

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 399**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/38** (2006.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**H01M 10/44** (2006.01)

**H02J 7/00** (2006.01)

**H01M 4/136** (2010.01)

**H01M 4/58** (2010.01)

**H01M 10/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2013** **E 13160790 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018** **EP 2784852**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.06.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KABACIK, LUKASZ y**  
**AINSWORTH, DAVID**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 2 671 399 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Un método para cargar una celda de litio-azufre

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

Antecedentes de la invención

10 Una celda típica de litio-azufre comprende un ánodo (electrodo negativo) formado de metal litio o aleaciones metálicas de litio, y un cátodo (electrodo positivo) formado de azufre elemental u otro material electroactivo de azufre. El azufre u otro material electroactivo que contiene azufre puede mezclarse con un material eléctricamente conductor, tal como carbono, para mejorar su conductividad eléctrica. Típicamente, el carbono y el azufre se pulverizan y después se mezclan con solvente y aglutinante para formar una suspensión. La suspensión se aplica al colector de corriente y posteriormente se seca para eliminar el solvente. La estructura resultante se calandra para formar una estructura compuesta, la cual se corta en la forma deseada para formar el cátodo. Un separador se coloca sobre el cátodo y un ánodo de litio se coloca en el separador. El electrolito se introduce después en la celda ensamblada para humectar el cátodo y el separador.

20 Las celdas de litio-azufre son celdas secundarias y pueden recargarse mediante la aplicación de una corriente externa a la celda. Típicamente, la celda se carga a un voltaje de corte fijo de, por ejemplo, 2,45 - 2,8V. Sin embargo, con ciclos repetidos durante un período prolongado, la capacidad de la celda puede disminuir lentamente. En consecuencia, al recargar repetidamente la celda al voltaje de corte seleccionado, la celda puede eventualmente sobrecargarse repetidamente. Esto puede tener un efecto perjudicial en la longevidad de la celda, como reacciones químicas indeseables que pueden conllevar al daño, por ejemplo, de los electrodos y/o electrolitos de la celda.

30 Un método para terminar la carga de una celda de litio-azufre se describe en el documento WO 2007/111988. Específicamente, esta referencia describe la adición de un aditivo N-O, tal como nitrato de litio, al electrolito de la celda. De acuerdo con el pasaje en la página 16, líneas 29 a 31, de esta referencia, el aditivo es efectivo en proporcionar un perfil de carga con un marcado incremento en voltaje en el punto de carga completa. En consecuencia, si se controla el voltaje de la celda durante la carga, la carga puede finalizar una vez que se observa un aumento rápido en la tensión.

35 El método del documento WO 2007/111988 se fundamenta en que el voltaje de la celda se incrementa marcadamente a medida que la celda alcanza la capacidad total. Sin embargo, no todas las celdas de litio-azufre exhiben dicho perfil de carga. El documento WO01/47088 A2 describe un método para cargar una batería de litio-azufre.

Resumen de la invención

40 La presente invención se define por la materia de las reivindicaciones anexas. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para cargar una celda electroquímica de litio-azufre, dicho método comprende:

determinar la capacidad de descarga,  $Q_n$ , de la celda durante un ciclo de carga y descarga  $n$ ,  
 calcular el valor de  $a \cdot Q_n$ , donde  $a = 1,1$  a  $1,3$ , y,  
 en un ciclo de carga y descarga posterior,  $n + x$ , donde  $x$  es un número entero de  $1$  a  $5$ , cargar la celda a una  
 45 capacidad,  $Q_{n+x}$ , que es igual a  $a \cdot Q_n$  en donde el método comprende, además: determinar una capacidad de descarga umbral,  $Q_t$ , de la celda, en donde la capacidad umbral es la capacidad de descarga en el 5<sup>to</sup> ciclo o antes, y cuando la capacidad de descarga de la celda,  $Q_m$ , cae por debajo de  $0,8 \cdot Q_t$ , cargar la celda a (i)  $b \cdot Q_t$ , donde  $b$  es  $1,05$  a  $1,3$ , o a (ii)  $2,45V$ , el que sea menor.

50 Preferentemente,  $x$  es  $1$ ,  $2$  o  $3$ , más preferentemente,  $1$  o  $2$ , y lo más preferentemente  $1$ . En una modalidad preferida, por lo tanto, la celda se carga a una capacidad que se determina como una función de la capacidad de descarga del ciclo precedente.

Preferentemente,  $a$  es un valor seleccionado de  $1,1$  a  $1,2$ .

55 En una modalidad preferida,  $x$  es  $1$  o  $2$ , preferentemente  $1$ , y  $a$  es  $1,1$  a  $1,2$ .

60 En el método de la presente invención, la capacidad de carga de la celda se determina sobre la base de la capacidad de descarga de un ciclo anterior (preferentemente el anterior). Debido a que la capacidad de descarga de la celda se controla, la celda puede cargarse a un nivel que depende de la cantidad de ciclos de carga y descarga que ha experimentado la celda. De esta forma, la celda puede cargarse de tal forma que se evite o reduzca el riesgo de sobrecarga como resultado de la pérdida de capacidad. Al reducir el riesgo de sobrecarga, también se puede reducir el riesgo de reducción de la capacidad. Ventajosamente, esto puede mejorar la longevidad de la celda en general. Esto contrasta con los métodos convencionales de carga de una celda de azufre de litio donde la celda se carga a un voltaje o capacidad predeterminados, independientemente del grado en que la celda haya experimentado la reducción de su capacidad.

En una modalidad, el método de la presente invención se aplica desde el primer ciclo de descarga de la celda. En otras palabras, la capacidad de descarga  $Q_n$  es el inicio de la capacidad de descarga de la vida ( $Q_{bol}$ ) de la celda. En una modalidad alternativa, el método de la presente invención se aplica después de que la celda ha sido cargada más de una vez. En una modalidad, el método puede aplicarse después de que se observen signos de disminución de la capacidad, por ejemplo, después de 5 o más ciclos de la celda. En una modalidad, el método de la presente invención se aplica después de 10 o más ciclos de la celda. Antes de implementar el método de la presente invención, la celda puede cargarse mediante el uso de un método diferente, por ejemplo, cargando la celda a un voltaje fijo, predeterminado usando una corriente constante.

El método comprende además la etapa de determinar una capacidad de descarga umbral,  $Q_t$ , de la celda. Esta capacidad de descarga umbral es la capacidad de descarga de la celda durante un ciclo temprano en la vida de la celda, antes de que se observen signos apreciables de disminución de la capacidad. Esta es la capacidad de descarga en el 5<sup>to</sup> ciclo o antes, por ejemplo, en el 4<sup>to</sup>, 3<sup>er</sup>, 2<sup>do</sup> o 1<sup>er</sup> ciclo. En una modalidad, esta puede ser la capacidad de la celda durante su primer ciclo de descarga después del ensamble de la celda (es decir, el inicio de la capacidad de descarga de vida,  $Q_{bol}$ , o la capacidad de descarga en el primer ciclo). En una modalidad preferida, la capacidad de descarga umbral es la capacidad de descarga de la celda en el 1<sup>er</sup> o 2<sup>do</sup> ciclo.

Una vez que se determina la capacidad de descarga umbral, se controla la capacidad de descarga,  $Q$ , de la celda en ciclos de descarga posteriores. Cuando la capacidad de descarga de la celda,  $Q_m$ , cae debajo de  $0,8Q_t$  (por ejemplo, por debajo de  $0,7 Q_t$  o por debajo de  $0,6 Q_t$ ), la celda se carga a (i)  $b.Q_t$ , donde  $b$  es  $1,05$  a  $1,3$ , o a (ii)  $2,45V$ , el que sea menor. Donde la celda se carga a  $b.Q_t$ ,  $b$  es preferentemente de  $1,1$  a  $1,2$ , más preferentemente de aproximadamente  $1,1$ . Al cargar la celda de acuerdo con las etapas (i) o (ii) anteriores una vez que la capacidad de descarga de la celda cae por debajo de  $0,8Q_t$ , la celda puede recibir un refuerzo de carga, convirtiendo una mayor proporción de polisulfuros de cadena corta en polisulfuros de cadena más larga. Esto puede reducir la tasa de pérdidas posteriores en la capacidad debido a la baja carga de la celda.

Una vez que la celda se carga de acuerdo con las etapas (i) o (ii) anteriores, la capacidad de descarga del ciclo posterior es  $Q_{m+1}$ . La capacidad de carga para el ciclo  $Q_{m+2}$  es preferentemente  $a.Q_{m+1}$ , en donde  $a$  es  $1,1$  a  $1,3$ , preferentemente  $1,1$  a  $1,2$ . La capacidad de carga de los ciclos posteriores puede basarse en la capacidad de descarga del ciclo anterior de esta manera hasta que la capacidad de descarga de la celda vuelva a caer por debajo de  $0,8Q_t$  (por ejemplo, por debajo de  $0,7 Q_t$  o  $0,6 Q_t$ ). En este punto, las etapas (i) o (ii) pueden repetirse.

La presente descripción también proporciona un sistema de gestión de batería para llevar a cabo el método descrito anteriormente. En un aspecto adicional, la presente descripción proporciona un sistema de gestión de batería para una batería de litio-azufre, dicho sistema comprende:

medios para determinar la capacidad de descarga,  $Q_n$ , de la celda durante un ciclo de carga y descarga ( $n$ ),  
 medios para calcular el valor de  $a.Q_n$ , donde  $a = 1,1$  a  $1,3$ , y,  
 medios para cargar la celda a una capacidad  $Q_{n+x}$ , que es igual a  $a.Q_n$  en un ciclo de carga y descarga posterior,  $n + x$ , donde  $x$  es un número entero de  $1$  a  $5$ .

El sistema puede incluir además medios para el acoplamiento del sistema a una batería de litio-azufre. En una modalidad, el sistema incluye una batería de litio y azufre.

En una modalidad preferida, la celda de litio-azufre se carga mediante el suministro de energía eléctrica a una corriente constante. La corriente puede ser suministrada para cargar la celda en un intervalo de tiempo de 30 minutos a 12 horas, preferentemente de 8 a 10 horas. La corriente puede ser suministrada a una densidad de corriente en el intervalo de  $0,1$  a  $3 \text{ mA/cm}^2$ , preferentemente  $0,1$  hasta  $0,3 \text{ mA/cm}^2$ . Como una alternativa para la carga a corriente constante, puede ser posible también cargar la celda de litio-azufre a un voltaje constante hasta que se alcance la capacidad relevante. Los voltajes adecuados están en el intervalo de  $2,35V$  a  $2,8V$ .

La celda electroquímica puede ser cualquier celda adecuada de litio-azufre. Típicamente, la celda incluye un ánodo, un cátodo y un electrolito. Ventajosamente, un separador poroso puede colocarse entre el ánodo y el cátodo. El ánodo puede estar formado de metal litio o de una aleación de metal litio. Preferentemente el ánodo es un electrodo de lámina de metal, tal como un electrodo de lámina de litio. La lámina de aluminio puede formarse de metal litio o una aleación de metal litio.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ejemplo Comparativo 1

65

En este ejemplo, una celda de litio-azufre se carga a un voltaje fijo durante más de 200 ciclos. La Figura 1 muestra las curvas de capacidad de carga y descarga durante la vida útil de la celda. Como se puede ver en la Figura, la capacidad disminuye al aumentar la vida del ciclo.

5 Ejemplo 2

En este Ejemplo, una celda de litio-azufre se carga a un voltaje fijo hasta que se observan signos iniciales de disminución de la capacidad al final del ciclo 15. La capacidad de descarga en el ciclo 15,  $Q_{15}$  se determina y, en el ciclo 16, la celda se carga a una capacidad que es  $a \cdot Q_{15}$ , donde  $a = 1,10$ . La capacidad de descarga en el ciclo 16,  $Q_{16}$ , se determina después y, en el ciclo 17, la celda se carga a  $a \cdot Q_{16}$  y así sucesivamente. Como se puede ver en la Figura 2, la velocidad de disminución de la capacidad se reduce usando este método de carga.

15

Reivindicaciones

1. Un método para cargar una celda de litio-azufre, dicho método comprende:
  - 5 determinar la capacidad de descarga,  $Q_n$ , de la celda durante un ciclo de carga-descarga,  $n$ , calcular el valor de  $a \cdot Q_n$ , donde  $a = 1,05$  a  $1,4$ , y, en un ciclo de carga y descarga posterior,  $n + x$ , donde  $x$  es un número entero de 1 a 5, cargar la celda a una capacidad  $Q_{n+x}$  que es igual a  $a \cdot Q_n$ , caracterizado porque el método comprende además
    - 10 determinar una capacidad de descarga umbral,  $Q_t$ , de la celda, en donde la capacidad umbral es la capacidad de descarga en el 5<sup>to</sup> ciclo o antes, y cuando la capacidad de descarga de la celda,  $Q_m$ , cae debajo de  $0,8Q_t$ , cargar la celda a (i)  $b \cdot Q_t$ , donde  $b$  es  $1,05$  a  $1,3$ , o a (ii)  $2,45V$ , el que sea menor.
- 15 2. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en donde  $x$  es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3.
3. Un método como se reivindica en la reivindicación 2, en donde  $x$  es 1.
4. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde  $a$  es un valor
  - 20 seleccionado de 1,1 a 1,3.
5. Un método como se reivindica en la reivindicación 4, en donde  $a$  se selecciona de 1,1 a 1,2.
6. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capacidad
  - 25 umbral de la celda es la capacidad durante su primer ciclo de descarga.
7. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde  $b$  es 1,1 a 1,2.

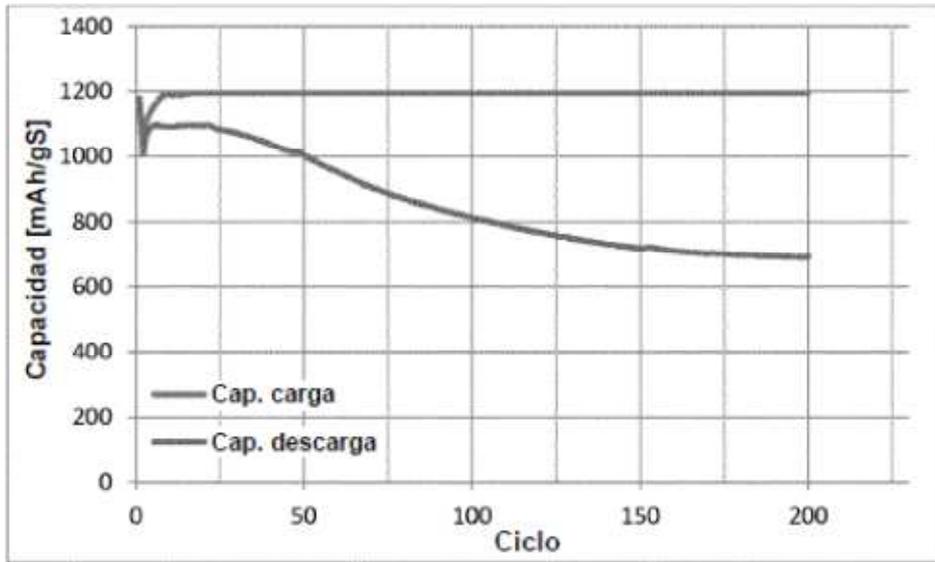


Figura 1

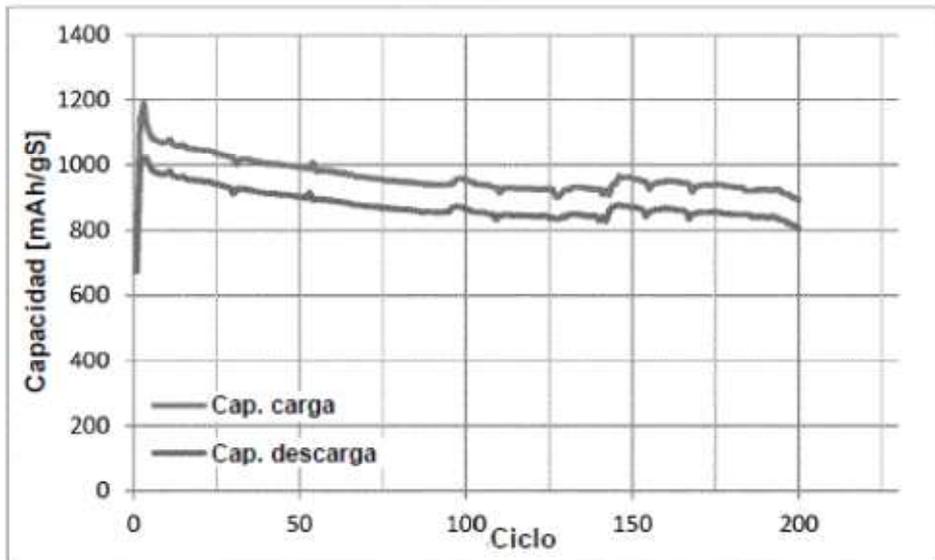


Figura 2 :A=10 %