orientado biaxialmente y a su procedimiento de fabricación.

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 electrodo negativo está, por ejemplo, constituido de una hoja de litio metálica o de una aleación de litio, eventualmente soportada por un colector de corriente; y 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 positivo capaz de insertar unos iones de litio de manera reversible, eventualmente un polímero que tiene el papel de aglutinante (por ejemplo poli(fluoruro de vinilideno) o PVdF) y/o eventualmente un agente que confiere una conductividad electrónica (por ejemplo carbono). El electrolito líquido está, por ejemplo, constituido de una sal de litio en solución en un disolvente seleccionado para optimizar el transporte y la disociación de los iones. El separador debe asegurar, en lo que a él respecta, un perfecto aislamiento entre los dos electrodos para evitar cualquier riesgo de cortocircuito. Por lo tanto es de un material poroso no conductor electrónico, generalmente de material polimérico (por ejemplo polietileno) o de fibras (por ejemplo de vidrio o fibras de madera), y debe tener:

20 \* una resistencia mecánica apropiada, para soportar las tensiones debidas a las variaciones de volumen de las materias activas durante los ciclos de carga y descarga,

30 \* una resistencia química suficiente para asegurar su resistencia a lo largo del tiempo ya que se sumerge en una solución muy corrosiva (por ejemplo electrolito), y

35 \* una estructura porosa apropiada, para permitir la difusión de los aniones y cationes de electrolito, y evitar cualquier transporte de materia activa de un electrodo sobre el otro.

40 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.

45 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.

50 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 abundante, poco costoso y no tóxico y, por otro lado por que este material presenta una capacidad específica y una densidad másica de energía elevadas respectivamente de 1675 mAh/g<sub>azufre</sub> y de 2600 Wh/kg<sub>azufre</sub>, 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, y de 50 Wh/kg para una batería de flujo redox (bien conocida bajo el anglicismo "redox-flow battery"). Por lo tanto es posible esperar alcanzar unas densidades de energía del orden de 500 Wh/g para una batería de litio azufre (es decir Li/S), lo que es comparable a los valores obtenidos para las baterías Li-aire.

60 Una 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 separador compuesto generalmente de una membrana porosa de poliolefinas (por ejemplo polietileno, polipropileno) impregnada por un electrolito líquido que comprende al menos una sal de litio, o un electrolito polimérico que asegura por sí mismo al mismo tiempo la separación física de los electrodos y el transporte de los iones de litio.

65 Sin embargo, en una batería de litio azufre se encuentra generalmente varios problemas. En primer lugar, en el polo negativo, el electrodo de litio metálico está sujeto a la aparición de dendritas en su superficie durante la recarga. En

- efecto, el litio tiende a crecer en forma de columna, se deposita de manera no uniforme en la superficie del electrodo de litio metálico y forma así unas dendritas. Durante el ciclado, las dendritas crecen y pueden llegar a perforar el separador colocado entre los dos electrodos y provocar un cortocircuito. Con la aparición de un cortocircuito provocado por una dendrita, ésta actúa generalmente de fusible y se autodestruye, lo que conlleva pocas consecuencias en cuanto a los rendimientos de la batería. En cambio, la repetición de estos micro-cortocircuitos contribuye a una autodescarga de la batería. En estos casos extremos, como la corriente que circula a través de estos cortocircuitos puede ser muy importante, esto induce a un calentamiento local y, si se combinan condiciones desfavorables, es posible una inestabilidad térmica de la batería (por ejemplo disminución de la estabilidad térmica de la batería debido al envejecimiento, la batería se lleva a una temperatura elevada relacionada con la aplicación).
- Estos últimos años, la investigación se ha orientado preferiblemente hacia el desarrollo de electrolitos sólidos (por ejemplo electrolitos poliméricos gelificados) destinados a sustituir a los electrolitos líquidos. En efecto, la utilización de electrolitos líquidos provoca casi sistemáticamente la aparición de cortocircuitos en el ciclado o cuando las densidades de corriente aplicadas son altas. Además, los separadores convencionales utilizados en presencia de electrolito líquido no son estables frente al litio metálico y tienden a reaccionar con este último para formar una espuma, provocando así su degradación. Por otro lado, en el polo positivo, la reducción del azufre por el litio conduce a la formación de polisulfuros líquidos cargados negativamente y solubles en la mayoría de los electrolitos líquidos habituales, que se difunden a través del separador hasta el electrodo negativo en el que se reducen. Esta reducción de los polisulfuros en el polo negativo conduce a la formación de una capa de  $\text{Li}_2\text{S}$  o de  $\text{Li}_2\text{S}_2$  sobre el litio metálico. Como esta capa es sólida y aislante eléctricamente, conlleva la pasivación del electrodo negativo y el bloqueo de las reacciones electroquímicas. Como los polisulfuros intermedios de litio  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $2 < n < 8$ ) pueden reaccionar con el electrodo negativo, favorecen también la autodescarga. Además, son responsables de la colocación de un mecanismo lanzadera que se tiene lugar en la carga y que conlleva el deterioro de los rendimientos de la batería, en particular en términos de eficacia coulombica.
- Así, Barchasz *et al.* han descrito, en la solicitud internacional WO2013/004945, un acumulador litio azufre que comprende:
- al menos un electrodo negativo que comprende una hoja de litio y un colector de corriente de cobre;
  - al menos un electrodo positivo que comprende una tinta formada a partir del 75% en masa de azufre elemental  $\text{S}_8$  como materia activa, del 10% en masa de negro de carbono y del 5% en masa de fibras de carbono como agentes que generan una conductividad electrónica, y del 10% en masa de aglutinante poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), y un colector de corriente de aluminio;
  - un separador de electrodos que comprende al menos un no-tejido de fibras (por ejemplo fibras de vidrio, de polietileno tereftalato (PET), de poliolefinas, de poli(vinilalcohol) (PVA), de poliamida (PA), etc.) y que presenta una porosidad de al menos el 50% y un grosor comprendido entre 50 y 200  $\mu\text{m}$ ; y
  - un electrolito en exceso que comprende al menos una sal de litio y que empapa dicho separador.
- De manera similar, los documentos WO2013/155038 A1, US 2004/009399 A1 y WO 99/19931 A1, así como el artículo publicado en Journal of Power Sources, vol. 112, n° 2, 14 de noviembre de 2002, páginas 452-460, divulgan todas unas baterías de litio-azufre que incluyen un electrodo negativo a base de litio metálico, un electrodo positivo a base de azufre elemental ( $\text{S}_8$ ) o de un compuesto orgánico azufrado, un electrolito que comprende un disolvente de tipo poliéter tal como glime, y un separador a base de polipropileno.
- Según Barchasz *et al.*, la utilización de un separador que comprende al menos un material no-tejido de fibras y un exceso de electrolito permite evitar la precipitación de las especies azufradas, así como la pasivación de los electrodos, obteniendo al mismo tiempo una densidad de energía másica importante del orden de 200  $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Sin embargo, el acumulador de litio azufre obtenido no está optimizada para evitar la formación de dendritas y la difusión de la materia activa a través del electrolito (a través del separador) a fin de obtener una capacidad de descarga estable sobre varios ciclos. Por otro lado, el grosor de los separadores probados (es decir superior a 50  $\mu\text{m}$ ) no permite garantizar una densidad volúmica de energía suficiente.
- En paralelo, la solicitud de patente EP 0492942 A2 describe la fabricación de una película porosa orientada biaxialmente a base de polipropileno y de polietileno y su utilización en un gran número de aplicaciones tales como los filtros, los separadores de células electroquímicas, las membranas de ósmosis inversa, las membranas de estanqueidad, los recubrimientos para equipamientos automóviles, las sábanas quirúrgicas y las ropas de protección para una utilización en los hospitales y en las salas blancas electrónicas, etc. Sin embargo, dicha película porosa orientada biaxialmente de material polimérico no está optimizada para ser utilizada específicamente en una batería de litio azufre. En efecto, los separadores dependen de los rendimientos buscados para una aplicación dada. Así, la película porosa tal como se describe no permite garantizar una estabilidad electroquímica y una resistencia mecánica suficiente (por ejemplo tamaño de los poros superiores a 5  $\mu\text{m}$ ), una capacidad de descarga estable en varios ciclos, evitando al mismo tiempo la muerte prematura de la batería relacionada con la formación de dendritas. En efecto, el tamaño de los poros pueden alcanzar unos valores del orden de 20  $\mu\text{m}$  aproximadamente, tal separador sugiere la total incapacidad para oponerse a la formación de dendritas, a menos que presente un grosor

muy elevado, conduciendo entonces a una disminución importante de la densidad de energía volúmica de la batería considerada.

5 Por otro lado, el artículo publicado en "Polymers for Advanced Technologies", vol. 7, nº 9, 1 de septiembre de 1996, páginas 743-748, describe una película microporosa de polipropileno estirado biaxialmente y su utilización como separador de batería.

10 El objetivo de la presente invención es superar los inconvenientes de la técnica anterior antes citados y desarrollar una batería de litio azufre económica, con rendimientos electroquímicos mejorados, en particular en términos de estabilidad al ciclado y de densidad volúmica de energía.

Este objetivo se alcanza por la invención que se describirá a continuación.

15 La invención tiene como primer objeto una batería de litio azufre que comprende:

- un electrodo negativo que comprende litio metálico o una aleación de litio metálico,
- un electrodo positivo que comprende al menos un agente azufrado seleccionado entre el azufre elemental  $S_8$  y un compuesto orgánico azufrado que comprende al menos un enlace S-S, al menos un aglutinante polimérico  $P_1$  y al menos un agente que genera una conductividad electrónica,
- 20 - un electrolito que comprende al menos un poliéter lineal o cíclico líquido de baja masa molar y al menos una sal de litio  $L_1$ , y
- 25 - un separador poroso,

estando dicha batería de litio azufre caracterizada por que el separador poroso es un separador orientado biaxialmente, que comprende al menos polipropileno y dicho electrodo positivo comprende al menos un 40% en masa aproximadamente de azufre (S) con respecto a la masa total de dicho electrodo positivo.

30 La batería de la invención presenta unos rendimientos electroquímicos destacables en términos de densidad volúmica de energía y de estabilidad de la capacidad específica durante la descarga en un gran número de ciclos, lo que permite pensar que la difusión de los polisulfuros está limitada.

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

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

45 El separador orientado biaxialmente utilizado en la batería de litio azufre de la invención permite no solamente asegurar la separación eléctrica de los electrodos, sino también evitar la formación de dendritas, garantizando al mismo tiempo buenos rendimientos electroquímicos, en particular en términos de estabilidad al ciclado. Además, el separador es estable frente al electrolito de la batería, ya esté dicho electrolito en forma líquida o sólida (por ejemplo electrolito polimérico gelificado). Finalmente, gracias a la combinación de un separador orientado biaxialmente y de un electrolito que comprende al menos un poliéter, se optimiza el transporte de los iones de litio evitando al mismo tiempo la difusión de los polisulfuros del electrodo positivo hacia el electrodo negativo.

50 En un modo de realización particular de la invención, el separador presenta un grosor que va de  $5 \mu\text{m}$  a  $50 \mu\text{m}$  aproximadamente, preferentemente de  $10 \mu\text{m}$  a  $40 \mu\text{m}$  aproximadamente, y más preferentemente de  $10 \mu\text{m}$  a  $30 \mu\text{m}$  aproximadamente.

55 En efecto, el separador no debe ser demasiado fino, a fin de presentar una buena resistencia mecánica y electroquímica durante el ciclado, evitar los cortocircuitos, y recibir una cantidad de electrolito suficiente. Sin embargo, no debe ser demasiado grueso, ya que puede penalizar la batería en términos de densidad de energía másica y volúmica (efecto de masa), y en términos de rendimientos a alto régimen o a baja temperatura (efecto de polarización).

60 Según una forma de realización preferida de la invención, el separador presenta una porosidad superior o igual al 50% en volumen aproximadamente, preferentemente superior o igual al 55% en volumen aproximadamente, y más preferentemente superior o igual al 60% en volumen aproximadamente.

65 En un modo de realización particular, el separador presenta unos poros de tamaño medio que va de  $50 \text{ nm}$  a  $3 \mu\text{m}$  aproximadamente, preferentemente de  $50 \text{ nm}$  a  $1 \mu\text{m}$  aproximadamente, y más preferentemente de  $100 \text{ nm}$  a  $500 \text{ nm}$  aproximadamente.

Gracias a esta porosidad, dicho separador se puede impregnar fácilmente por el electrolito y garantizar al mismo tiempo una resistencia mecánica suficiente.

5 En efecto, el separador de la invención presenta una resistencia a la perforación (bien conocida bajo el anglicismo "puncture strenght") de al menos 30 Newtons aproximadamente, y preferentemente de al menos 40 Newtons aproximadamente.

10 Además, el separador de la invención presenta un alargamiento a la ruptura de al menos 5 mm aproximadamente, y preferentemente de al menos 10 mm aproximadamente. Este alargamiento se mide durante ensayos de perforación con la ayuda de un punzón metálico, a temperatura ambiente.

15 El separador puede presentar una porosidad de tipo Gurley que va de 50 a 500 s/100 cm<sup>3</sup> aproximadamente, y preferentemente que va de 50 a 400 s/100 cm<sup>3</sup> aproximadamente. La porosidad de tipo Gurley P<sub>Gurley</sub> indica el tiempo (en segundos) que tardan 100 cm<sup>3</sup> de aire en atravesar 1 pulgada-cuadrada de separador. La porosidad de tipo Gurley P<sub>Gurley</sub> traduce la permeabilidad de un separador: cuanto más bajo sea el valor P<sub>Gurley</sub>, más se favorecen los intercambios a través de este y así, más se facilita la difusión de las especies.

20 El separador puede presentar una contracción térmica en el sentido longitudinal (es decir contracción longitudinal) y/o una contracción térmica en el sentido transversal (es decir contracción transversal) estrictamente inferior al 15% aproximadamente, y preferentemente estrictamente inferior al 10% aproximadamente, sea cual sea su grosor (la contracción se mide a 100°C durante 1 hora).

25 En efecto, el separador poroso orientado biaxialmente debe tener una contracción térmica suficientemente baja para poder soportar los aumentos de temperatura en la batería de litio azufre y así evitar que la batería se deteriore por un calentamiento no controlado. Su utilización en el procedimiento de fabricación de las células se ve también facilitada.

30 En la presente invención, la expresión "orientado biaxialmente" significa que el separador se ha obtenido mediante estirado en una dirección longitudinal ("máquina dirección") y en una dirección transversal a la dirección longitudinal.

El separador puede comprender además un material de polímero seleccionado entre el polietileno, un copolímero de polietileno y una de sus mezclas.

35 El polipropileno puede ser un homopolímero del polipropileno (PP) o un copolímero del polipropileno.

Cuando el separador comprende otros materiales poliméricos que polipropileno, comprende al menos un 90% en masa de polipropileno, y preferentemente al menos un 95% en masa de polipropileno, con respecto a la masa total del separador.

40 El separador de la invención puede estar únicamente constituido de polipropileno.

El separador no contiene preferiblemente ninguna carga inorgánica y/o ninguna cerámica.

45 El separador no comprende, preferentemente, material(es) polimérico(s) que pueda(n) reaccionar con los polisulfuros, tales como el PVdF o los polímeros que comprenden al menos un doble enlace C=C tales como los cauchos sintéticos naturales.

50 El separador puede ser monocapa o multicapa. Cuando es multicapa, es preferentemente bicapa, a fin de presentar un grosor lo más bajo posible sin perjudicar a sus propiedades mecánicas.

El separador debe poseer buenas propiedades de humectabilidad frente al electrolito utilizado de manera que su impregnación sea fácil, en particular por simple contacto cuando el electrolito es líquido, o por colaminado cuando el electrolito es sólido o gelificado.

55 El poliéter del electrolito de la batería de la invención se puede seleccionar entre:

\* los polietilenglicoles de fórmula H-[O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>m</sub>-OH en la que m está comprendido entre 1 y 13,

60 \* los éteres de glicol de fórmula R-[O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>p</sub>-O-R' en la que p está comprendido entre 1 y 13, y R y R', idénticos o diferentes, son unos grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos, que pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono,

65 \* los éteres de fórmula R<sup>1</sup>-[CH<sub>2</sub>-O]<sub>q</sub>-R<sup>1</sup> en la que q está comprendido entre 1 y 13, R<sup>1</sup> y R<sup>1</sup>, idénticos o diferentes, son unos alquilos lineales, ramificados o cíclicos, que pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono y eventualmente unos heteroátomos,

\* pudiendo los éteres cíclicos comprender de 2 a 20 átomos de carbono, pudiendo los poliéteres cíclicos comprender de 3 a 40 átomos de carbono, y

\* una de sus mezclas.

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

El poliéter de la invención es preferentemente lineal.

10 En un modo de realización más preferido, el poliéter es el tetra etilenglicol dimetiléter (TEGDME) de fórmula  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4-\text{OCH}_3$  (es decir  $R, R' = \text{CH}_3$  y  $p = 4$ ).

15 La sal de litio  $L_1$  se puede seleccionar entre el fluorato de litio ( $\text{LiFO}_3$ ), el bis(trifluorometanosulfonil)imido de litio (LiTFSI), el hexafluorurofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), el fluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), el metaborato de litio ( $\text{LiBO}_2$ ), el perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ ), y el nitrato de litio ( $\text{LiNO}_3$ ), el litio bis(fluorosulfonil)imido (LiFSI), y sus mezclas.

LiTFSI es la sal de litio preferida.

20 Ni que decir tiene que el electrolito de la batería de la invención es no acuoso, es decir que no incluye agua ni disolventes acuosos. En efecto, un electrolito acuoso no es compatible con un electrodo negativo de litio metálico.

El electrolito no comprende, preferentemente, disolventes orgánicos de tipo carbonato, pudiendo estos últimos reaccionar con los polisulfuros formados durante el ciclado.

25 Según una primera variante, el electrolito es un electrolito líquido. Empapa entonces completamente el separador a fin de impregnar la porosidad.

30 Según esta primera variante, la concentración de la sal de litio  $L_1$  en el electrolito líquido va de 0,8 a 8 moles/l aproximadamente, y preferentemente de 1 a 5 moles/l aproximadamente.

El electrolito líquido puede estar únicamente constituido de una sal de litio  $L_1$  y de un poliéter.

35 El electrolito líquido es preferentemente una solución que comprende 1,5 mol/l de LiTFSI en TEGDME.

Según una segunda variante, el electrolito es un electrolito polimérico gelificado, se deposita entonces sobre el separador a fin de impregnar la porosidad y formar una película de electrolito seco autosoportado.

40 Según esta segunda variante, el electrolito comprende además al menos un aglutinante polimérico  $P_2$ .

45 El aglutinante polimérico  $P_2$  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 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 poliacrílatos; y una de sus mezclas.

50 El electrolito polimérico gelificado puede comprender del 20 al 70% en masa aproximadamente de aglutinante polimérico  $P_2$ , y preferentemente del 40 al 60% en masa aproximadamente de aglutinante polimérico  $P_2$ , con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

55 Los aglutinantes poliméricos  $P_2$  preferidos son el copolímero de óxido de etileno y de óxido de propileno y el copolímero de óxido de etileno y de óxido de butileno.

60 El electrolito polimérico gelificado puede comprender del 15 al 45% en masa aproximadamente de sal de litio  $L_1$ , y preferentemente del 20 al 35% en masa aproximadamente de sal de litio  $L_1$  con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

65 El electrolito polimérico gelificado puede comprender del 5 al 40% en masa aproximadamente de poliéter, y preferentemente del 10 al 30% en masa aproximadamente de poliéter, con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

La batería conforme a la invención puede funcionar entre 0 y 110°C aproximadamente, y preferentemente entre 20 y

100°C aproximadamente.

5 En un modo de realización particular de la invención, el electrodo positivo de la batería de la invención comprende al menos un 45% en masa aproximadamente de azufre (S), y preferentemente al menos un 50% en masa aproximadamente de azufre (S) con respecto a la masa total de dicho electrodo positivo.

10 El compuesto orgánico azufrado se puede seleccionar entre los polisulfuros orgánicos, en particular los de fórmula general  $R^2-S-S_n-R^3$  en la que  $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes, representan una cadena alquilo lineal, ramificada 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 ciclado de descarga de una batería de litio azufre, y reformarse durante el ciclo de carga.

15 El agente azufrado es preferentemente el azufre elemental  $S_8$ . Este último confiere en efecto a la batería de litio azufre una mayor densidad de energía, debido a su gran capacidad másica de almacenamiento.

El agente que genera una conductividad electrónica puede representar del 5 al 30% en masa aproximadamente, preferentemente del 5 al 20% aproximadamente en masa, con respecto a la masa total del electrodo positivo.

20 El agente que genera una conductividad electrónica que es conveniente para la presente invención se selecciona preferentemente entre el negro de carbono, el carbono SP, el negro de acetileno, las fibras y nanofibras de carbono, los nanotubos de carbono, el grafeno, el grafito, las partículas y fibras metálicas, y una de sus mezclas.

El agente que genera una conductividad electrónica es preferentemente el negro de carbono.

25 Según una forma de realización preferida de la invención, el agente que genera una conductividad electrónica es un agente carbonado esencialmente mesoporoso que presenta las características siguientes:

30 - una superficie específica  $S_{BET}$  superior o igual a 800  $m^2/g$  aproximadamente, y preferentemente superior o igual a 1000  $m^2/g$  aproximadamente, y aún más preferiblemente superior o igual a 1400  $m^2/g$  aproximadamente, calculándose dicha superficie específica mediante el método B.E.T (es decir el método de Brunauer, Emmett y Teller, 1938),

35 - 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), y

- un volumen poroso total superior o igual a 1,5  $cm^3/g$  aproximadamente, y preferentemente superior o igual a 2  $cm^3/g$  aproximadamente, y aún más preferiblemente superior o igual a 2,5  $cm^3/g$  aproximadamente, calculándose dicho volumen poroso total mediante el método B.E.T.

40 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 de carbono, preferentemente al menos un 90% en masa aproximadamente de carbono, y más preferentemente al menos un 95% en masa aproximadamente de carbono.

45 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.

50 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.

55 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.

60 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.

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.

Dicho agente carbonado es preferentemente el negro de carbono.

A título de ejemplo de negro de carbono esencialmente mesoporoso que presenta las características definidas en la presente invención, se pueden citar los negros de carbono comercializados bajo las referencias: Ketjenblack 600JD<sup>®</sup>, Ketjenblack 700JD<sup>®</sup> y Timcal Ensaco 350G<sup>®</sup>.

Según una forma de realización particular, el electrodo positivo comprende del 5 al 20% en masa aproximadamente de aglutinante polimérico P<sub>1</sub>, y preferentemente del 5 al 15% en masa aproximadamente de aglutinante polimérico P<sub>1</sub>, con respecto a la masa total del electrodo positivo.

El aglutinante polimérico P<sub>1</sub> 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 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 poliacrilatos tales como el polimetacrilato de metilo; los polialcoholes tales como el alcohol polivinílico (PVA), 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) el poli(acrilamida-cloruro de dialildimetil amonio) (AMAC) 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<sub>1</sub> es preferentemente el PVA, el PEI, el AMAC o una de sus mezclas.

El electrodo positivo puede comprender además al menos un poliéter lineal o cíclico líquido de baja masa molar, tal como se define en la presente invención.

El electrodo positivo puede comprender del 2 al 30% en masa aproximadamente de poliéter, y preferentemente del 5 al 25% en masa aproximadamente de poliéter, con respecto a la masa total del electrodo positivo.

El electrodo positivo puede comprender además al menos una sal de litio L<sub>2</sub>.

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

La sal de litio L<sub>2</sub> se puede seleccionar entre el fluorato de litio (LiFO<sub>3</sub>), el bis(trifluorometanosulfonil)imido de litio (LiTFSI), el hexafluorurofosfato de litio (LiPF<sub>6</sub>), el fluoroborato de litio (LiBF<sub>4</sub>), el metaborato de litio (LiBO<sub>2</sub>), el perclorato de litio (LiClO<sub>4</sub>), y el nitrato de litio (LiNO<sub>3</sub>), el litio bis(fluorosulfonil)imido (LiFSI), y sus mezclas.

LiTFSI es la sal de litio L<sub>2</sub> 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.

Cabe señalar que la masa total del electrodo positivo comprende la masa del agente azufrado, la masa del aglutinante polimérico P<sub>1</sub>, generando la masa del agente carbonado una conductividad electrónica, eventualmente la masa del poliéter si está presente y eventualmente la masa de sal de litio L<sub>2</sub> si está presente.

El electrodo positivo se puede preparar:

a) mezclando al menos un agente azufrado con al menos un agente que confiere una conductividad electrónica, al menos un aglutinante polimérico P<sub>1</sub>, eventualmente al menos una sal de litio L<sub>2</sub>, eventualmente al menos un poliéter



lineal o cíclico líquido de baja masa molar, y eventualmente al menos un disolvente de dicho aglutinante polimérico P<sub>1</sub>, para obtener una pasta de electrodo,

b) aplicando dicha pasta de electrodo sobre al menos un soporte,

c) secando dicha pasta de electrodo para obtener un electrodo positivo en forma de película soportada.

El aglutinante polimérico P<sub>1</sub>, la sal de litio L<sub>2</sub>, y el poliéter lineal o cíclico líquido de baja masa molar son tales como se han definido anteriormente.

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 y utilizar al mismo tiempo poco disolvente. Permite también evitar una etapa de calandrado sobre el electrodo seco que puede generar modificaciones de 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 P<sub>1</sub> de la etapa a) permite solubilizar dicho polímero P<sub>1</sub>.

Cuando está presente, dicho disolvente representa preferentemente menos de 30% en masa aproximadamente de la masa total de la mezcla de agente azufrado, agente que genera una conductividad electrónica, aglutinante polimérico P<sub>1</sub>, eventualmente sal de litio L<sub>1</sub> y eventualmente poliéter.

La utilización durante la fabricación del electrodo positivo de una baja cantidad de disolvente del aglutinante polimérico P<sub>1</sub> permite conducir a un electrodo positivo de baja porosidad (es decir  $\leq 40\%$  en volumen aproximadamente). Esta baja porosidad permite controlar y optimizar la cantidad de azufre presente en el electrodo positivo, y así conseguir 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.

El disolvente se selecciona preferentemente entre el agua, la acetona, los alcoholes, 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  $\mu\text{m}$  aproximadamente, y preferentemente de 10 a 60  $\mu\text{m}$ .

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

El azufre y los compuestos orgánicos que comprenden azufre presentan 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). En consecuencia, a fin de permitir una reacción electroquímica reversible a regímenes de corriente elevados, el azufre debe, por lo tanto, estar preferentemente en contacto íntimo con un aditivo eléctricamente conductor, tal como el carbono.

Así, cuando el agente que confiere una conductividad electrónica es un agente carbonado esencialmente mesoporoso tal como se define en la presente invención, dicho agente carbonado esencialmente mesoporoso puede sufrir, en presencia del agente azufrado, un pretratamiento para formar un material compuesto que comprende azufre (S) y carbono (C) a fin de favorecer dicho contacto íntimo.

Dicho pretratamiento puede comprender las etapas siguientes:

i) una etapa de mezclado de un agente carbonado esencialmente mesoporoso tal como se define en la presente invención y de un agente azufrado tal como se define en la presente invención, yendo la cantidad de azufre (S) en dicha mezcla del 75% al 85% en masa aproximadamente,

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

5 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, y

iv) una etapa de trituración de la mezcla tratada térmicamente de la etapa anterior iii), a fin de obtener un material compuesto que comprende azufre (S) y carbono (C).

10 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.

15 La etapa ii) de trituración permite facilitar la distribución homogénea del azufre sobre 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.

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.

20 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.

25 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.

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.

30 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.

35 Además, la superficie específica elevada ( $S_{BET} \geq 700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 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, de este modo, la difusión rápida del azufre durante el ciclado. El elevado volumen poroso es también necesario para retener eficazmente los polisulfuros formados durante el ciclado.

40 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.

45 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 este.

50 El pretratamiento 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 pretratamiento no comprende otra(s) etapa(s) de tratamiento térmico que la etapa iii).

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

60 Cuando la mezcla de agente azufrado y de agente carbonado esencialmente mesoporosos sufre el pretratamiento tal como se ha definido en la presente invención, la etapa a) de preparación del electrodo positivo consiste en mezclar dicho material compuesto que comprende azufre (S) y carbono (C) y tal como se ha definido anteriormente, con al menos un aglutinante polimérico P<sub>1</sub>, eventualmente al menos una sal de litio L<sub>1</sub>, eventualmente al menos un poliéter lineal o cíclico líquido de baja masa molar, y eventualmente al menos un disolvente de dicho aglutinante polimérico P<sub>1</sub>, para obtener una pasta de electrodo.

65

En un modo de realización particular, el electrodo positivo de la invención no comprende agente que confiere una conductividad electrónica más que el negro de carbono esencialmente mesoporoso tal como se define en la presente invención.

- 5 En efecto, la presencia del negro de carbono esencialmente mesoporoso puede ser suficiente para conferir al electrodo positivo una conductividad electrónica suficiente para permitir un buen funcionamiento de la batería.

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

- 10 A) una etapa de preparación de un electrolito líquido o de un electrolito polimérico gelificado tal como se define en la presente invención, en particular mediante la mezcla de al menos un poliéter lineal o cíclico líquido de baja masa molar con al menos una sal de litio  $L_1$ ,

- 15 B) una etapa de ensamblaje de un electrodo positivo, de un electrodo negativo y de un separador tales como se definen en la presente invención,

comprendiendo dicho procedimiento además una u otra de las etapas siguientes:

- 20 C-1) una etapa de impregnación del ensamblaje tal como se obtiene en la etapa B) por el electrolito líquido preparado en la etapa A), o

C-2) una etapa de impregnación del separador por el electrolito polimérico gelificado preparado en la etapa A), siendo dicha impregnación previa a la etapa B) de ensamblaje.

- 25 El poliéter lineal o cíclico líquido de baja masa molar, la sal de litio  $L_1$  y el aglutinante polimérico  $P_2$ , son tales como se definen en el primer objeto de la invención.

- 30 El electrolito líquido de la etapa A) se prepara preferentemente disolviendo bajo agitación al menos una sal de litio  $L_1$  en un poliéter lineal o cíclico líquido de baja masa molar, eventualmente a una temperatura que va de 20 a 120°C aproximadamente.

- 35 El electrolito polimérico gelificado de la etapa A) se puede obtener por extrusión de al menos un aglutinante polimérico  $P_2$  con una solución que comprende al menos un poliéter lineal o cíclico líquido de baja masa molar y al menos una sal de litio  $L_1$  para obtener una pasta de electrolito, después por laminado de la pasta de electrolito, en particular entre dos películas de soporte para obtener una película de electrolito polimérico gelificado.

La extrusión se puede realizar a una temperatura que va de 60 a 170°C aproximadamente.

- 40 La concentración de la sal de litio  $L_1$  en dicha solución puede ir de 2 a 25 moles/l aproximadamente.

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

- 45 La impregnación del separador por el electrolito polimérico gelificado (véase la etapa C-2)) se puede efectuar por colaminado del separador y de la película de electrolito polimérico gelificado, en particular a una temperatura de 80°C aproximadamente, y preferentemente a una presión de 5 bares aproximadamente.

- 50 Las etapas A) y C-2) pueden ser una sola y misma etapa durante la cual la pasta de electrolito obtenida por extrusión se lamina directamente sobre el separador para obtener un separador impregnado de un electrolito polimérico gelificado.

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

Ejemplos

- 55 Las materias primas utilizadas en los ejemplos son listadas a continuación:

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

- 60 - azufre  $S_8$ , de pureza del 99,5%, Sigma Aldrich,

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

- copolímero de poli(vinilideno difluoruro y de hexafluoropropileno) (PVdF-co-HFP), Solvay,

- 65 - LiTFSI, 3M,

- película de PET siliconada, Mitsubishi.

- TEGDME con el 98% de pureza, Alfa Aesar,

- alcohol polivinílico (PVA) de masa molar 72000 g/mol, BioChemica,

- separador monocapa de polipropileno S-A, Celgard 2500,

- separador monocapa orientado biaxialmente de polipropileno S-1, BPF220, Bolloré,

- separador bicapa orientado biaxialmente de polipropileno S-2, Treopore PBS M63-NV509/09, Trefan,

- separador monocapa orientado biaxialmente de polipropileno S-3, Treopore PDA M10-NV549/08, Treofan,

- separador monocapa orientado biaxialmente de polipropileno S-4, Treopore PDA M4-NV549/09, Treofan.

Salvo que se indique lo contrario, todos los materiales se utilizaron tal como se recibieron de los fabricantes.

#### Ejemplo 1

Preparación de un material compuesto que comprende azufre (S) y carbono (C)

Se ha preparado una mezcla carbono/azufre mezclando un negro de carbono Ketjenblack con azufre S<sub>8</sub> en las proporciones másicas siguientes C/S: 18,8/81,2.

La mezcla C/S así obtenida se trituró después en mortero y después se almacenó en un recipiente cerrado.

Dicho recipiente que contiene la mezcla triturada de carbono y de azufre se sometió a un tratamiento térmico a una temperatura de 155°C durante 1h30 bajo aire seco.

La mezcla tratada térmicamente se trituró después en mortero para obtener el material compuesto 1.

La tabla 1 siguiente presenta las características [superficie específica (en m<sup>2</sup>/g), volumen poroso total (en cm<sup>3</sup>/g), volumen poroso (en cm<sup>3</sup>/g) diámetro medio de los poros (en nm)] del negro de carbono utilizado para preparar el material compuesto 1:

Tabla 1

	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen B.J.H (cm <sup>3</sup> /g) 2-50 nm	Diámetro medio de los poros (B.E.T) (nm)	Diámetro medio de los poros (B.J.H) (nm)
Negro de carbono Ketjenblack	1529 (B.E.T)	3,24 (< 126 nm) <sup>a</sup>	2,84	8,48	7,74

(<sup>a</sup>): diámetro medio de los poros máximo tenido en cuenta para calcular el volumen total.

La superficie específica, el volumen total poroso, el volumen poroso B.J.H, el diámetro medio de los poros del negro de carbono Ketjenblack se evaluaron con la ayuda de un aparato vendido bajo la denominación comercial ASAP2010, por la compañía Micromeritics.

La figura 1 muestra el material compuesto 1 por microscopía electrónica de barrido (MEB). La figura 1b es un aumento de una parte de la figura 1a.

El análisis por microscopía 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 1 preparado a partir del negro de carbono Ketjenblack tiene la misma estructura que el negro 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 2 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

5 Preparación de un electrodo positivo E-1 conforme a la invención

El material compuesto 1 obtenido en el ejemplo 1 se ha mezclado a 80°C durante 30 minutos con tetraetilenglicol dimetiléter (TEGDME), alcohol polivinílico (PVA), sal de litio (LiTFSI) y agua en un mezclador vendido bajo la denominación comercial Plastograph® EC por la compañía Brabender®. La cantidad de agua utilizada representaba el 20% en masa aproximadamente de la masa total del material compuesto, del TEGDME, del PVA y de la sal de LiTFSI.

La pasta así obtenida se laminó después a 95°C sobre un colector de corriente de aluminio recubierto de una capa a base de carbono.

La película así obtenida se secó a 80°C durante 20 minutos en una estufa para obtener un electrodo positivo E-1 en forma de película conforme a la invención.

La tabla 2 siguiente presenta la composición másica del electrodo positivo E-1 obtenido:

Tabla 2

Electrodo positivo	Negro de carbono (%)	Sal de litio (%)	TEGDME (%)	PVA (%)	S (%)
E-1	12,5	5,3	20,3	8,0	53,9

Ejemplo 3

25 Fabricación de una batería B-1 conforme a la invención

Se ha preparado una batería B-1 ensamblando, bajo atmósfera anhidra (aire con un punto de condensación < -40°C) por laminado manual a temperatura ambiente:

- 30 - el electrodo positivo E-1 obtenido en el ejemplo 2,
- un separador S-1 BPF220 (Bolloré) de polipropileno orientado biaxialmente, y
- 35 - 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 características del separador S-1: el grosor e (en µm), la porosidad P (en %), la porosidad de tipo Gurley P<sub>Gurley</sub> (en s/100 cm<sup>3</sup>), la contracción térmica longitudinal media a 100°C durante 1 hora R<sub>L</sub> (en %), la contracción térmica transversal media a 100°C durante 1 hora R<sub>T</sub> (en %), la resistencia máxima a la perforación F<sub>max</sub> (en Newton N), y el alargamiento a la ruptura A (en mm).

La porosidad de tipo Gurley P<sub>Gurley</sub> se mide con la ayuda de un densímetro automático vendido bajo la denominación comercial Guenine Gurley modelo 4340.

La porosidad P se calcula comparando el grosor real del separador y su grosor teórico estimado a partir de su masa y de la densidad del polipropileno.

Las contracciones térmicas longitudinal R<sub>L</sub> y transversal R<sub>T</sub> se estimaron según la norma ISO11501 (datos obtenidos de los proveedores de separadores).

La resistencia a la perforación máxima F<sub>max</sub> y el alargamiento a la ruptura A se obtuvieron con la ayuda de ensayos de perforación ASTM D3420 realizados a temperatura ambiente con la ayuda de un dinamómetro vendido bajo la denominación comercial Adamel-Lhomargy de tipo DY32.

Tabla 3

Separador	e (µm)	P (%)	P <sub>Gurley</sub> (s/100 cm <sup>3</sup> )	R <sub>L</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	F <sub>max</sub> (N)	A (mm)
S-1	15	>50	95	2	6,5	41	17

El conjunto electrodo positivo/separador S-1/electrodo negativo se ha impregnado entonces por un electrolito líquido constituido de solución a 1,5 mol/l de LiTFSI en TEGDME.

La tensión (en voltios, V) de la batería B-1 en función de su capacidad específica (en mAh/g) a un régimen de corriente de (C/20, D/20), y una temperatura de 40°C se detalla en la figura 3 durante varios ciclos. En esta figura 3, la curva con los cuadrados llenos negros representa el primer ciclo, la curva con los círculos negros vacíos, representa el segundo ciclo, la curva con los triángulos llenos grises representa el noagésimo ciclo.

5 La figura 3 no muestra ninguna aparición de dendritas, incluso después de 90 ciclos en la batería B-1 según la invención.

10 Estos resultados muestran que la utilización de un separador de polipropileno orientado biaxialmente en una batería de litio azufre permite evitar la formación de dendritas, conservando al mismo tiempo una densidad de energía volúmica importante superior a 120 mAh/cm<sup>3</sup> (considerando el volumen de electrodo positivo, de separador y de electrolito).

15 Ejemplo 4 comparativo

Fabricación de baterías B-A y B-B no conformes a la invención

Se ha preparado una batería B-A ensamblando, bajo atmósfera anhidra (aire con un punto de condensación < -40°C) por laminado manual a temperatura ambiente:

- 20 - el electrodo positivo E-1 obtenido en el ejemplo 2,
- un separador S-A de polipropileno no orientado biaxialmente, y
- 25 - un electrodo negativo que comprende litio metálico en forma de una película de litio metálico de 100 μm de grosor aproximadamente.

30 La tabla 4 siguiente presenta las características del separador S-A: el grosor e (en μm), la porosidad P (en %), la porosidad de tipo Gurley P<sub>Gurley</sub> (en s/100 cm<sup>3</sup>), la contracción térmica longitudinal media a 100°C durante 1 hora R<sub>L</sub> (en %), la contracción térmica transversal media a 100°C durante 1 hora R<sub>T</sub> (en %), la resistencia máxima a la perforación F<sub>max</sub> (en Newton N), y el alargamiento a la ruptura A (en mm). Salvo que se indique lo contrario, estas características se obtuvieron como se ha descrito en el ejemplo 3 anterior.

35 Tabla 4

Separador	e (μm)	P (%)	P <sub>Gurley</sub> (s/100 cm <sup>3</sup> )	R <sub>L</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	F <sub>max</sub> (N)	A (mm)
S-A	25	55	180	5 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	63	30,1

<sup>a</sup>: contracciones térmicas medidas a 90°C en lugar de 100°C.

40 El conjunto electrodo positivo/separador S-A/electrodo negativo se impregnó entonces por un electrolito líquido constituido de una solución a 1,5 mol/l de LiTFSI en TEGDME.

La tensión (en voltios, V) de la batería B-A en función de su capacidad específica (en mAh/g) a un régimen de corriente de (C/20, D/20) y una temperatura de 40°C se detalla en la figura 4 durante varios ciclos.

45 En esta figura 4, la curva con los cuadrados negros llenos representa el primer ciclo, la curva con los círculos grises llenos representa el segundo ciclo y la curva con los rombos vacíos representa el noveno ciclo.

50 La figura 4 muestra la muerte prematura de la batería B-A al menos en el noveno ciclo inducida por la formación de dendritas.

Estos resultados muestran que la utilización de un separador de polipropileno, que no está orientado biaxialmente en una batería de litio azufre, no permite evitar la formación de dendritas y altera los rendimientos electroquímicos de la batería de litio azufre.

55 Se ha preparado una batería B-B ensamblando, bajo atmósfera anhidra (aire con un punto de condensación < -40°C) por laminado a 5 bares y a 80°C:

- el electrodo positivo E-1 obtenido en el ejemplo 2,
- 60 - un separador S-B que comprende dos separadores S-A de polipropileno no orientados biaxialmente y unidos por simple yuxtaposición, y
- un electrodo negativo que comprende litio metálico en forma de una película de litio metálico de 100 μm de grosor

aproximadamente.

El conjunto electrodo positivo/separador S-B/electrodo negativo, se impregnó entonces por un electrolito líquido constituido de una solución a 1,5 mol/l de LiTFSI en TEGDME.

La utilización de dos separadores no orientados biaxialmente y unidos permite evitar el crecimiento prematuro de las dendritas. Sin embargo, el aumento del grosor total del separador ( $2 \times 25 \mu\text{m} = 50 \mu\text{m}$ ) genera una disminución de la densidad volúmica de energía de  $82 \text{ mAh/cm}^3$  (cuando se utiliza el separador S-A) a aproximadamente  $50 \text{ mAh/cm}^3$  (cuando se utiliza el separador S-B) (considerando el volumen de electrodo positivo, de separador y de electrolito).

Ejemplo 5

Fabricación de baterías B-2, B-3, B-4 conformes a la invención

Se han preparado respectivamente varias baterías B-2, B-3 y B-4 ensamblando, bajo atmósfera anhidra (aire con un punto de condensación  $< -40^\circ\text{C}$ ) por laminado manual a temperatura ambiente:

- el electrodo positivo E-1 obtenido en el ejemplo 2,

- cada uno de los separadores S-2, S-3 y S-4 de polipropileno orientado biaxialmente, y

- un electrodo negativo que comprende litio metálico en forma de una película de litio metálico de  $100 \mu\text{m}$  de grosor aproximadamente.

La tabla 5 siguiente presenta las características respectivas de los separadores S-2, S-3 y S-4: el grosor  $e$  (en  $\mu\text{m}$ ), la porosidad  $P$  (en %), la porosidad de tipo Gurley  $P_{\text{Gurley}}$  (en  $\text{s}/100 \text{ cm}^3$ ), la contracción térmica longitudinal media a  $100^\circ\text{C}$  durante 1 hora  $R_L$  (en %), la contracción térmica transversal media a  $100^\circ\text{C}$  durante 1 hora  $R_T$  (en %), la resistencia máxima a la perforación  $F_{\text{max}}$  (en Newton N), y el alargamiento a la ruptura  $A$  (en mm). Salvo que se indique lo contrario, estas características se obtuvieron como se ha descrito en el ejemplo 3 anterior.

Tabla 5

Separador	$e$ ( $\mu\text{m}$ )	$P$ (%)	$P_{\text{Gurley}}$ ( $\text{s}/100 \text{ cm}^3$ )	$R_L$ (%)	$R_T$ (%)	$F_{\text{max}}$ (N)	$A$ (mm)
S-2	38	60	310	$<3$	$<3$	40	12,9
S-3	35	$>60$	77	$<3$	$<3$	40	13,9
S-4	25	$>60$	370	$<5$	$<10$	42	14,6

Cada uno de los conjuntos electrodo positivo/separador/electrodo negativo se impregnó entonces por un electrolito líquido constituido de una solución a 1,5 mol/l de LiTFSI en TEGDME.

La capacidad relativa, que corresponde a la relación de la capacidad de descarga del ciclo  $n$  sobre la capacidad de descarga del primer ciclo, de las baterías B-A (curva con los círculos vacíos), B-1 (curva con los cuadrados llenos), B-2 (curva con los rombos llenos), B-3 (curva con los cuadrados vacíos), y B-4 (curva con los triángulos llenos) en función del número de ciclos a un régimen de corriente de (C/20, D/20) y una temperatura de  $40^\circ\text{C}$  se detalla en la figura 5a.

La figura 5a no muestra ninguna aparición de dendritas, incluso después de 30 ciclos en las baterías conformes a la invención B-1, B-2, B-3 y B-4, sea cual sea el grosor del separador orientado biaxialmente utilizado. Sin embargo, como se observa en el ejemplo comparativo 4 siguiente, la figura 5a muestra la muerte prematura de la batería B-A, no conforme a la invención, inducida por la formación de dendritas.

La densidad de energía volúmica (es decir densidad de capacidad, considerando el volumen de electrodo positivo, de separador y de electrolito) (en  $\text{mAh/cm}^3$ ) de las baterías B-A (curva con los círculos vacíos), B-1 (curva con los cuadrados llenos), B-2 (curva con los rombos llenos), B-3 (curva con los cuadrados vacíos) y B-4 (curva con los triángulos llenos), en función del número de ciclos a un régimen de corriente de (C/20, D/20) y una temperatura de  $40^\circ\text{C}$  se detalla en la figura 5b.

Los resultados de la figura 5b muestran la buena ciclabilidad de las baterías conformes a la invención. La densidad de energía volúmica máxima ( $117 \text{ mAh/cm}^3$ ) se obtiene con el separador S-1 (considerando el volumen de electrodo positivo, de separador y de electrolito).

Ejemplo 6

Fabricación de una batería B-5 conforme a la invención

a) Preparación de un electrolito polimérico gelificado

5 Se ha disuelto sal de litio (LiTFSI) (28,2% en masa) en TEGDME (21,8% en masa) bajo agitación magnética a 50°C. Después, a la mezcla obtenida se ha añadido un copolímero de POE Zeospan® (50% en masa). La mezcla resultante se mezcló en el mezclador Plastograph® EC tal como se describe en el ejemplo 2, a 80°C durante 30 minutos. La pasta de electrolito obtenida se laminó a 95°C entre dos películas de plástico de PET siliconadas.

b) montaje de la batería conforme a la invención B-5

10 Se ha preparado una batería B-5 ensamblando, bajo atmósfera anhidra (aire con un punto de rocío < -40°C) por laminado a 5 bares y a 80°C:

- el electrodo positivo E-1 obtenido en el ejemplo 2,

15 - un separador S-1 BPF220 (Bolloré) de polipropileno orientado biaxialmente previamente impregnado del electrolito polimérico gelificado tal como se obtiene antes en la etapa a), y

- un electrodo negativo que comprende litio metálico en forma de una película de litio metálico de 100 µm de grosor aproximadamente.

20 El separador S-1 de polipropileno orientado biaxialmente se ha impregnado previamente por el electrolito polimérico gelificado por colaminado del separador y del electrolito polimérico gelificado a 80°C y a una presión de 5 bares bajo atmósfera de aire seco (es decir aire con un punto de condensación < -40°C).

25 La capacidad específica (en mAh/g) durante la descarga en función del número de ciclos (curvas con los círculos llenos), así como el rendimiento coulombico (en %), que corresponde a la capacidad de descarga del ciclo n sobre la capacidad de carga del ciclo n, en función del número de ciclos (curvas con los cuadrados llenos) de la batería B-5 a un régimen de corriente de D/20 y una temperatura de 40°C, se detallan en la figura 6.

30 La figura 6 no muestra ninguna aparición de dendritas, incluso después de 85 ciclos en la batería conforme a la invención B-5.

La densidad volúmica de energía obtenida es de 83 mAh/cm<sup>3</sup> (considerando el volumen de electrodo positivo, de separador y de electrolito).

35 Ejemplo comparativo 7

Fabricación de una batería B-C no conforme a la invención

40 a) preparación de un electrolito polimérico gelificado

45 Se ha disuelto sal de litio (LiTFSI) (17,7% en masa) en TEGDME (27,3% en masa) bajo agitación magnética a 50°C. Después, a la mezcla obtenida, se ha añadido un copolímero de POE Zeospan® (15% en masa) y un copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP) (30% en masa). La mezcla resultante se agitó en el mezclador Plastograph® EC tal como se describe en el ejemplo 2, a 130°C durante 30 minutos. La pasta de electrolito obtenida se laminó a 125°C entre dos películas de plástico de PET siliconadas.

b) montaje de la batería no conforme a la invención B-C

50 Se ha preparado una batería B-C ensamblando, bajo atmósfera anhidra (aire con un punto de rocío < -40°C) por laminado a 5 bares y a 80°C:

- el electrodo positivo E-1 obtenido del ejemplo 2,

55 - un electrolito polimérico gelificado tal como se obtuvo anteriormente en la etapa a), y

- un electrolito negativo que comprende litio metálico en forma de una película de litio metálico de 100 µm de grosor aproximadamente.

60 En este ejemplo, la batería no es conforme a la invención, ya que no comprende separador poroso orientado biaxialmente que comprende al menos polipropileno. La presencia de PVdF-co-HFP en el electrolito polimérico gelificado preparado en la etapa a) permite asegurar su resistencia mecánica a fin de que se pueda utilizar como separador.

65 La capacidad específica (en mAh/g) durante la descarga en función del número de ciclos (curva con los círculos



lentos), así como el rendimiento coulombico (en %), que corresponde a la relación de la capacidad de descarga del ciclo n sobre la capacidad de carga del ciclo n, en función del número de ciclos (curva con los cuadrados llenos) de la batería B-C a un régimen de corriente de D/40 y una temperatura de 40°C, se detallan en la figura 7.

5 La evolución de la tensión (en voltios, V) de la batería B-C en función de su capacidad específica (en mAh/g) a un régimen de corriente de (C/40) y una temperatura de 40°C, se detalla en la figura 8 durante varios ciclos. En esta figura 8, la curva negra representa el primer ciclo y la curva gris representa el tercer ciclo.

10 La figura 8 muestra la aparición de dendritas a partir del tercer ciclo en la batería no conforme a la invención B-C, dando como resultado una ciclabilidad alterada visible en la figura 7. Este crecimiento dendrítico prematuro se puede atribuir a la degradación del PVdF-co-HFP por los polisulfuros formados durante el ciclado, dando como resultado un deterioro de las propiedades mecánicas del electrolito polimérico gelificado que ya no desempeña entonces correctamente su función anti-dendrita.

15 La densidad volúmica de energía obtenida es de 95 mAh/cm<sup>3</sup> (considerando el volumen de electrodo positivo, de separador y de electrolito).

## REIVINDICACIONES

1. Batería de litio azufre que comprende:

- 5 - un electrodo negativo que comprende litio metálico o una aleación de litio metálico,  
 - un electrodo positivo que comprende al menos un agente azufrado seleccionado entre el azufre elemental  $S_8$  y un compuesto orgánico azufrado que comprende al menos una unión S-S, al menos un aglutinante polimérico  $P_1$ , y al menos un agente que genera una conductividad electrónica,  
 10 - un electrolito que comprende al menos un poliéter lineal o cíclico líquido de baja masa molar y al menos una sal de litio  $L_1$ , y

Un separador poroso,

15 siendo dicha batería de litio azufre caracterizada por que el separador poroso es un separador orientado biaxialmente que comprende al menos polipropileno y dicho electrodo positivo comprende al menos un 40% en masa aproximadamente de azufre (S) con respecto a la masa total de dicho electrodo positivo.

20 2. Batería según la reivindicación 1, caracterizada por que el separador presenta un grosor que va de  $5 \mu\text{m}$  a  $50 \mu\text{m}$ .

3. Batería según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizada por que el separador presenta una porosidad superior o igual al 50% en volumen.

25 4. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el separador presenta poros de tamaño medio que van de  $50 \text{ nm}$  a  $3 \mu\text{m}$ .

5. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el separador presenta una porosidad de tipo Gurley que va de 50 a  $500 \text{ s}/100 \text{ cm}^3$ .

30 6. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el separador presenta una contracción térmica en el sentido longitudinal y/o una contracción térmica en el sentido transversal estrictamente inferior al 15%.

35 7. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el poliéter se selecciona 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,

40 \* 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  $\text{R}$  y  $\text{R}'$ , idénticos o diferentes, son unos grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos, que pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono,

45 \* los éteres de fórmula  $\text{R}^1[\text{CH}_2-\text{O}]_q-\text{R}^{1'}$  en la que  $q$  está comprendido entre 1 y 13,  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^{1'}$ , idénticos o diferentes, son unos alquilos lineales, ramificados o cíclicos, que pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono y eventualmente unos heteroátomos,

\* pudiendo comprender los éteres cíclicos de 2 a 20 átomos de carbono, pudiendo los poliéteres cíclicos comprender de 3 a 40 átomos de carbono, y

50 \* una de sus mezclas.

8. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la sal de litio  $L_1$  se selecciona entre el fluorato de litio ( $\text{LiFO}_3$ ), el bis(trifluorometanosulfonil)imido de litio ( $\text{LiTFSI}$ ), el hexafluorurofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), el fluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), el metaborato de litio ( $\text{LiBO}_2$ ), el perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ ), y el nitrato de litio ( $\text{LiNO}_3$ ), el litio bis(fluorosulfonil)imido ( $\text{LiFSI}$ ), y sus mezclas.

9. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el electrolito es un electrolito líquido y la concentración de la sal de litio  $L_1$  en el electrolito líquido va de 0,8 a  $8 \text{ mol/l}$ .

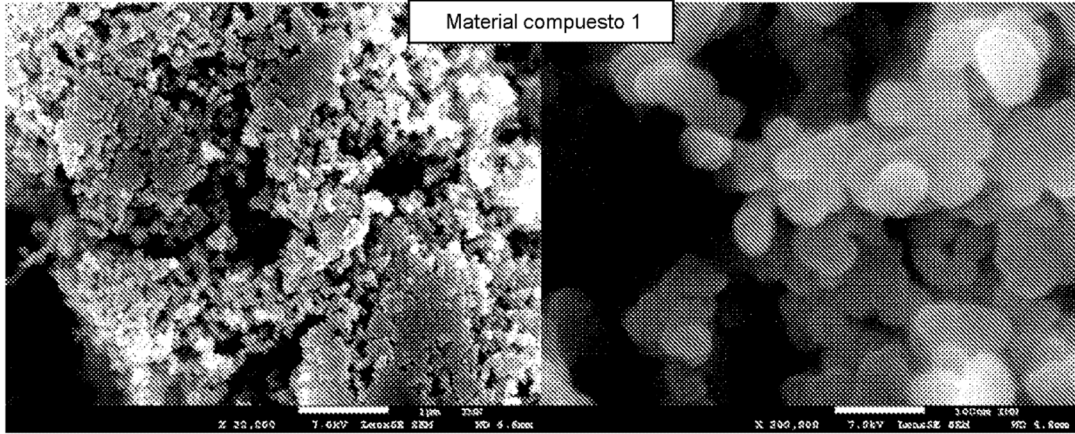
10. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el electrolito es un electrolito polimérico gelificado y comprende además al menos un aglutinante polimérico  $P_2$ .

65 11. Batería según la reivindicación 10, caracterizada por que el electrolito comprende del 20 al 70% en masa de aglutinante polimérico  $P_2$ .

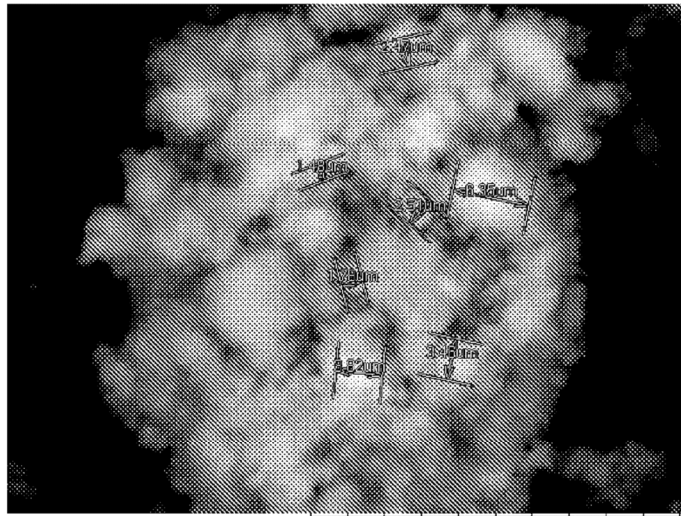
12. Batería según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, caracterizada por que el electrolito comprende del 15 al 45% en masa de sal de litio  $L_1$ .
- 5 13. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizada por que el electrolito comprende del 5 al 40% en masa de poliéter.
- 10 14. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el agente que genera una conductividad electrónica es un agente carbonado esencialmente mesoporoso que presenta las características siguientes:
- una superficie específica  $S_{BET}$  superior o igual a  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , siendo dicha superficie específica calculada mediante el método B.E.T,
  - 15 - un tamaño medio de los mesoporos comprendido entre 4 y 10 nm, calculándose dicho tamaño mediante el método B.J.H, y
  - un volumen poroso total superior o igual a  $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ , calculándose dicho volumen poroso total mediante el método B.E.T.
- 20 15. Batería según la reivindicación 14, caracterizada por que dicho agente carbonado esencialmente mesoporoso sufre, en presencia del agente azufrado, un pretratamiento para formar un material compuesto que comprende azufre (S) y carbono (C), comprendiendo dicho pretratamiento las etapas siguientes:
- 25 i) una etapa de mezclado de un agente carbonado esencialmente mesoporoso tal como se define en la reivindicación 14 y de un agente azufrado tal como se define en la reivindicación 1, yendo la cantidad de azufre (S) en dicha mezcla del 75% al 85% en masa,
  - 30 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, y
  - 35 iv) una etapa de trituración de la mezcla tratada térmicamente de la etapa anterior iii), a fin de obtener un material compuesto que comprende azufre (S) y carbono (C).
16. Batería según la reivindicación 14 o la reivindicación 15, caracterizada por que el agente carbonado es el negro de carbono.
- 40 17. Procedimiento de fabricación de una batería tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
- 45 A) una etapa de preparación de un electrolito líquido o polimérico gelificado tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13,
  - B) una etapa de ensamblaje de un electrodo positivo, de un electrodo negativo y de un separador tales como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16,
- 50 comprendiendo dicho procedimiento además una u otra de las etapas siguientes:
- C-1) una etapa de impregnación del ensamblaje tal como se obtiene en la etapa B) por el electrolito líquido preparado en la etapa A), o
  - 55 C-2) una etapa de impregnación del separador por el electrolito polimérico gelificado preparado en la etapa A), siendo dicha impregnación previa a la etapa B) de ensamblaje.

a)

b)

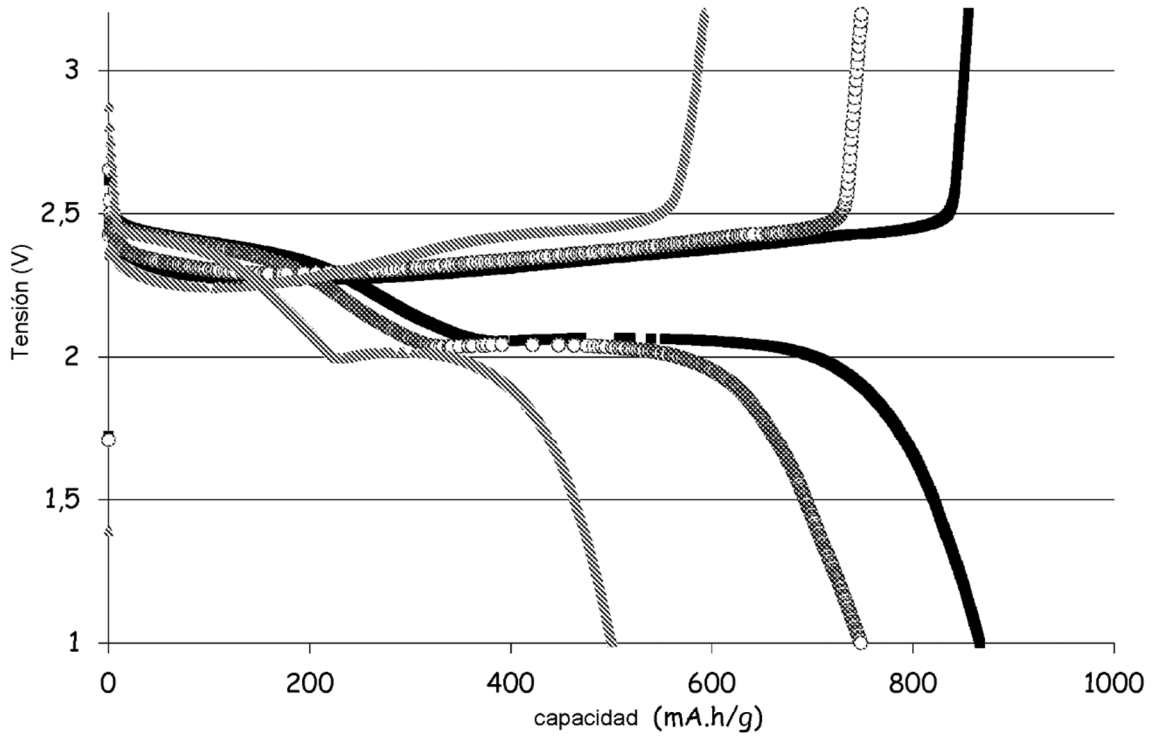


**FIG.1**

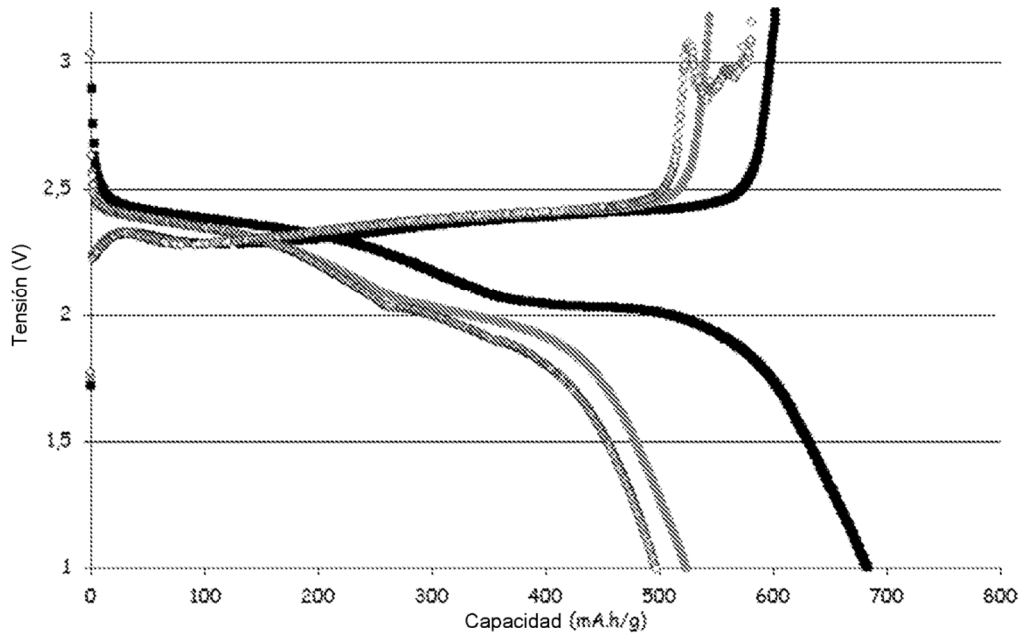


S-KB0004 2014/01/14 17:06 A D10.3 x3.0k 30 um  
triturado

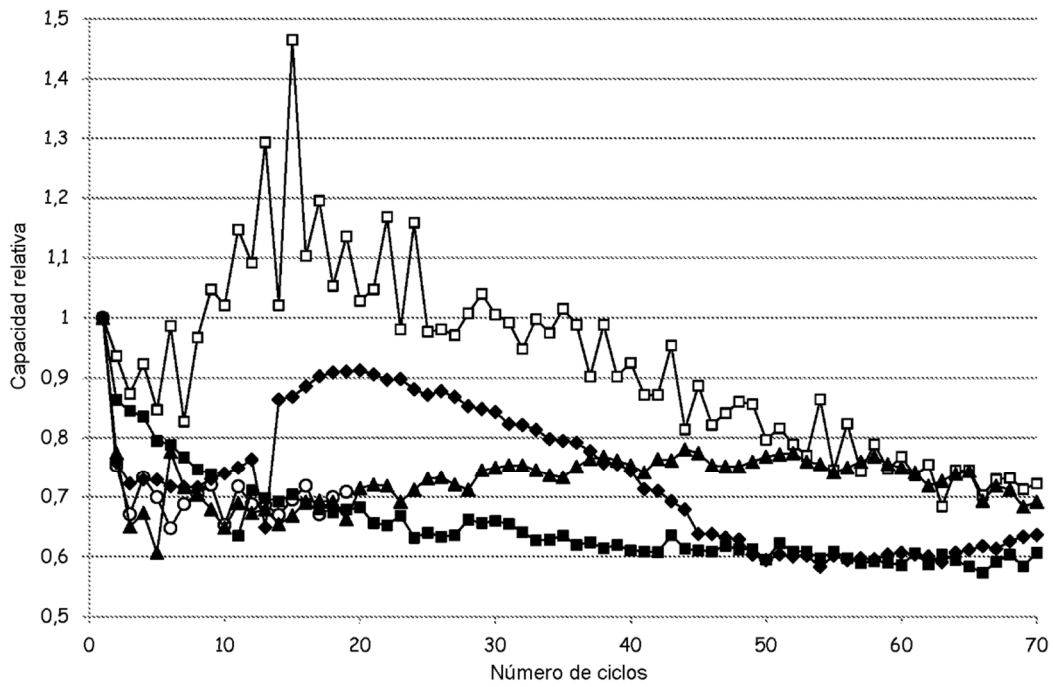
**FIG.2**



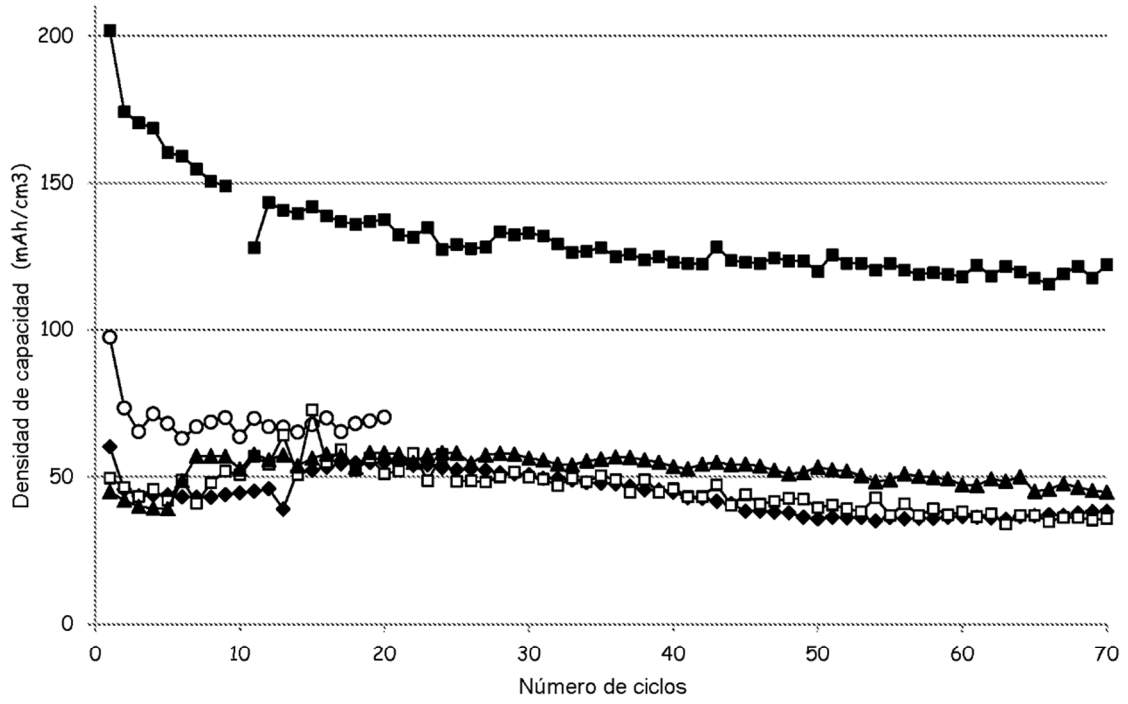
**FIG.3**



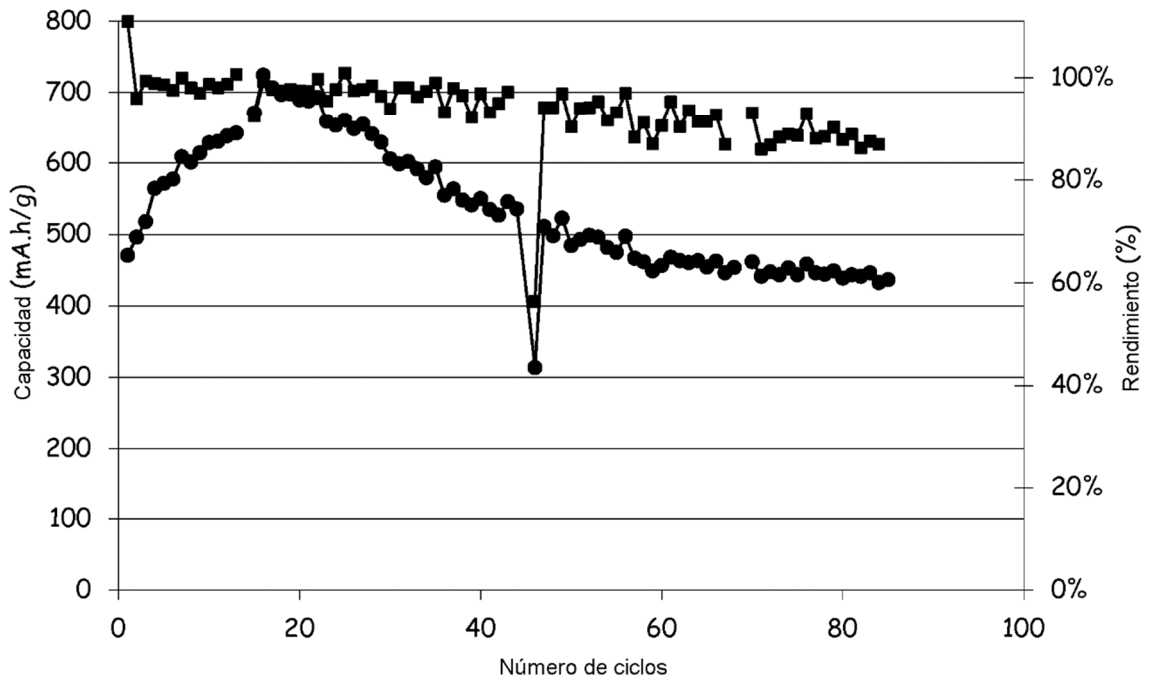
**FIG.4**



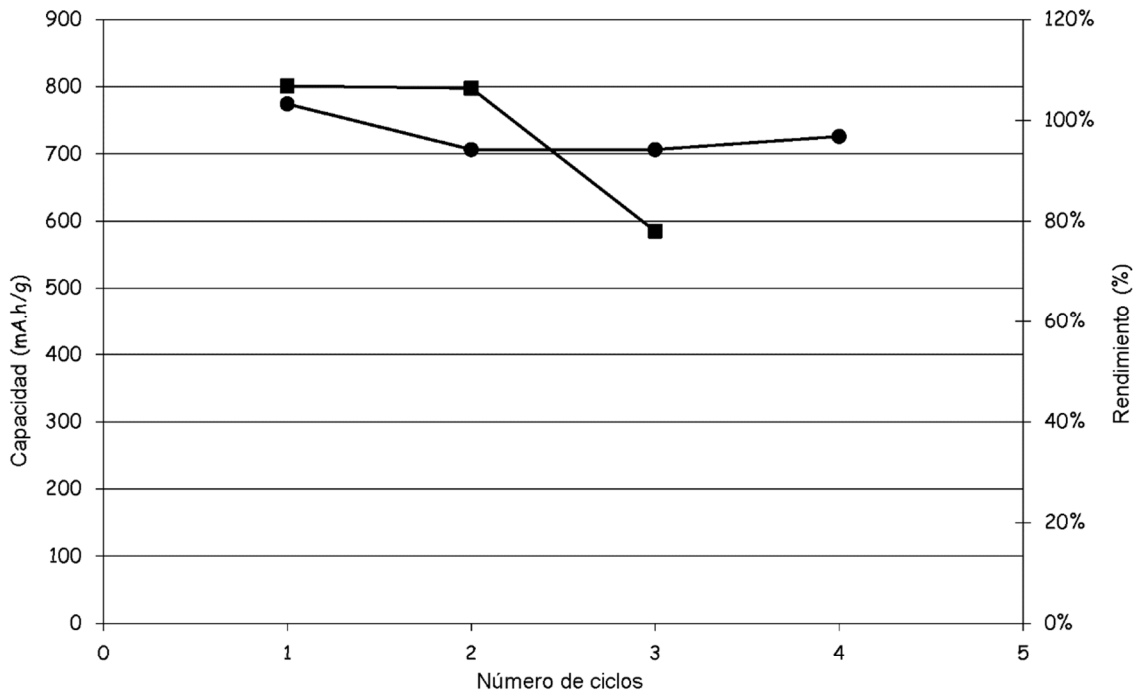
**FIG.5a**



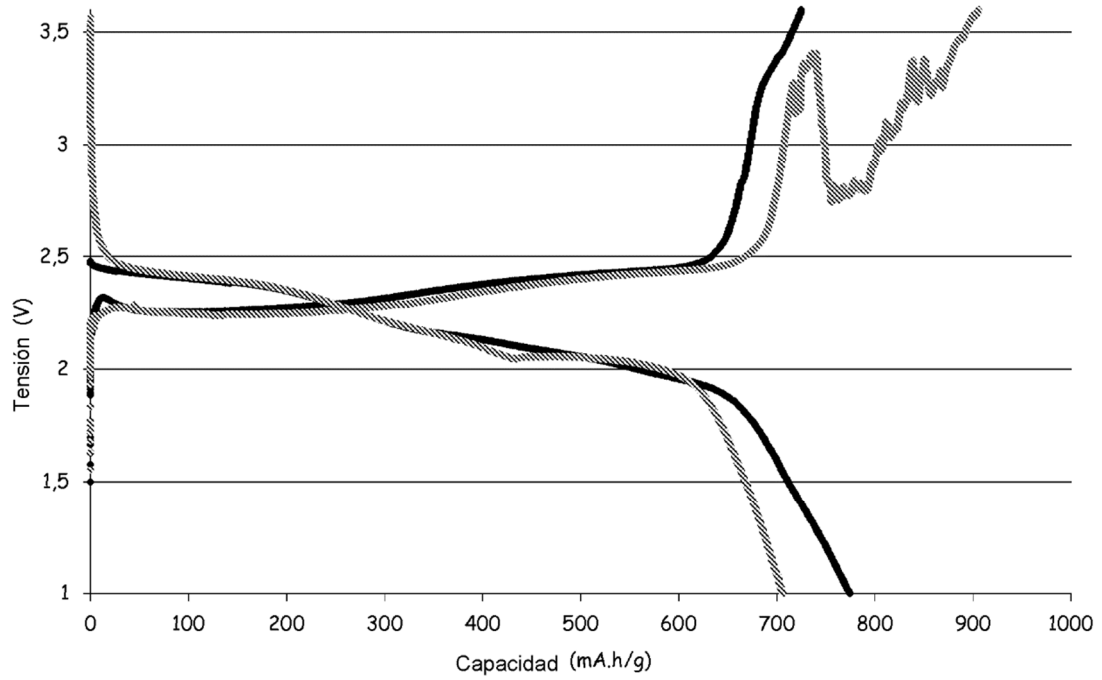
**FIG.5b**



**FIG.6**



**FIG. 7**



**FIG. 8**