

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 475**

51 Int. Cl.:

H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2014 PCT/GB2014/053715**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15092380**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2014 E 14816360 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 3084864**

54 Título: **Electrolito para una celda de litio-azufre**

30 Prioridad:

17.12.2013 EP 13197806

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

14.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SWIATEK, AGATA B.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 672 475 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrolito para una celda de litio-azufre

5 La presente invención se refiere a un electrolito para una celda de litio-azufre. La presente invención se refiere además a una celda de litio-azufre. La presente invención se refiere además a un método para producir una celda 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 de azufre puede mezclarse con un material eléctricamente conductor, tal como carbono, para mejorar su conductividad eléctrica. Típicamente, el carbono y el azufre se muelen y después se mezclan con un disolvente y un 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 en la celda 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. Las celdas recargables de este tipo tienen una amplia gama de aplicaciones potenciales, y una consideración importante al desarrollar celdas secundarias de litio-azufre es maximizar el ciclo de vida útil de la celda.

25 El documento WO 2006/059085 A1 muestra baterías de litio-azufre que comprenden electrolitos que tienen al menos una sal electrolítica en al menos dos disolventes apróticos, en donde el disolvente aprótico puede comprender sulfonas que incluyen sulfolano.

30 El documento US2009/0111029 A1 muestra una solución electrolítica orgánica que comprende: sal de litio; un disolvente orgánico que contiene un disolvente de alta permitividad; y un compuesto a base de silano, dicho compuesto a base de silano que tiene un grupo funcional -OR₂, con R₂ definido como un sustituyente orgánico monovalente, y dicho grupo -OR₂ unido al silano se adsorbe por una superficie del electrodo, y bloquea contacto entre el electrolito y el disolvente orgánico, lo que impide de esta manera que se produzca una reacción irreversible en la interfase electrodo-electrolito.

Descripción detallada

35 Antes que se describan ejemplos particulares de la presente invención, debe entenderse que la presente descripción no se limita a la celda, método o material particular descrito en la presente descripción. Debe entenderse, además, que la terminología usada en la presente descripción se usa para describir ejemplos particulares solamente y no pretende ser limitante, en tanto el alcance de la protección se definirá por las reivindicaciones.

40 Al describir y reivindicar la celda y el método de la presente invención, se usará la siguiente terminología: las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen formas plurales a menos que el contexto claramente lo estipule de cualquier otra manera. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a "un ánodo" incluye la referencia a uno o más de tales elementos.

45 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrolito para una celda de litio-azufre que comprende al menos una sal de litio y al menos un disolvente orgánico; y un surfactante, en donde la concentración del surfactante en el electrolito es 0.5 - 3 % en peso en donde el surfactante es alcohol secundario etoxilado y el electrolito comprende una sulfona como disolvente orgánico.

50 De acuerdo con otro aspecto de la invención se proporciona una celda de litio-azufre que comprende:

un ánodo que comprende litio metálico o aleación de litio metálico;
un cátodo que comprende una mezcla de material de azufre electroactivo y material electroconductor sólido;
un separador poroso; y

55 un electrolito que comprende al menos una sal de litio, al menos un disolvente orgánico y un surfactante, en donde el surfactante es alcohol secundario etoxilado y el electrolito comprende una sulfona como disolvente orgánico.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para producir la celda de litio-azufre reivindicada, dicho método que comprende:

60 incorporar un electrolito que comprende al menos una sal de litio, al menos un disolvente orgánico y un surfactante en un ensamble de celda que comprende un ánodo que comprende litio metálico o aleación de litio metálico, un cátodo que comprende una mezcla de material electroactivo de azufre y material electroconductor sólido, y separador poroso en donde el surfactante es alcohol secundario etoxilado y el electrolito comprende una sulfona como disolvente orgánico.

65 Ventajosamente, se ha encontrado que el electrolito de acuerdo con la presente invención aumenta la capacidad de carga y descarga de una celda de litio azufre. Se cree que el surfactante en el electrolito de acuerdo con la presente

invención proporciona un aumento de la humectabilidad tanto del separador como del cátodo. Esto resulta en un aumento en la capacidad de la celda, y régimen y propiedades del ciclo mejores, como la vida útil del ciclo, de la celda.

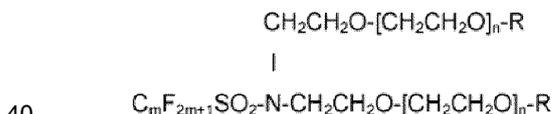
5 Aunque los separadores con un recubrimiento de surfactante están disponibles comercialmente, se ha encontrado que el uso del electrolito de la presente invención proporciona una mejor vida útil del ciclo y además permite, no sólo el uso de una amplia gama de separadores, sino que permite el uso de surfactantes adecuados en sus condiciones óptimas.

10 Se ha encontrado además que, cuando el surfactante está presente en el electrolito, el electrolito ventajosamente penetra en el cátodo más fácilmente, lo que humedece el cátodo más eficazmente. A medida que el electrolito penetra en el cátodo, cualquier aire atrapado en la mezcla de material de azufre electroactivo y material electroconductor sólido se desplaza. En ausencia del surfactante, la penetración en el cátodo puede ser menos efectiva y, como resultado, pueden quedar bolsas de aire en la estructura del cátodo. La adición de surfactante al electrolito además es ventajosa porque evita o reduce la fuga del electrolito, por ejemplo, durante la construcción de una celda de litio-azufre, debido a dicha penetración mejorada y a la humectación del cátodo.

15 Como se discutió anteriormente, de acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrolito para una celda electroquímica de litio-azufre que comprende al menos una sal de litio y al menos un disolvente orgánico; y un surfactante, en donde la concentración del surfactante en el electrolito es 0.5 - 3 % en peso en donde el surfactante es alcohol secundario etoxilado y el electrolito comprende una sulfona como disolvente orgánico.

20 Preferentemente, la concentración de surfactante en el electrolito es 0,75-2,25 % en peso, con mayor preferencia, 1,25-1,75 % en peso, por ejemplo 1,5 % en peso.

25 El surfactante es un surfactante no iónico. El surfactante es un alcohol secundario etoxilado (por ejemplo, Tergitol 15-S-5, -7 y -9). Otros ejemplos de surfactantes incluyen alcoholes de cadena larga (tales como alcoholes grasos, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol cetosteárico y alcohol oléico); alcoholes etoxilados; éteres alquílicos de polioxietilenglicol (Brij), por ejemplo, éter monododecílico de octaetilenglicol y éter monododecílico de pentaetilenglicol; éteres alquílicos de polioxipropilenglicol; éteres alquílicos de glucósidos, por ejemplo decil glucósido, lauril glucósido y octil glucósido; octilfenol éteres de polioxietilenglicol, por ejemplo Triton X-100; alquilfenol éteres de polioxietilenglicol, por ejemplo nonoxinol-9; alquil ésteres de glicerol, por ejemplo, laurato de glicerilo; sorbitán alquil ésteres de polioxietilenglicol, sorbitán alquil ésteres, cocamida MEA, cocamida DEA, óxido de dodecildimetilamina, copolímeros de bloque de polietilenglicol y polipropilenglicol (poloxámeros) y polietoxiproestenoamina (POEA). Preferentemente, el surfactante no incluye flúor. Preferentemente, el surfactante no es un surfactante a base de flúor representado por una fórmula:



40 en donde R es un hidrógeno, un grupo acetilo, un grupo metilo, o un grupo benzoilo; y m y n son números enteros de 2 a 20.

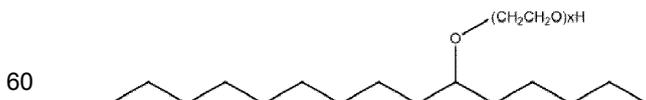
45 Otros ejemplos de surfactantes son dodecil éteres de tetraetilenglicol, glicoles de silicona, imidazolinas, monopalmitatos de polioxietilensorbitán y nonilfenil éteres de polioxietileno y mezclas de estos. Otros surfactantes pueden incluir un alcohol etoxilado, un alquil éter de polietilenglicol (por ejemplo, dodecil éter de polietilenglicol) o un alquil éter de polioxietileno (por ejemplo, oleil éter de polioxietileno o lauril éter de polioxietileno).

50 En una modalidad preferida, el alcohol secundario etoxilado puede tener la fórmula general:



55 donde x es un número entero de 5 a 9, por ejemplo, 5, 7 o 9.

En una modalidad, el surfactante tiene la fórmula:



65 donde x es un número entero de 5 a 9, por ejemplo, 5, 7 o 9, preferentemente 5. Los ejemplos adecuados de tales surfactantes incluyen los vendidos con la marca registrada Tergitol 15-S, por ejemplo, Tergitol 15-S-5, Tergitol 15-S-7 y Tergitol 15-S-9.

5 Sin desear quedar ligado a ninguna teoría, los alcoholes etoxilados (por ejemplo, los alcoholes secundarios etoxilados descritos anteriormente) pueden usarse para mejorar la capacidad de descarga y/o la eficiencia del ciclo de operación de una celda de litio-azufre. Se ha encontrado que los electrolitos que contienen tales surfactantes son capaces de humedecer más efectivamente separadores formados, por ejemplo, de polipropileno y/o polietileno. Esto a su vez puede mejorar el rendimiento electroquímico de la celda. En algunas modalidades, el efecto es particularmente pronunciado cuando el electrolito comprende un disolvente de sulfona, por ejemplo, sulfolano. El sulfolano es típicamente viscoso y puede no humedecer de manera efectiva los separadores de la celda. Sin embargo, cuando se dispersa un alcohol etoxilado en un disolvente de sulfona (por ejemplo, sulfolano), la capacidad de humectación del disolvente puede mejorarse significativamente.

10 Las sales de litio adecuadas incluyen al menos una de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), hexafluoroarsenato de litio (LiAsF_6), perclorato de litio (LiClO_4), trifluorometanosulfonimida de litio ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), borofluoruro de litio, trifluorometanosulfonato de litio ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$), y bis(oxalato)borato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$). Preferentemente la sal de litio es trimetilmetanosulfonato de litio.

15 Preferentemente el disolvente 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. Otros disolventes orgánicos adecuados para usar en el electrolito son tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, etilmetilcarbonato, metilpropilcarbonato, metilpropilpropionato, etilpropilpropionato, acetato de metilo, dimetoxietano, 1,3-dioxolano, diglima (2-metoxietil éter), tetraglima, carbonato de etilo, carbonato de propileno, γ -butirolactona, dioxolano, hexametil fosfoamida, piridina, dimetil sulfóxido, fosfato de tributilo, fosfato de trimetilo, N, N, N, N-tetraetil sulfamida, y sus mezclas.

20 El solvente orgánico usado en el electrolito debe ser capaz de disolver las especies de polisulfuro, por ejemplo, de fórmula, 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.

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

30 La concentración de sal de litio en el electrolito es preferentemente de 0,1 a 5 M, con mayor preferencia 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 %, con mayor preferencia al menos 90 %, por ejemplo, 95 a 99 % de la de saturación.

35 Como se discutió anteriormente, de acuerdo con otro aspecto de la invención se proporciona una celda electroquímica de litio-azufre que comprende: un ánodo que comprende litio metálico o aleación de litio metálico; un cátodo que comprende una mezcla de material electroactivo de azufre y material electroconductor sólido; un separador poroso; y un electrolito que comprende al menos una sal de litio, al menos un disolvente orgánico y un surfactante en donde el surfactante es un alcohol secundario etoxilado y el electrolito comprende una sulfona como disolvente orgánico.

40 La celda electroquímica de la presente invención puede ser cualquier celda adecuada de litio-azufre. La celda incluye un ánodo, un cátodo, un electrolito y un separador poroso, que ventajosamente puede colocarse entre el ánodo y el cátodo. El ánodo se forma de litio metálico o de una aleación de litio metálico. Preferentemente el ánodo es un electrodo de lámina de metal, tal como un electrodo de lámina de litio. La lámina de litio se forma de litio metálico o de una aleación de litio metálico.

45 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.

50 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.

55 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.

60 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.

65 Alternativamente, a continuación de la formación del cátodo, el electrolito puede revestirse sobre el cátodo. El separador puede colocarse después sobre el cátodo revestido y colocarse el ánodo sobre el separador.

Como se discutió anteriormente, la celda comprende un electrolito. El electrolito está presente o se dispone entre los electrodos, lo que permite que la carga se transfiera entre el ánodo y el cátodo. Preferentemente, el electrolito humedece los poros del cátodo, así como también los poros del separador.

5 El electrolito comprende al menos una sal de litio, al menos un disolvente orgánico y un surfactante. Las sales de litio adecuadas incluyen al menos una de hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), hexafluoroarsenato de litio (LiAsF₆), perclorato de litio (LiClO₄), trifluorometanosulfonimida de litio (LiN(CF₃SO₂)₂), borofluoruro de litio, trifluorometanosulfonato de litio (CF₃SO₃Li), y bis(oxalato)borato de litio (LiB(C₂O₄)₂). Preferentemente la sal de litio es trimetilmetanosulfonato de litio.

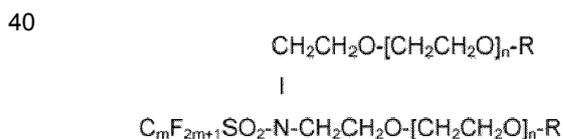
10 Preferentemente el disolvente orgánico es una sulfona o una mezcla de sulfonas. Los ejemplos de sulfonas son la dimetilsulfona y el sulfolano. El sulfolano puede emplearse como el único solvente o en combinación, por ejemplo, con otras sulfonas. Otros disolventes orgánicos adecuados para usar en el electrolito son tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, etilmetilcarbonato, metilpropilcarbonato, metilpropilpropionato, etilpropilpropionato, acetato de metilo, dimetoxietano, 1,3-dioxolano, diglima (2-metoxietil éter), tetraglima, carbonato de etilo, carbonato de propileno, γ-butirolactona, dioxolano, hexametil fosfoamida, piridina, dimetil sulfóxido, fosfato de tributilo, fosfato de trimetilo, N,N,N,N-tetraetil sulfamida, y sulfona y sus mezclas.

El disolvente orgánico usado en el electrolito debe ser capaz de disolver las especies de polisulfuro, por ejemplo, de fórmula, Sn₂-, donde n = 2 a 12, que se forman cuando el material electroactivo de azufre se reduce durante la descarga de la celda.

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

25 La concentración de sal de litio en el electrolito es preferentemente de 0,1 a 5 M, con mayor preferencia 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 %, con mayor preferencia al menos 90 %, por ejemplo, 95 a 99 % de la de saturación.

El surfactante es un surfactante no iónico. El surfactante es un alcohol secundario etoxilado (por ejemplo, Tergitol 15-S-5, -7 y -9). Otros surfactantes adecuados incluyen alcoholes de cadena larga (tales como alcoholes grasos, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol cetoestearílico y alcohol oleico); alcoholes etoxilados; éteres alquílicos de polioxietilenglicol (Brij), por ejemplo, éter monododecílico de octaetilenglicol y éter monododecílico de pentaetilenglicol; éteres alquílicos de polioxipropilenglicol; éteres alquílicos de glucósidos, por ejemplo decil glucósido, lauril glucósido y octil glucósido; octilfenol éteres de polioxietilenglicol, por ejemplo Triton X-100; alquilfenol éteres de polioxietilenglicol, por ejemplo noninol-9; alquil ésteres de glicerol, por ejemplo, laurato de glicerilo; sorbitán alquil ésteres de polioxietilenglicol, sorbitán alquil ésteres, cocamida MEA, cocamida DEA, óxido de dodecildimetilamina, copolímeros de bloque de polietilenglicol y polipropilenglicol (poloxámeros) y polietoxiproestenoamina (POEA). Preferentemente, el surfactante no incluye flúor. Preferentemente, el surfactante no es un surfactante a base de flúor representado por una fórmula:



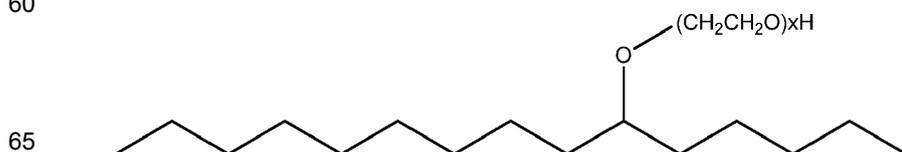
En donde R es un hidrógeno, un grupo acetilo, un grupo metilo, o un grupo benzoilo; y m y n son números enteros de 2 a 20.

50 Otros ejemplos de surfactantes son dodecil éteres de tetraetilenglicol, glicoles de silicona, imidazolin, monopalmitatos de polioxietilensorbitán y nonilfenil éteres de polioxietileno y mezclas de estos. Otros surfactantes pueden incluir un alcohol etoxilado, un alquil éter de polietilenglicol (por ejemplo, dodecil éter de polietilenglicol) o un alquil éter de polioxietileno (por ejemplo, oleil éter de polioxietileno o lauril éter de polioxietileno).

55 En una modalidad preferida, el alcohol secundario etoxilado puede tener la fórmula general:



En una modalidad, el surfactante tiene la fórmula:



- 5 donde x es un número entero de 5 a 9, por ejemplo, 5, 7 o 9, preferentemente 5. Los ejemplos adecuados de tales surfactantes incluyen los vendidos con la marca registrada Tergitol 15-S, por ejemplo, Tergitol 15-S-5, Tergitol 15-S-7 y Tergitol 15-S-9.
- 10 Sin desear quedar ligado a ninguna teoría, los alcoholes etoxilados (por ejemplo, los alcoholes secundarios etoxilados descritos anteriormente) pueden usarse para mejorar la capacidad de descarga y/o la eficiencia del ciclo de operación de una celda de litio-azufre. Se ha encontrado que los electrolitos que contienen tales surfactantes son capaces de humedecer más efectivamente separadores formados, por ejemplo, de polipropileno y/o polietileno. Esto a su vez puede mejorar el rendimiento electroquímico de la celda. En algunas modalidades, el efecto es particularmente pronunciado cuando el electrolito comprende un disolvente de sulfona, por ejemplo, sulfolano. El sulfolano es típicamente viscoso y puede no humedecer de manera efectiva los separadores de la celda. Sin embargo, cuando se dispersa un alcohol etoxilado en un disolvente de sulfona (por ejemplo, sulfolano), la capacidad de humectación del disolvente puede mejorarse significativamente.
- 15 Preferentemente, la concentración de surfactante en el electrolito es 0,5-3 % en peso, con mayor preferencia 1,25-2,25 % en peso, por ejemplo 1,75 % en peso. En una modalidad, la concentración de surfactante en el electrolito es 0,75 % en peso.
- 20 Preferentemente, el surfactante está presente en una cantidad de 3-35 % en peso en relación con el peso del separador, con mayor preferencia 5-20 %, por ejemplo 10-15 %.
- 25 En una modalidad, el electrolito comprende al menos una sal de litio y al menos un disolvente orgánico; y un surfactante, en donde la concentración del surfactante en el electrolito es 0,5 - 3 % en peso.
- 30 El separador puede ser cualquier sustrato poroso adecuado que permita que los iones se muevan entre los electrodos de la celda. El separador debe colocarse entre los electrodos para evitar el contacto directo entre los electrodos. La porosidad del sustrato debe ser de al menos 30 %, preferentemente al menos de 50 %, por ejemplo, por encima de 60 %. Preferentemente, la porosidad del separador es 40-60 %, con mayor preferencia 45-55 %, por ejemplo 50 %. 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.
- 35 Preferentemente, el separador se selecciona entre polipropileno no tejido y polietileno.
- 40 Preferentemente, la permeabilidad del separador es inferior a 300 Gurley, con mayor preferencia, inferior a 250 Gurley, por ejemplo 200 Gurley.
- 45 El separador está, preferentemente, desprovisto de un revestimiento que contenga surfactante. Por ejemplo, el separador puede estar desprovisto de un revestimiento que contenga al menos un surfactante seleccionado de alcoholes secundarios etoxilados, dodecil éteres de tetraetilenglicol, glicoles de silicona, imidazolininas, monopalmitatos de polioxietilensorbitán y nonilfenil éteres de polioxietileno y mezclas de estos.
- 50 Como se discutió anteriormente, de acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una celda de litio-azufre como se define en la presente descripción, dicho método que comprende: incorporar un electrolito que comprende al menos una sal de litio, al menos un disolvente orgánico, y un surfactante en un ensamble de celda que comprende un ánodo que comprende litio metálico o aleación de litio metálico, un cátodo que comprende una mezcla de material electroactivo de azufre y material electroconductor sólido, y un separador poroso en donde el surfactante es alcohol secundario etoxilado y el electrolito comprende una sulfona como disolvente orgánico.
- 55 En una modalidad preferida de la invención, el electrolito se incorpora en el ensamble de la celda mediante revestimiento del electrolito sobre el cátodo, al colocar el separador sobre el cátodo revestido y al colocar el ánodo sobre el separador. El revestimiento puede llevarse a cabo de cualquier manera adecuada, por ejemplo, mediante atomización, extrusión, goteo y/o extensión del electrolito sobre el material de azufre activo.
- 60 Alternativamente, puede producirse un ensamble de celda que comprende un ánodo que comprende litio metálico o aleación de litio metálico, un cátodo que comprende una mezcla de material de azufre electroactivo y material electroconductor sólido, y un separador poroso, y un electrolito que comprende al menos una sal de litio, al menos un disolvente orgánico y un surfactante que se introduce posteriormente en el ensamble de la celda.
- 65 Después que el electrolito se incorpora en el ensamble de la celda, la celda puede sellarse, por ejemplo, en una carcasa. El recinto puede ser impermeable al agua y/o hermético. Los recintos adecuados incluyen bolsas.
- Preferentemente el ánodo es un electrodo de lámina de metal, tal como un electrodo de lámina de 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.

5 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.

10 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.

15 El electrolito comprende al menos una sal de litio, al menos un disolvente orgánico y un surfactante. Las sales de litio adecuadas incluyen al menos uno de hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), hexafluoroarsenato de litio (LiAsF₆), perclorato de litio (LiClO₄), trifluorometanosulfonimida de litio (LiN(CF₃SO₂)₂), borofluoruro de litio, trifluorometanosulfonato de litio (CF₃SO₃Li), y bis(oxalato)borato de litio (LiB(C₂O₄)₂). Preferentemente la sal de litio es trimetilmetanosulfonato de litio.

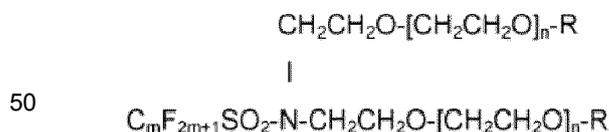
20 Preferentemente el disolvente orgánico es una sulfona o una mezcla de sulfonas. Los ejemplos de sulfonas son la dimetilsulfona y el sulfolano. El sulfolano puede emplearse como el único solvente o en combinación, por ejemplo, con otras sulfonas. Otros disolventes orgánicos adecuados para usar en el electrolito son tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, etilmetilcarbonato, metilpropilcarbonato, metilpropilpropionato, etilpropilpropionato, acetato de metilo, dimetoxietano, 1,3-dioxolano, diglima (2-metoxietil éter), tetraglima, carbonato de etilo, carbonato de propileno, γ-butirolactona, dioxolano, hexametil fosfoamida, piridina, dimetil sulfóxido, fosfato de tributilo, fosfato de trimetilo, N,N,N,N-tetraetil sulfamida, y sulfona y sus mezclas.

25 El solvente orgánico usado en el electrolito debe ser capaz de disolver las especies de polisulfuro, por ejemplo, de fórmula, S_n²⁻, donde n = 2 a 12, que se forman cuando el material electroactivo de azufre se reduce durante la descarga de la celda.

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

La concentración de sal de litio en el electrolito es preferentemente de 0,1 a 5 M, con mayor preferencia 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 %, con mayor preferencia al menos 90 %, por ejemplo, 95 a 99 % de la de saturación.

35 El surfactante es un surfactante no iónico. El surfactante es un alcohol secundario etoxilado (por ejemplo, Tergitol 15-S-5, -7 y -9). Otros surfactantes adecuados incluyen alcoholes de cadena larga (tales como alcoholes grasos, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol cetoestearílico y alcohol oleico); alcoholes etoxilados; éteres alquílicos de polioxietilenglicol (Brij), por ejemplo, éter monododecílico de octaetilenglicol y éter monododecílico de pentaetilenglicol; éteres alquílicos de polioxipropilenglicol; éteres alquílicos de glucósidos, por ejemplo decil glucósido, lauril glucósido y octil glucósido; octilfenol éteres de polioxietilenglicol, por ejemplo Triton X-100; alquilfenol éteres de polioxietilenglicol, por ejemplo noninol-9; alquil ésteres de glicerol, por ejemplo, laurato de glicerilo; sorbitán alquil ésteres de polioxietilenglicol, sorbitán alquil ésteres, cocamida MEA, cocamida DEA, óxido de dodecildimetilamina, copolímeros de bloque de polietilenglicol y polipropilenglicol (poloxámeros) y polietoxiproestenoamina (POEA). Preferentemente, el surfactante no incluye flúor. Preferentemente, el surfactante no es un surfactante a base de flúor representado por una fórmula:



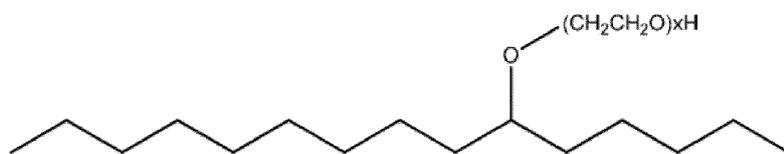
55 En donde R es un hidrógeno, un grupo acetilo, un grupo metilo, o un grupo benzoilo; y m y n son números enteros de 2 a 20.

60 Otros ejemplos de surfactantes son dodecil éteres de tetraetilenglicol, glicoles de silicona, imidazolin, monopalmitatos de polioxietilensorbitán y nonilfenil éteres de polioxietileno y mezclas de estos. Otros surfactantes pueden incluir un alcohol etoxilado, un alquil éter de polietilenglicol (por ejemplo, dodecil éter de polietilenglicol) o un alquil éter de polioxietileno (por ejemplo, oleil éter de polioxietileno o lauril éter de polioxietileno).

En una modalidad preferida, el alcohol secundario etoxilado puede tener la fórmula general: C₁₂₋₁₄H₂₅₋₂₉[CH₂CH₂O]_xH, donde x es un número entero de 5 a 9, por ejemplo, 5, 7 o 9.

65 En una modalidad, el surfactante tiene la fórmula:

5



10

donde x es un número entero de 5 a 9, por ejemplo, 5, 7 o 9, preferentemente 5. Los ejemplos adecuados de tales surfactantes incluyen los vendidos con la marca registrada Tergitol 15-S, por ejemplo, Tergitol 15-S-5 ($x = 5$), Tergitol 15-S-7 ($x = 7$) y Tergitol 15-S-9 ($x = 9$).

15

Sin desear quedar ligado a ninguna teoría, los alcoholes etoxilados (por ejemplo, los alcoholes secundarios etoxilados descritos anteriormente) pueden usarse para mejorar la capacidad de descarga y/o la eficiencia del ciclo de operación de una celda de litio-azufre. Se ha encontrado que los electrolitos que contienen tales surfactantes son capaces de humedecer más efectivamente separadores formados, por ejemplo, de polipropileno y/o polietileno. Esto a su vez puede mejorar el rendimiento electroquímico de la celda. En algunas modalidades, el efecto es particularmente pronunciado cuando el electrolito comprende un disolvente de sulfona, por ejemplo, sulfolano. El sulfolano es típicamente viscoso y puede no humedecer de manera efectiva los separadores de la celda. Sin embargo, cuando se dispersa un alcohol etoxilado en un disolvente de sulfona (por ejemplo, sulfolano), la capacidad de humectación del disolvente puede mejorarse significativamente.

20

25

Preferentemente, la concentración de surfactante en el electrolito es 0,75-3 % en peso, con mayor preferencia 1,25-2,25 % en peso, por ejemplo 1,75 % en peso.

Preferentemente, el surfactante está presente en una cantidad de 3-35 % en peso en relación con el peso del separador, con mayor preferencia 5-20 %, por ejemplo 10-15 %.

30

En una modalidad, el electrolito comprende al menos una sal de litio y al menos un disolvente orgánico; y un surfactante, en donde la concentración del surfactante en el electrolito es 0,5 - 3 % en peso.

35

El separador puede ser cualquier sustrato poroso adecuado que permita que los iones se muevan entre los electrodos de la celda. El separador debe colocarse entre los electrodos para evitar el contacto directo entre los electrodos. La porosidad del sustrato debe ser de al menos 30 %, preferentemente al menos de 50 %, por ejemplo, por encima de 60 %. Preferentemente, la porosidad del separador es 40-60 %, con mayor preferencia 45-55 %, por ejemplo 50 %. 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 separador se selecciona entre polipropileno no tejido y polietileno.

45

Preferentemente, la permeabilidad del separador es inferior a 300 Gurley, con mayor preferencia, inferior a 250 Gurley, por ejemplo 200 Gurley.

50

El separador está, preferentemente, desprovisto de un revestimiento que contenga surfactante. Por ejemplo, el separador puede estar desprovisto de un revestimiento que contenga al menos un surfactante seleccionado de alcoholes secundarios etoxilados, dodecil éteres de tetraetilenglicol, glicoles de silicona, imidazolin, monopalmitatos de polioxietilensorbitán y nonilfenil éteres de polioxietileno y mezclas de estos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

55

En este Ejemplo, se midió la capacidad de carga y descarga de dos celdas de litio-azufre a lo largo de varios ciclos. Las celdas se ensamblaron mediante el uso de un ánodo de litio y un electrodo positivo que comprende 70 % de azufre, 10 % de negro de carbono y 20 % de óxido de polietileno (PEO). Cada celda contenía, además, respectivamente:

60

(i) un separador Celgard 3501 (revestido con surfactante) y un electrolito que consiste en trifluorometanosulfonato de litio 1M (triflato) en sulfolano (que no comprende surfactante añadido).

(ii) un separador Toray V20CFD (no revestido con surfactante) y el electrolito de (i) anterior que comprende surfactante añadido. El surfactante añadido fue una imidazolina y polietilenglicol.

65

Como puede verse en la Figura 1, el régimen de disminución de las capacidades de carga y de descarga de la celda (i) fue mayor que la de la celda (ii). Esta última contenía un electrolito que comprendía surfactante añadido.

Ejemplo 2

5 En este Ejemplo, las capacidades de descarga de varias celdas de litio-azufre de acuerdo con la presente invención se midieron a lo largo de varios ciclos. Las celdas incluyeron, respectivamente:

(i) un separador Celgard 2500 (no revestido con surfactante) y un electrolito de triflato de litio 1M en sulfolano a lo que se añade Tergitol 15-S-5 como surfactante.

10 (ii) un separador Toray V20CFD (no revestido con surfactante) y un electrolito de triflato de litio 1M en sulfolano a lo que se añade Tergitol 15-S-5 como surfactante.

15 (iii) un separador Celgard EM2000 (no revestido con surfactante) y un electrolito de triflato de litio 1M en sulfolano a lo que se añade Tergitol 15-S-5 como surfactante.

20 Se midió, además, a lo largo de varios ciclos, la capacidad de descarga de la celda que comprende un separador Celgard 3501 (revestido con surfactante) y un electrolito de triflato de litio 1M en sulfolano (que no comprende surfactante). La concentración del surfactante en cada uno de los electrolitos en cada una de las celdas fue de aproximadamente 2% en peso.

Los resultados se muestran en la Figura 2. Como puede verse en la Figura 2, el régimen de disminución en la capacidad de descarga es menor para las celdas (i) a (iii) en comparación con la de la celda que comprende el separador Celgard 3501.

25 Ejemplo 3

En este Ejemplo, varias celdas de litio-azufre con concentraciones variables de surfactante (Tergitol 15-S-5) en un electrolito de triflato de litio 1M en sulfolano se sometieron a ciclo de operación inicial (ciclo en condiciones estándar hasta que su capacidad se desarrolló a su valor máximo) aproximadamente 24 horas desde el ensamble. A continuación del ciclo de operación inicial, se midió la primera capacidad de descarga. Se midió, además, a continuación del ciclo de operación inicial, la primera capacidad de descarga de una celda de referencia, que comprende un separador Celgard 3501 (con revestimiento de surfactante) y un electrolito de triflato de litio 1M en sulfolano.

35 Como puede verse a partir de la Tabla 1, a concentraciones de surfactante por debajo de 0,5 % en peso, la resistencia a continuación del ciclo de operación inicial es demasiado alta y la capacidad de descarga es muy baja.

Tabla 1

Número de celda	Concentración de surfactante en el electrolito	Datos del ciclo de operación inicial (~24 horas desde el ensamble)		1ra Capacidad de descarga (mAh/g)
		Rp (Ω)	Cp(μF)	
1	2,23 %	0,659	136	1175
2	1,75 %	0,610	132	1146
3	1,25 %	0,652	114	1186
4	0,75 %	0,731	93	1251
5	0,25 %	4,488	3.8	161
6	0,50 %	0,754	51	1168
Celda de Ref.	n/a	0,456	122	1165

Ejemplo 4

60 En este Ejemplo, las capacidades de descarga de varias celdas de litio-azufre de acuerdo con la presente invención se midieron a lo largo de varios ciclos. Las celdas incluyeron, respectivamente:

(i) un separador Toray V20CFD (no revestido con surfactante) y un electrolito de triflato de litio 1M en sulfolano a lo que se añade Tergitol 15-S-5 como surfactante.

65

(ii) un separador Toray V20CFD (no revestido con surfactante) y un electrolito de triflato de litio 1M en sulfolano a lo que se añade 4-n-p-p glicol (4-Nonilfenil-polietilenglicol) como surfactante.

5 La concentración del surfactante en cada uno de los electrolitos en cada una de las celdas fue de aproximadamente 2% en peso.

La capacidad de descarga es más alta con la celda (i) anterior.

10 Ejemplo 5

En este Ejemplo, se midieron las capacidades de descarga de varias celdas de litio-azufre a lo largo de varios ciclos. Las celdas incluyeron, respectivamente:

15 (i) un separador Celgard 2500 (revestido con surfactante) y un electrolito de triflato de litio 1M en sulfolano.

(ii) un separador Toray V20CFD (no revestido con surfactante) y un electrolito de triflato de litio 1M en sulfolano a lo que se añade Tergitol 15-S-5 como surfactante. La concentración de surfactante en el electrolito fue 2,23 % en peso.

20 (iii) un separador Toray V20CFD (no revestido con surfactante) y un electrolito de triflato de litio 1M en sulfolano a lo que se añade Brij30 (2-dodecoxietanol) como surfactante. La concentración de surfactante en el electrolito fue 2,23 % en peso.

25 (iv) un separador Toray V20CFD (no revestido con surfactante) y un electrolito de triflato de litio 1M en sulfolano a lo que se añade Tween40 (monopalmitato de oloxietylensorbitán) como surfactante. La concentración de surfactante en el electrolito fue 2,23 % en peso.

Los resultados se muestran en la Figura 3. Como puede verse en la Figura 3, el régimen de disminución en la capacidad de descarga es menor para las celdas que incluyen un alcohol etoxilado como surfactante (ii) y (iii).

30 Ejemplo 6

En este Ejemplo, se midieron las capacidades de descarga de varias celdas de litio-azufre a lo largo de varios ciclos. Las celdas incluyeron, respectivamente:

35 (i) un electrolito que comprende triflato de litio 1M en sulfolano

(ii) un electrolito que comprende triflato de litio 1M en sulfolano al que se añadió Tergitol 15-S-5 como surfactante. La concentración de surfactante en el electrolito fue 1,5 % en peso.

40 (iii) un electrolito que comprende triflato de litio 1M en metilglutaronitrilo (MGN) al que se añadió Tergitol 15-S-5 como surfactante. La concentración de surfactante en el electrolito fue 1,5 % en peso.

45 La celda (i) anterior no cicló. Las celdas (ii) y (iii) se ciclaron. Sin embargo, como puede verse en la Figura 4, las características de descarga de la celda (ii) son superiores a las características de descarga de la celda (iii). Se cree que esto se debe a un efecto sinérgico entre el surfactante de alcohol etoxilado y el sulfolano.

Reivindicaciones

1. Un electrolito para una celda de litio azufre que comprende al menos una sal de litio y al menos un disolvente orgánico; y un surfactante, en donde la concentración de surfactante en el electrolito es de 0,5 - 3 % en peso; y caracterizado porque el surfactante es alcohol secundario etoxilado y el electrolito comprende una sulfona como disolvente orgánico.
2. El electrolito como se reivindicó en la reivindicación 1, en donde el disolvente orgánico comprende además tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, etilmetilcarbonato, metilpropilcarbonato, metilpropilpropionato, etilpropilpropionato, acetato de metilo, dimetoxietano, 1,3-dioxolano, diglima (éter 2-metoxietílico), tetraglima, carbonato de etilo, carbonato de propileno, γ -butirolactona, dioxolano, hexametil fosforoamida, piridina, dimetil sulfóxido, tributilfosfato, trimetilfosfato, N, N, N, N-tetraetil sulfamida, sulfona y mezclas de estos.
3. El electrolito como se reivindicó en la reivindicación 1, en donde el surfactante comprende además dodecil éteres de tetraetilenglicol, glicoles de silicona, imidazolinas, monopalmitatos de polioxietilensorbitán y nonilfenil éteres de polioxietileno y mezclas de estos.
4. El electrolito como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde al menos una sal de litio se selecciona de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), hexafluoroarsenato de litio (LiAsF_6), perclorato de litio (LiClO_4), trifluorometanosulfonimida de litio ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), borofluoruro de litio, trifluorometanosulfonato de litio ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$), y bis(oxalato)borato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$).
5. El electrolito como se reivindicó en cualquier reivindicación anterior, en donde la concentración de surfactante en el electrolito es de 0,75 - 3,0 % en peso.
6. Una celda de litio-azufre que comprende:
un ánodo que comprende litio metálico o aleación de litio metálico;
un cátodo que comprende una mezcla de material de azufre electroactivo y material electroconductor sólido;
un separador poroso; y
un electrolito como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende al menos una sal de litio, al menos un disolvente orgánico y un surfactante;
en donde el surfactante es un alcohol secundario etoxilado y el electrolito comprende una sulfona como disolvente orgánico.
7. Una celda como se reivindicó en la reivindicación 6, en donde el separador comprende una malla formada de un material polimérico.
8. Una celda como se reivindicó en la reivindicación 7, en donde el material polimérico se selecciona de polipropileno, nailon y polietileno o combinaciones de estos.
9. Una celda como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde la porosidad del separador es 40-60 %.
10. Una celda como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde la permeabilidad del separador es inferior a 300 Gurley.
11. Una celda como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde el surfactante está presente en una cantidad de 3-35 % en peso en relación con peso del separador.
12. Una celda como se reivindicó en la reivindicación 11, en donde el surfactante tiene la fórmula general:
$$\text{C}_{12-14}\text{H}_{25-29}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{H},$$

en donde x es un número entero de 5 a 9.
13. Una celda como se reivindicó en la reivindicación 12, en donde la sulfona es sulfolano.
14. Un método para producir una celda de litio-azufre como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, dicho método comprende:
incorporar un electrolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende al menos una sal de litio, al menos un disolvente orgánico y un surfactante en un ensamble de celda que comprende un ánodo que comprende litio metálico o aleación de litio metálico, un cátodo que comprende una mezcla de material electroactivo de azufre y material electroconductor sólido, y un separador poroso;

en donde el surfactante es un alcohol secundario etoxilado y el electrolito comprende una sulfona como disolvente orgánico.

- 5 15. El método como se reivindicó en la reivindicación 14, que comprende revestir el electrolito sobre el cátodo, colocar el separador sobre el cátodo revestido y colocar el ánodo sobre el separador.

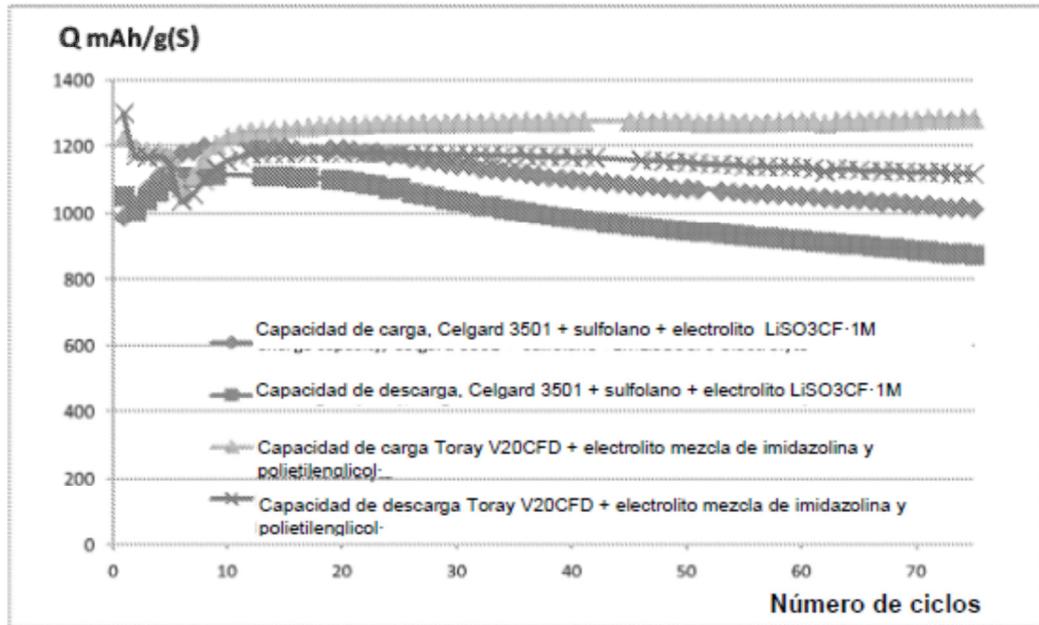


Figura 1 Capacidades de carga y descarga de dos celdas de litio-azufre a lo largo de varios ciclos

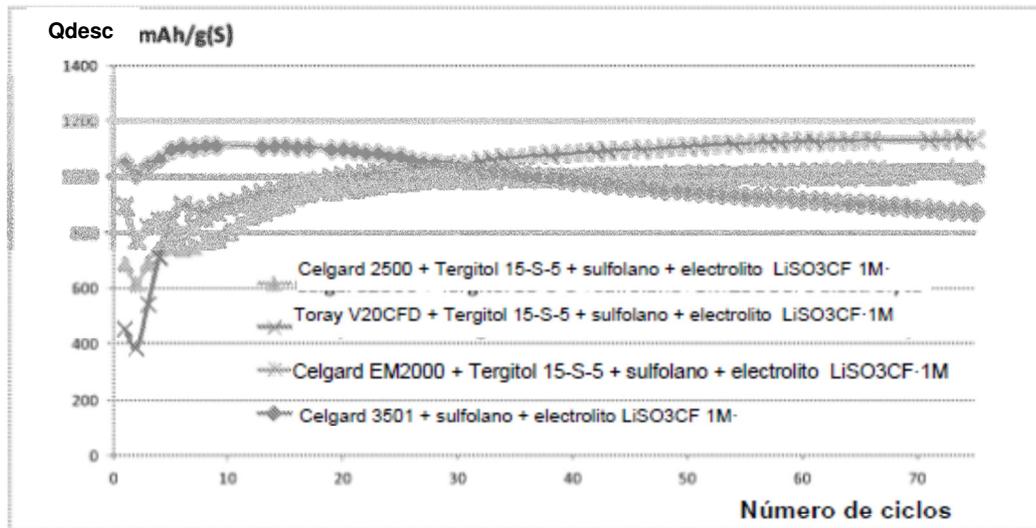


Figura 2 Capacidades de descarga de celdas de litio-azufre a lo largo de varios ciclos

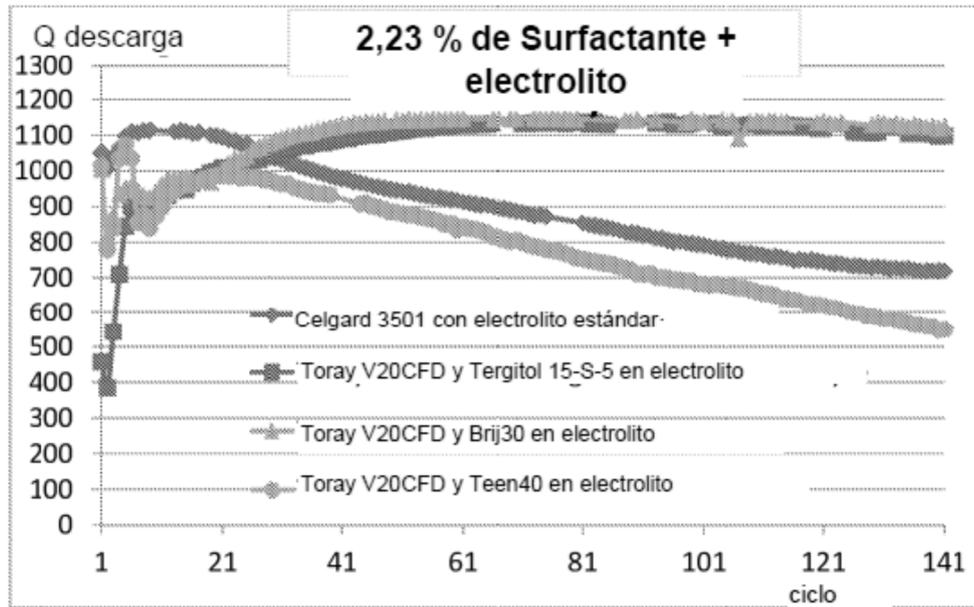


Figura 3

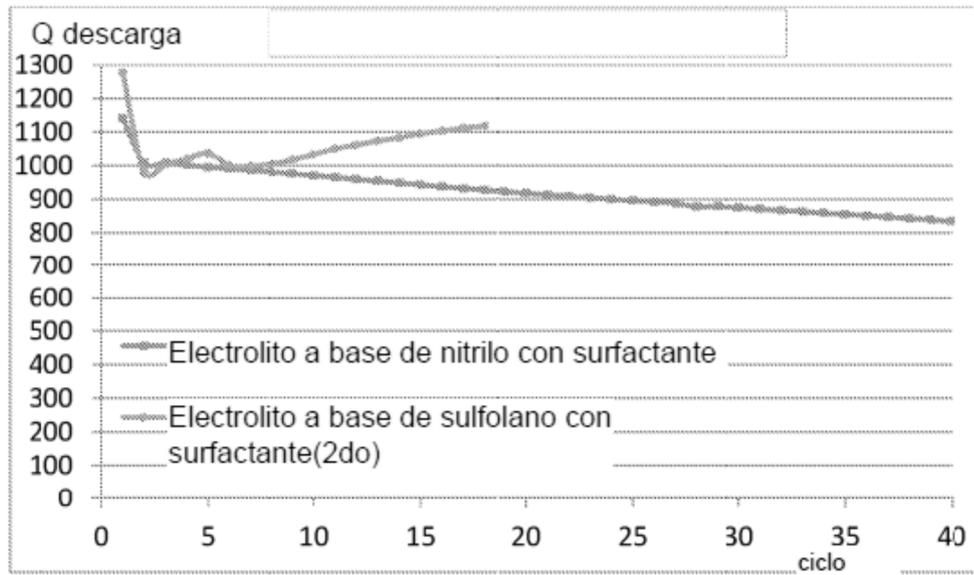


Figura 4