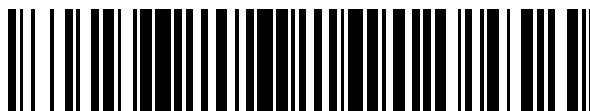


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 021**

51 Int. Cl.:

H01M 4/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2006 PCT/GB2006/000103**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2006 WO06077380**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2006 E 06700612 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 1839353**

54 Título: **Mejoras relacionadas con composiciones electrolíticas para baterías que utilizan azufre o compuestos de azufre**

30 Prioridad:

18.01.2005 GB 0501001
15.02.2005 US 652769 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.07.2018

73 Titular/es:

OXIS ENERGY LIMITED (100.0%)
Culham Innovation Centre D5 Culham Science
Centre
Abingdon, Oxfordshire OX14 4RX, GB

72 Inventor/es:

KOLOSNITSYN, VLADIMIR y
KARASEVA, ELENA

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 677 021 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

Mejoras relacionadas con composiciones electrolíticas para baterías que utilizan azufre o compuestos de azufre

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a composiciones electrolíticas para fuentes químicas de energía eléctrica que comprenden electrodos positivos (cátodos) y electrodos negativos (ánodos). En particular, la invención se refiere a celdas de batería recargables (secundarias) que comprenden un electrodo negativo (que incluye metal litio o aleación de metal de litio) que proporciona iones (ánodo), un elemento separador intermedio que contiene una solución electrolítica líquida o gel a través de la cual los iones de un material de electrodo fuente se mueven entre los electrodos de la celda durante los ciclos de carga y descarga de la celda, y un electrodo positivo (cátodo) que comprende azufre como una sustancia despolarizadora del electrodo (material activo del cátodo). La invención se refiere además a la composición de sistemas electrolíticos que comprenden disolventes apróticos no acuosos, sales de litio y aditivos modificadores y diseñados para uso en dichas baterías de litio-azufre.

Antecedentes de la invención

A lo largo de esta solicitud, se hace referencia a diversas patentes y solicitudes de patente publicadas mediante una cita de identificación.

Un material electroactivo que se ha fabricado en una estructura para uso en una batería se denomina electrodo. De un par de electrodos utilizados en una batería, en este documento también denominado fuente química de energía eléctrica, el electrodo en el lado que tiene un mayor potencial electroquímico se conoce como el electrodo positivo, o el cátodo, mientras que el electrodo en el lado que tiene un potencial electroquímico más bajo se denomina electrodo negativo, o ánodo.

Un material electroquímicamente activo usado en el cátodo o electrodo positivo se denomina en lo sucesivo material activo de cátodo. Un material electroquímicamente activo usado en el ánodo o electrodo negativo se denomina en lo sucesivo material activo de ánodo. Las composiciones multicomponentes que poseen actividad electroquímica y que comprenden un material electroquímicamente activo y un aditivo y aglutinante conductor de electrones opcional, así como otros aditivos opcionales, se denominan en lo sucesivo composiciones del electrodo. Una fuente química de energía eléctrica o batería que comprende un cátodo con el material activo del cátodo en un estado oxidado y un ánodo con el material activo del ánodo en un estado reducido se denomina como en estado cargado. Por consiguiente, una fuente química de energía eléctrica que comprende un cátodo con el material activo del cátodo en un estado reducido, y un ánodo con el material activo del ánodo en un estado oxidado, se denomina como en estado descargado.

Una sal de litio, sodio u otra sal de metal alcalino o una mezcla de tales sales disueltas en un disolvente o mezcla de disolventes para mantener la conductividad en la solución se denomina en lo sucesivo una sal de soporte.

Existe una amplia variedad de materiales electroactivos que pueden utilizarse en las capas activas del cátodo de fuentes químicas de energía eléctrica. Por ejemplo, varios de estos se describen en el documento US 5.919.587 de Mukherjee et al. Estos materiales electroactivos varían ampliamente en sus densidades específicas (g/cm^3) y en sus capacidades específicas (mAh/g) por lo que las densidades volumétricas deseadas en mg/cm^3 del material electroactivo en la capa activa del cátodo varían en consecuencia en un amplio rango. El litio y el azufre son altamente deseables como materiales electroquímicamente activos para el ánodo y el cátodo, respectivamente, de fuentes químicas de energía eléctrica porque proporcionan casi la densidad de energía más alta posible con base en el peso o volumen de cualquiera de las combinaciones conocidas de materiales activos. Para obtener densidades de alta energía, el litio puede estar presente como el metal puro, en una aleación, o en una forma intercalada, y el azufre puede estar presente como azufre elemental o como un componente en un material orgánico o inorgánico con alto contenido de azufre, preferiblemente por encima de 75 por ciento en peso de azufre. Por ejemplo, en combinación con un ánodo de litio, el azufre elemental tiene una capacidad específica de 1680 mAh/g . Esta alta capacidad específica es particularmente deseable para aplicaciones tales como dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos, donde el bajo peso de la batería es importante.

Las soluciones de sales de litio con aniones grandes en disolventes de dipolo aprótico individuales y sus mezclas se usan ampliamente como electrolitos en baterías recargables de litio y iones de litio. Los principales requisitos de estos electrolitos son:

- alta conductividad;
- capacidad de permanecer en un estado líquido o de gel (para electrolitos en gel) en una región de temperatura amplia;
- alta estabilidad contra materiales activos de electrodo;
- estabilidad química y electroquímica (amplia región de estabilidad electroquímica);
- seguridad contra incendios y explosiones;
- no toxicidad.

La alta conductividad en un amplio rango de temperatura es el principal de los requisitos mencionados anteriormente. La conductividad del electrolito está determinada por las propiedades físicas y químicas de los disolventes y las sales. Para obtener alta conductividad, se prefiere usar disolventes que tengan altas características donadoras, una alta constante dieléctrica y baja viscosidad, proporcionando así un alto grado de disociación dieléctrica para las sales de litio. Preferiblemente se usan sales de litio con aniones grandes ya que tienen una alta capacidad de disociación.

La conductividad de las soluciones salinas se determina por su concentración. Con un aumento de la concentración de sal, la conductividad al principio aumenta, luego alcanza un máximo y finalmente disminuye. La concentración de sal generalmente se elige para proporcionar la conductividad máxima del electrolito resultante [Lithium batteries: Science and Technology. Gholam-Abbas Nazri y Gianfranco Pistoia (Eds.) Publicado por Kluwer Academic, 2004. Páginas 509-573].

Las soluciones de una o varias sales de litio en disolventes individuales o sus mezclas también se usan como electrolitos en baterías de litio-azufre [documento US 6.030.720 Chu et al.]. La elección de los disolventes es la principal preocupación cuando se diseñan electrolitos para baterías de litio-azufre porque la naturaleza (las propiedades físicas y químicas) de los disolventes tiene la influencia principal en las propiedades de la batería.

Las sales de electrolito que se usan en las baterías principales de litio y de ion litio de la técnica anterior se pueden usar como sales de soporte en baterías de litio-azufre. Por regla general, las divulgaciones de patentes de la técnica anterior de las que es consciente el presente solicitante no proporcionan recomendaciones para concentraciones de sal preferibles específicas, sino que proporcionan una amplia gama de concentraciones posibles.

Se cree actualmente que la técnica anterior más cercana a la presente invención se describe en el documento US 6.613.480 de Hwang, et al. El texto de la patente divulga la información de que sales de electrolito para baterías de litio-azufre se pueden elegir a partir de una lista que contiene: hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), hexafluoroarsenato de litio (LiAsF_6), perclorato de litio (LiClO_4), sulfonilimida trifluorometano de litio ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) y trifluorosulfonato de litio ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$). La concentración de sal del electrolito debe tomarse en el intervalo de 0,5 a 2,0 M.

La alta conductividad en un amplio intervalo de temperatura (junto con la estabilidad electroquímica) es el requisito principal de las composiciones electrolíticas usadas en baterías de litio y de iones de litio con materiales activos de cátodo duro tradicionales. La elección de la composición electrolítica para las baterías de litio-azufre es mucho más difícil porque el azufre puede disolverse en los disolventes electrolíticos y reaccionar con sus componentes, lo que tiene una gran influencia en las propiedades de la batería.

El documento GB-A-2084391 divulga una celda primaria que comprende en combinación: a. un ánodo que consiste en litio, sodio o una aleación descargable de los mismos que tiene un punto de fusión por encima de 80°C ; b. un electrolito que comprende un disolvente o mezcla de disolventes de punto de fusión ebullición adecuados adaptados para disolver un polisulfuro en una concentración superior a 0,01 M y disolver una sal de electrolito para hacer una solución de al menos 0,1 M, teniendo dicho disolvente una FEM propia contra el ánodo que es lo suficientemente baja para que no evite la reacción del material del ánodo con dicho polisulfuro para formar una interfase electrolito sólida M_2S , conteniendo dicho electrolito un polisulfuro M_2S_n en el que M es un metal seleccionado entre litio y sodio, siendo la concentración del polisulfuro suficientemente alta y siendo n lo suficientemente bajo como para dar como resultado una autodescarga baja predeterminada de la celda; y c. un colector poroso de corriente catódica inerte, que puede cargarse con azufre.

El documento EP-A-1178555 divulga una batería de litio-azufre que comprende un electrodo negativo que incluye un material activo negativo seleccionado del grupo que consiste en materiales en los que se produce la intercalación de litio de manera reversible, aleación de litio y un metal de litio; un electrodo positivo que incluye un material activo positivo que comprende al menos un compuesto basado en azufre seleccionado del grupo que consiste en azufre elemental, y compuestos organosulfurados, y un material eléctricamente conductor; y un electrolito que incluye sales electrolíticas y disolventes orgánicos mixtos; en los que, los disolventes orgánicos mixtos del electrolito comprenden al menos dos grupos diferentes seleccionados de un grupo disolvente polar débil, que es capaz de disolver el azufre elemental, un grupo de disolvente polar fuerte, que es capaz de disolver polisulfuro de litio y un grupo disolvente de protección del litio, que forma una buena capa protectora sobre una superficie de litio, y en el que los disolventes orgánicos mixtos comprenden al menos uno o más disolventes seleccionados del mismo grupo.

El documento US 4752541A divulga un líquido conductor no acuoso que comprende una solución de cloruro de aluminio y al menos una sal de litio en una mezcla de dióxido de azufre líquido con al menos un compuesto orgánico polar en el que dicho compuesto orgánico polar tiene un Número como Donante en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 25.

El documento US 3953231 A divulga una celda sellada de litio-azufre sólido que comprende una carcasa, un ánodo colocado dentro de la carcasa, el ánodo seleccionado de la clase que consiste en litio, litio como una amalgama y litio en un electrolito no acuoso, un cátodo colocado dentro de la carcasa, el cátodo que comprende azufre sólido en un disolvente no acuoso con un material potenciador de la conductividad iónica y un electrolito sólido de aluminato de litio y sodio colocado dentro de la carcasa entre el ánodo y el cátodo y en contacto con el ánodo y el cátodo, el electrolito

sólido de aluminato de litio y sodio que tiene una composición aproximada de $\text{LiNaO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$ de la cual 1,3 a 85,0 por ciento del contenido total de iones alcalinos es litio.

5 El documento US 3953233A divulga una celda de monocloruro de litio-azufre sellada que comprende una carcasa, un ánodo colocado dentro de la carcasa, el ánodo seleccionado de la clase que consiste en litio, litio como una amalgama y litio en un electrolito no acuoso, un cátodo colocado dentro de la carcasa, comprendiendo el cátodo monocloruro de azufre con un material potenciador de la conductividad iónica y un electrolito de aluminato de litio y sodio sólido colocado dentro de la carcasa entre el ánodo y el cátodo y en contacto tanto con el ánodo como con el cátodo, teniendo el electrolito sólido de aluminato de litio y sodio una composición aproximada de $\text{LiNaO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$ de la cual 1,3 a 85,0% del contenido total de iones alcalinos es litio.

Chang et al (Journal of Power Sources, 2002, 112: 2, páginas 452-460) discute un electrolito basado en una mezcla de tetra(etilenglicol)dimetil éter (TEGDME) y 1,3-dioxolano (DOXL) para usar en una batería de litio-azufre.

15 A pesar de los numerosos disolventes electrolíticos y sales electrolíticas propuestos para su uso en celdas recargables, sigue existiendo la necesidad de composiciones electrolíticas no acuosas mejoradas que proporcionen efectos beneficiosos durante la vida útil de las fuentes químicas de energía eléctrica que comprenden material activo de electrodos positivos basados en azufre.

20 Por lo tanto, las realizaciones de la presente invención pretenden proporcionar una batería secundaria de litio-azufre que comprende una composición electrolítica no acuosa mejorada que es adecuada para uso en celdas recargables que comprenden material activo de electrodo positivo a base de azufre y que tiene mayor estabilidad de temperatura y conductividad y proporciona una mayor eficiencia cíclica y una vida útil prolongada de la batería.

25 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a baterías de litio-azufre, que comprenden electrolitos que comprenden soluciones de sales de litio con aniones grandes en disolventes polares apróticos con concentraciones predeterminadas de sales de soporte. En particular, la presente invención proporciona el uso de sales de litio o mezclas de sales de litio en un electrolito a una concentración sustancialmente igual o al menos cercana a una concentración de solución saturada de la sal de litio (o sales) en el disolvente (o mezcla de disolventes). El uso de tales electrolitos en baterías de litio-azufre proporciona una mejor eficiencia y duración del ciclo.

35 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio-azufre que comprende:

un electrodo negativo (ánodo) que incluye metal litio o aleación de metal litio,
 un electrodo positivo (cátodo) que incluye un material activo de cátodo que comprende azufre que se reduce para formar polisulfuros como producto intermedio, y
 un elemento separador intermedio que contiene una solución electrolítica líquida o en gel a través del cual los iones de litio del electrodo negativo se mueven al electrodo positivo durante los ciclos de carga y descarga de la batería de litio-azufre,
 en donde la solución electrolítica incluye un disolvente aprótico no acuoso y una sal de litio, donde la concentración de la sal de litio en el disolvente es de al menos 90% de saturación a una concentración que es igual a la concentración de saturación de dicha sal de litio en dicho disolvente.

45 La concentración de al menos una sal es al menos 90%, preferiblemente al menos 95%, e incluso más preferiblemente al menos 99% de la concentración de saturación.

50 La solución electrolítica puede incluir una sola sal o una mezcla de sales de metales alcalinos. Las sales de litio son particularmente preferidas, pero también pueden usarse sales de metal sodio y otras sales de metales alcalinos y mezclas de las mismas además de la sal de litio.

Los ejemplos de sales de litio incluyen hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), hexafluoroarsenato de litio (LiAsF_6), perclorato de litio (LiClO_4), bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio ($\text{LN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) y trifluorosulfonato de litio (LiCF_3SO_3).

55 Al menos un disolvente aprótico puede ser un único disolvente o una mezcla de disolventes seleccionados de un grupo que comprende: tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de metilpropilo, propionato de metilpropilo, propionato de etilpropilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, dimetoxietano, 1,3-dioxalano, diglima (2-metoxietil-éter), tetraglima, carbonato de etileno, carbonato de propileno, γ -butirolactona, sulfolano y al menos una sulfona.

La fuente química de energía eléctrica es una celda o batería.

El material activo del ánodo comprende litio metálico o una aleación de litio metálico.

65 Otros materiales activos del ánodo pueden incluir sodio metálico, aleaciones de sodio, metales alcalinos o aleaciones de

los mismos, polvos metálicos, intercalados de metal alcalino-carbono y metal alcalino-grafito, compuestos capaces de oxidarse y reducirse de forma reversible con un ion de metal alcalino, y mezclas de los mismos

5 El material activo del cátodo que contiene azufre puede seleccionarse de un grupo que comprende: azufre elemental, polisulfuros de litio (Li_2S_n con $n \geq 1$), compuestos no orgánicos y orgánicos (incluidos oligómeros y polímeros) basados en azufre y mezclas de los mismos.

El material activo del cátodo puede incluir adicionalmente un aglutinante y un material eléctricamente conductor.

10 Descripción detallada de la invención

15 El debilitamiento rápido de la capacidad y la eficiencia relativamente baja del ciclo son los principales problemas que se encuentran cuando se diseñan baterías de litio-azufre. La transferencia irreversible de azufre desde el electrodo positivo (cátodo) a la superficie del electrodo negativo (ánodo) y su acumulación allí en forma de sulfuro o disulfuro de litio es una de las principales razones del debilitamiento de la capacidad durante el ciclo de las celdas de litio-azufre.

20 La baja eficiencia del ciclo de las baterías de litio-azufre es causada por la transferencia reversible de azufre en el medio del proceso de carga y descarga. Esta transferencia da como resultado lo que se conoce como el ciclo del sulfuro, es decir, la transferencia de energía dentro de la batería (en su circuito interno). Se sabe que el azufre elemental y los productos finales de la reducción del azufre (sulfuro o disulfuro de litio) son poco solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. Por el contrario, los polisulfuros de litio (formas intermedias producidas durante la reducción del azufre elemental o durante la oxidación de sulfuro y disulfuro de litio) son bien solubles en muchos disolventes orgánicos.

25 La velocidad de transferencia de azufre entre los electrodos positivo y negativo de las baterías de litio-azufre está determinada por la forma del azufre presente en la solución electrolítica. La forma de los compuestos de azufre y sulfuro-litio presentes en los electrolitos de las baterías de litio-azufre depende de la composición del sistema electrolítico y sus propiedades. En particular, depende de la polaridad y de las propiedades donadoras de los disolventes utilizados y de la concentración de las sales de soporte.

30 Los polisulfuros de litio pueden estar presentes en sistemas electrolíticos en tres formas: molecular, monoaniónica y dianiónica. Por lo tanto, el azufre en el electrolito puede transferirse en forma molecular (neutra) o en forma iónica (aniónica). La difusión de azufre elemental y polisulfuros de litio no disociados disueltos en el electrolito contribuye a la transferencia molecular de azufre. La difusión y electromigración de los monoaniones y dianiones de polisulfuros, así como los radicales aniónicos de azufre, contribuyen a la forma iónica de la transferencia de azufre. La existencia de dos mecanismos aumenta la transferencia total de azufre. La transferencia de azufre será mayor en el caso de un proceso de difusión-migración en comparación con un mecanismo de difusión puro. Como resultado, la tasa de debilitamiento de la capacidad y la eficiencia cíclica de las baterías de litio-azufre dependen de la forma del azufre presente en la solución electrolítica y la forma de transferencia de azufre desde el electrodo positivo al espacio entre electrodos y de allí a la superficie del electrodo negativo. La velocidad de la pérdida de capacidad para las baterías de litio-azufre será mucho menor y su eficiencia de funcionamiento será mucho más alta si el azufre está presente en forma de partículas neutras (forma molecular) en oposición a las partículas cargadas (forma iónica).

45 El grado de disociación electrolítica de cada sal en la solución electrolítica estará determinado por sus respectivas concentraciones y constantes de disociación en presencia de dos o más sales diferentes en la composición electrolítica (aquí, por ejemplo, polisulfuros de litio y las sales de soporte). Con base en la naturaleza de los aniones relevantes, el presente solicitante cree que las constantes de disociación electrolítica de los polisulfuros de litio son mucho más bajas que las de la mayoría de las sales de litio que pueden usarse como sales de soporte. En este caso, con un aumento en la concentración de sal de soporte, el equilibrio en la reacción de disociación de los polisulfuros de litio se desplazará hacia una mayor presencia de la forma molecular en lugar de la forma iónica.

50 Por consiguiente, el grado de disociación de los polisulfuros de litio disminuirá con un aumento en la concentración de las sales de soporte. Por lo tanto, debería encontrarse una disminución en la tasa de transferencia de azufre entre los electrodos y, correspondientemente, en la tasa de debilitamiento de la capacidad de una celda de litio-azufre durante el funcionamiento de la misma. Además, la eficiencia del ciclo debería aumentar como resultado de la disminución de la tasa del ciclo del sulfuro. Esto se muestra claramente en los ejemplos que siguen.

55 Cuando se forman las composiciones electrolíticas de las realizaciones de la presente invención, se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

60 1) La composición electrolítica comprende un disolvente aprótico no acuoso, sal de litio y aditivos modificadores opcionales.

65 2) Dicha sal puede ser una sal individual o varias sales diferentes.

3) Dicha sal o número de sales se disuelven en un disolvente polar aprótico individual o una mezcla de disolventes.

4) Dicha composición electrolítica debe elegirse de forma que la concentración de la sal de litio o la mezcla de sales sea igual (o próxima) a la concentración de una solución saturada de la sal o sales utilizadas en el disolvente o mezcla de disolventes, es decir, la concentración de la sal de litio en el disolvente es de al menos 90% de saturación a una concentración que es igual a la concentración de saturación de dicha sal de litio en dicho disolvente.

5

Para una mejor comprensión de la presente invención y para mostrar cómo se puede llevar a cabo, se hará referencia ahora a modo de ejemplo a los dibujos adjuntos, en los que:

10

La Figura 1 es un gráfico que muestra el debilitamiento de la capacidad de carga y descarga durante el ciclo de una celda estándar de litio-azufre;

La Figura 2 es un gráfico que muestra los cambios en la eficiencia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad para la celda estándar de litio-azufre;

15

La Figura 3 es un gráfico que muestra el debilitamiento de la capacidad de carga y descarga durante el ciclo de una segunda celda de litio-azufre con un electrolito más concentrado;

La Figura 4 es un gráfico que muestra los cambios en la eficiencia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad para la segunda celda de litio-azufre;

20

La Figura 5 es un gráfico que muestra el debilitamiento de la capacidad de carga y descarga durante el ciclo de una tercera celda de litio-azufre con una solución electrolítica saturada de acuerdo con una realización de la invención;

25

La Figura 6 es un gráfico que muestra los cambios en la eficiencia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad para la tercera celda de litio-azufre;

La Figura 7 es un gráfico que muestra el debilitamiento de la capacidad de carga y descarga durante el ciclo de una cuarta celda de litio-azufre con un electrolito diferente, no saturado;

30

La Figura 8 es un gráfico que muestra los cambios en la eficiencia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad para la cuarta celda de litio-azufre;

La Figura 9 es un gráfico que muestra el debilitamiento de la capacidad de carga y descarga durante el ciclo de una quinta celda de litio-azufre con una solución electrolítica saturada de acuerdo con una realización de la invención;

35

La Figura 10 es un gráfico que muestra los cambios en la eficiencia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad para la quinta celda de litio-azufre.

Ejemplo 1

40

Se produjo una celda de litio-azufre mediante el ensamblaje de un ánodo hecho de lámina metálica de litio; un separador poroso Celgard® 2500 (una marca comercial registrada de Celgard Inc., disponible a través de Celgard K.K., Tokio, Japón, y también disponible a través de Celgard Inc. South Lakes, Carolina del Norte, EE.UU.); y un cátodo de azufre que comprende azufre elemental como un despolarizador (70% en peso), un aditivo electroconductor de carbono (10% en peso) Ketjenblack® EC-600JD (disponible a través de Akzo Nobel Polymer Chemicals BV, Países Bajos), y un aglutinante (óxido de polietileno con masa molecular 4.000.000 - 20% en peso). El cátodo de azufre se depositó mediante un aplicador automático de película Elcometer® SPRL en un lado de una lámina de aluminio con revestimiento de carbono conductor de 18 micrómetros de espesor (disponible a través de Intelicoat®, South Hadley, MA) como colector de corriente y sustrato. La capacidad superficial específica del cátodo era de 1 mAh/cm². La celda ensamblada se llenó con un electrolito que comprendía una solución 0,1 M de LiClO₄ en sulfolano. Todas las etapas del ensamblaje y llenado de la celda se realizaron en una caja de guantes "Jacomex tipo BS531". La celda se cicló a una velocidad de carga y descarga de 0,25C y a una temperatura de 25°C. El cambio en la capacidad de carga y descarga de la celda durante el ciclo se muestra en la Figura 1.

55

El cambio de la eficacia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad durante el ciclo se muestran en la Figura 2. La eficiencia del ciclo se calcula como la relación entre la capacidad de descarga y la capacidad de carga expresada como un porcentaje. La velocidad del debilitamiento de la capacidad se calcula como la diferencia de la capacidad en dos ciclos, seguidos, dividida por la capacidad media en estos ciclos y expresada como un porcentaje. Como se puede ver en la Figura 2, la eficiencia del ciclo y la tasa del debilitamiento de la capacidad cambian inicialmente después del comienzo del ciclo, pero más tarde se estabilizan. La eficiencia media del ciclo entre el décimo y el vigésimo ciclos fue del 68%, y la tasa de debilitamiento de la capacidad fue del 4,5%.

60

Ejemplo 2

65

Se produjo una celda de litio-azufre como se describe en el Ejemplo 1, pero esta vez la celda ensamblada se llenó con un electrolito que comprende una solución 1 M de LiClO₄ en sulfolano. La celda se cicló a una velocidad de carga y

descarga de 0,25C y a una temperatura de 25°C. El cambio en la capacidad de carga y descarga de la celda durante el ciclo se muestra en la Figura 3.

El cambio en la eficiencia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad durante el ciclo se muestran en la Figura 4. Como se puede ver en la Figura 4, la eficiencia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad inicialmente cambian después del comienzo del ciclo, pero más tarde se estabilizan. La eficiencia media del ciclo entre el decimo y el vigésimo ciclos fue del 90%, y la tasa de debilitamiento de la capacidad fue del 2,25%. Esta es una mejora notable sobre la celda del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se produjo una celda de litio-azufre como se describe en el Ejemplo 1, pero esta vez la celda ensamblada se llenó con un electrolito que comprende una solución saturada 2 M de LiClO_4 en sulfolano de acuerdo con una realización de la presente invención. La celda se cicló a una velocidad de carga y descarga de 0,25C y a una temperatura de 25°C. El cambio en la capacidad de carga y descarga de la celda durante el ciclo se muestra en la Figura 5.

El cambio en la eficacia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad durante el ciclo se muestran en la Figura 6. Como se puede ver en la Figura 6, la eficiencia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad cambian inicialmente después del comienzo del ciclo, pero más tarde se estabilizan. La eficiencia media del ciclo entre el decimo y el vigésimo ciclos fue del 96%, y la tasa de debilitamiento de la capacidad fue del 1,75%. Esta es una mejora notable sobre las celdas de los Ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 4

Se produjo una celda de litio-azufre como se describe en el Ejemplo 1, pero esta vez la celda ensamblada se rellenó con un electrolito que comprendía una solución 0,1 M de LiClO_4 en metilpropilsulfona. La celda se cicló a una velocidad de carga y descarga de 0,25C y a una temperatura de 25°C. El cambio en la capacidad de carga y descarga de la celda durante el ciclo se muestra en la Figura 7.

El cambio en la eficiencia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad durante el ciclo se muestran en la Figura 8. Como se puede ver en la Figura 8, la eficiencia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad cambian inicialmente después del comienzo del ciclo, pero más tarde se estabilizan. La eficiencia media del ciclo entre el decimo y el vigésimo ciclos fue del 55%, y la tasa de debilitamiento de la capacidad fue del 3,1%.

Ejemplo 5

Se produjo una celda de litio-azufre como se describe en el Ejemplo 1, pero esta vez la celda ensamblada se rellenó con un electrolito que comprende una solución 1,7 M de LiClO_4 en metilpropilsulfona (la concentración próxima a la solución saturada). La celda se cicló a una velocidad de carga y descarga de 0,25C y a una temperatura de 25°C. El cambio en la capacidad de carga y descarga de la celda durante el ciclo se muestra en la Figura 7.

El cambio en la eficacia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad durante el ciclo se muestran en la Figura 8. Como se puede ver en la Figura 8, la eficiencia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad cambian inicialmente después del comienzo del ciclo, pero más tarde se estabilizan. La eficiencia media del ciclo entre el decimo y el vigésimo ciclos fue del 90%, y la tasa de debilitamiento de la capacidad fue del 1,15%, que es una mejora notable sobre la celda del Ejemplo 4.

Los Ejemplos 4 y 5 ilustran que la mejora en la eficacia del ciclo y la tasa de debilitamiento de la capacidad es independiente de la identidad química del disolvente, pero en cambio depende de la concentración de electrolito.

Aunque se han ilustrado y descrito algunas realizaciones de la invención, está claro que la invención no está limitada a estas realizaciones específicas. A los expertos en la materia se les ocurrirán numerosas modificaciones, cambios, variaciones, sustituciones y equivalentes sin apartarse del alcance de la presente invención.

Las características preferidas de la invención son aplicables a todos los aspectos de la invención y pueden usarse en cualquier combinación posible.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, las palabras "comprende" y "contiene" y variaciones de las palabras, por ejemplo "que comprende" y "que contiene", significan "que incluyen, pero no se limitan a", y no están destinadas a (y no) excluir otros componentes, números enteros, fracciones, aditivos o etapas.

REIVINDICACIONES

1. Una batería secundaria de litio-azufre que comprende
- 5 un electrodo negativo (ánodo) que incluye metal litio o aleación de metal litio,
un electrodo positivo (cátodo) que incluye un material activo de cátodo que comprende azufre que se reduce para
formar polisulfuros como producto intermedio, y
un elemento separador intermedio que contiene una solución electrolítica líquida o en gel a través del cual los iones de
10 litio del electrodo negativo se mueven al electrodo positivo durante los ciclos de carga y descarga de la batería de litio-
azufre,
en donde la solución electrolítica incluye un disolvente aprótico no acuoso y una sal de litio, donde la concentración de
la sal de litio en el disolvente es de al menos 90% de saturación a una concentración que es igual a la concentración de
saturación de dicha sal de litio en dicho disolvente.
- 15 2. Una batería según la reivindicación 1, en la que el material activo del cátodo que contiene azufre se selecciona del
grupo que comprende: azufre elemental, polisulfuros de litio (Li_2S_n con $n \geq 1$), compuestos inorgánicos y orgánicos
(incluidos oligómeros y polímeros) basados en azufre y mezclas de los mismos.
- 20 3. Una batería según la reivindicación 1 o 2, en la que el material activo del cátodo que contiene azufre incluye además
un aglutinante y un material eléctricamente conductor.
4. Una batería según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el disolvente se selecciona del
grupo que comprende: tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato
de etilmetilo, carbonato de metilpropilo, propionato de metilpropilo, propionato de etilpropilo, acetato de metilo, acetato
25 de etilo, acetato de propilo, dimetoxietano, 1,3-dioxalano, diglima (2-metoxietil-éter), tetraglima, carbonato de etileno,
carbonato de propileno, γ -butirolactona, sulfolano y al menos una sulfona.
5. Batería según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal de litio se selecciona del grupo que
comprende: hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), hexafluoroarsenato de litio (LiAsF_6), perclorato de litio (LiClO_4),
30 bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio ($\text{LN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) y trifluorosulfonato de litio (LiCF_3SO_3).
6. Batería según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la concentración de la sal de litio en el
disolvente es al menos el 95% de su concentración de saturación.
- 35 7. Una batería según cualquier reivindicación precedente, en la que la concentración de al menos una sal de metal
alcalino en al menos un disolvente es al menos el 99% de su concentración de saturación.

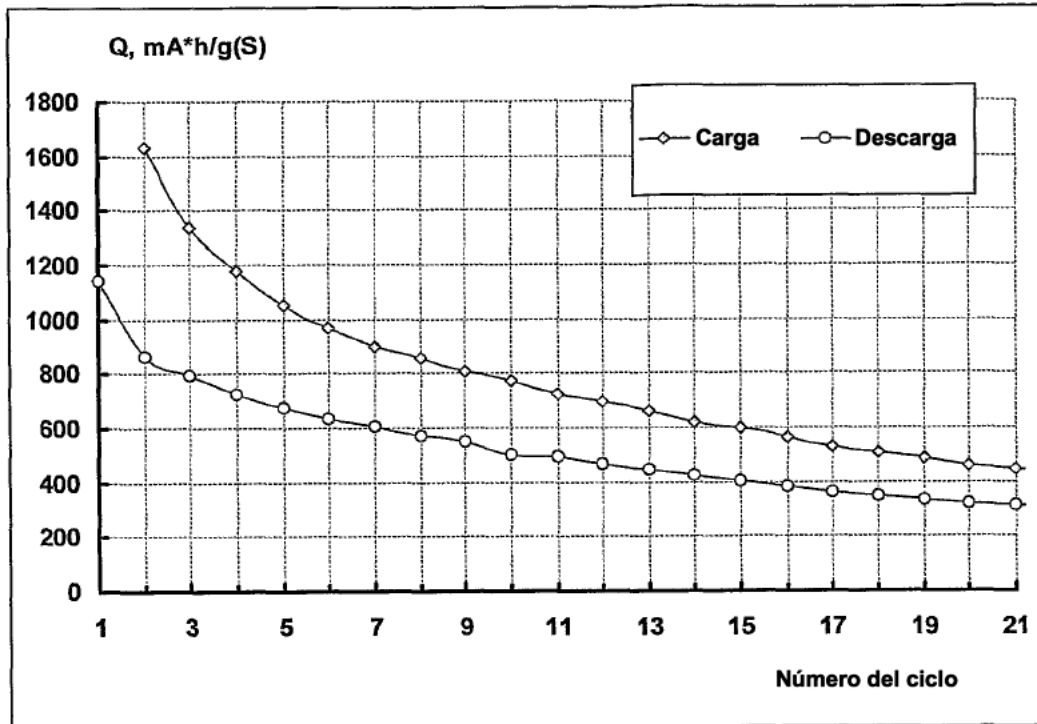


Fig. 1 Curvas del cambio de la capacidad del electrodo de azufre en una batería de litio-azufre durante el ciclo.

Electrolito - solución de LiClO_4 0,1 M en sulfolano.
 Tasa de carga - 0,25 C, tasa de descarga - 0,25 C.

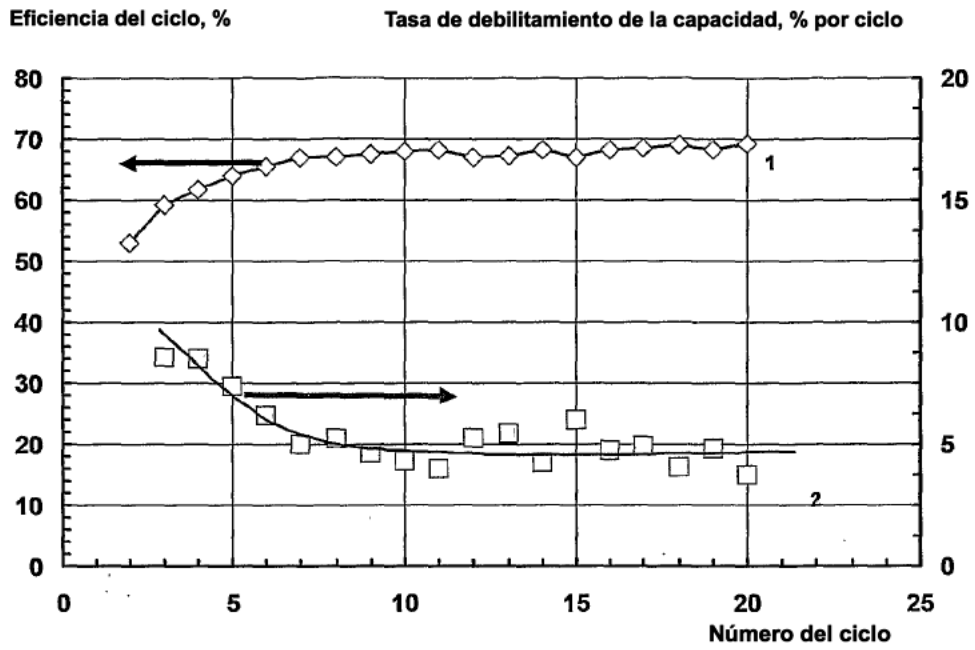


Fig. 2 Los cambios en la eficiencia del ciclo (1) y en la tasa de debilitamiento de la capacidad (2) de la celda de litio - azufre durante el ciclo. Electrolito - solución de LiClO_4 0,1 M. La tasa promedio del debilitamiento de la capacidad es del 4,5%

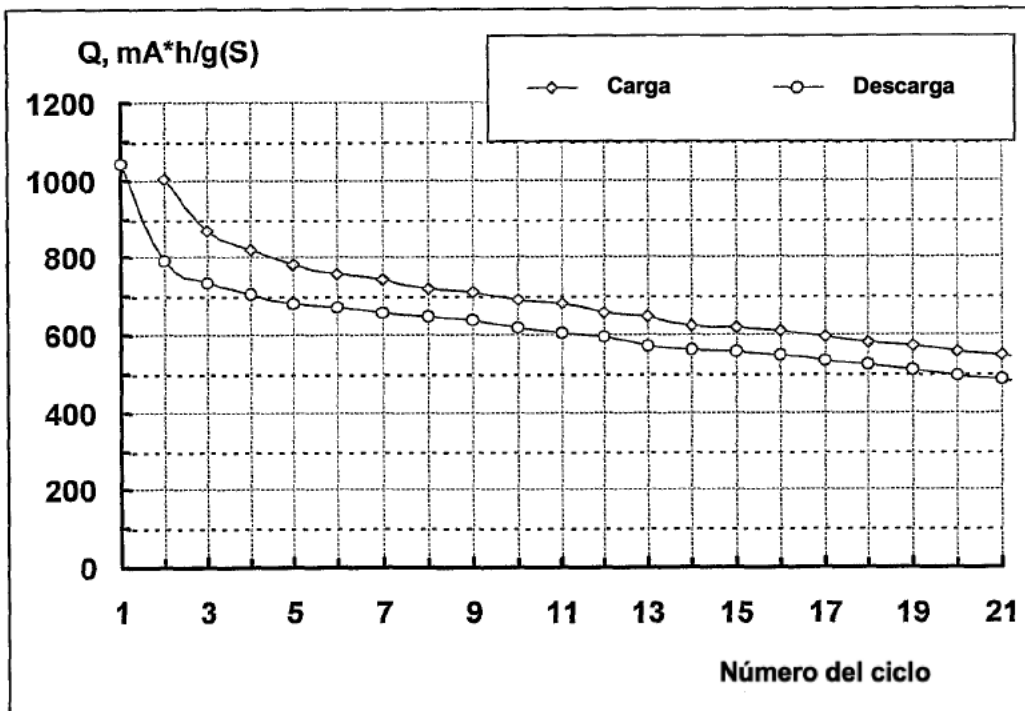


Fig. 3 Debilitamiento de la capacidad del electrodo de azufre en la celda de litio-azufre durante el ciclo.

Electrolito - Solución 1 M de LiClO_4 en sulfolano.
Tasa de carga - 0,25 C, tasa de descarga - 0,25 C.

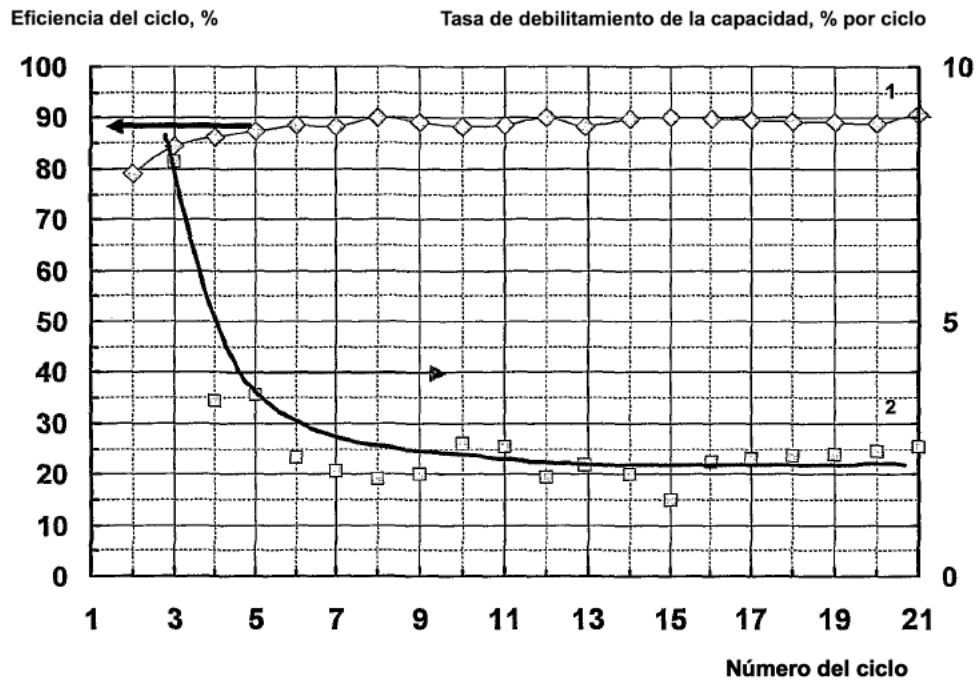


Fig. 4 Eficiencia del ciclo (1) y tasa de debilitamiento de la capacidad (2) de la celda de lito - azufre durante el ciclo.
Electrolito - Solución 1 M de LiClO₄ en sulfolano.

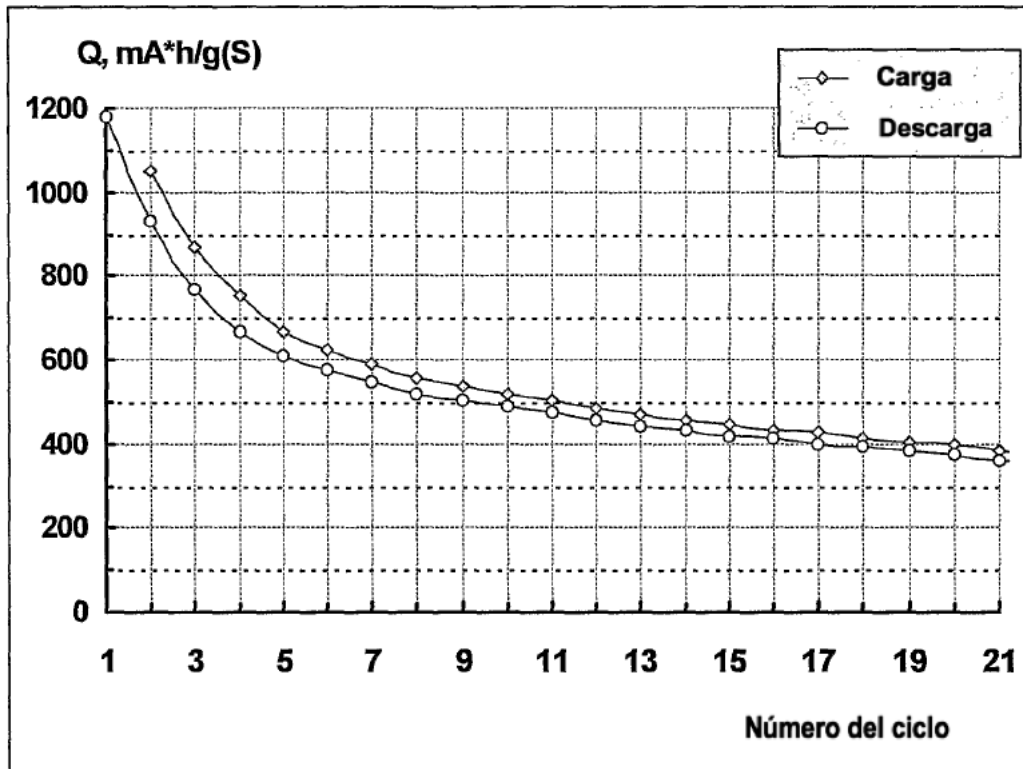


Fig. 5 Debilitamiento de la capacidad del electrodo de azufre en la celda de litio - azufre durante el ciclo.

Electrolito - Solución 2 M de LiClO_4 en sulfolano.
Tasa de carga - 0,25 C, tasa de descarga - 0,25 C.

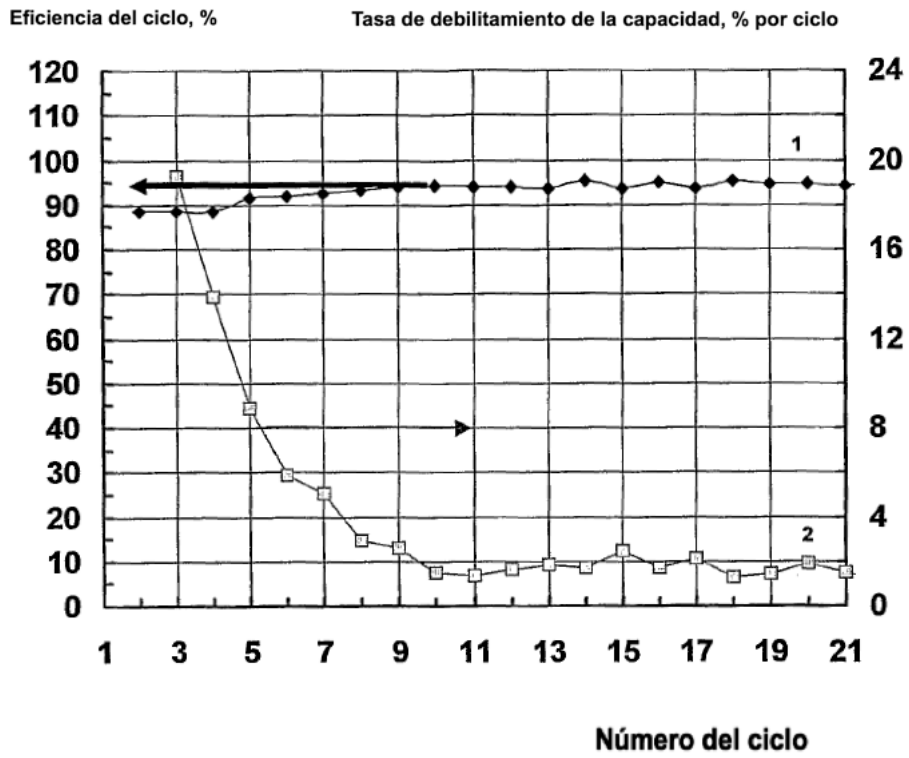


Fig. 6 Eficiencia del ciclo (1) y tasa de debilitamiento de la capacidad (2) de la celda de litio-azufre durante el ciclo.
Electrolito - Solución 2 M de LiClO_4 en sulfolano.

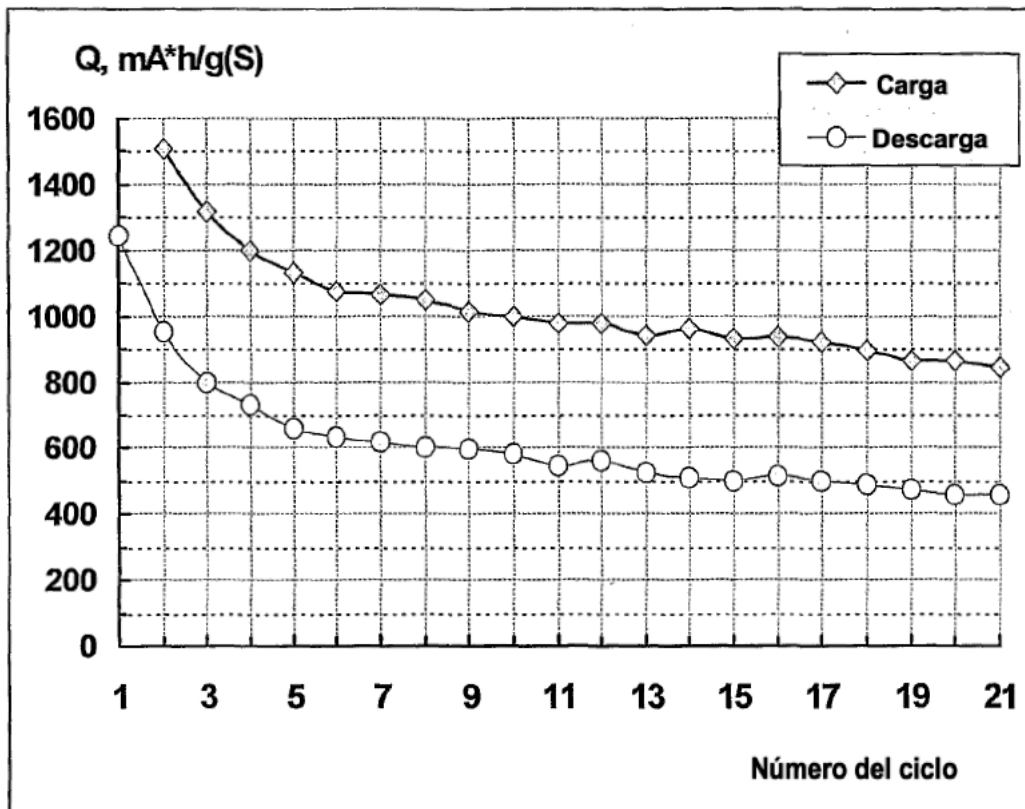


Fig. 7 Debilitamiento de la capacidad del electrodo de azufre en una celda de litio-azufre durante el ciclo.

Electrolito - Solución 0,1 M de LiClO_4 en metilpropilsulfona.

Tasa de carga - 0,25 C, tasa de descarga - 0,25 C.

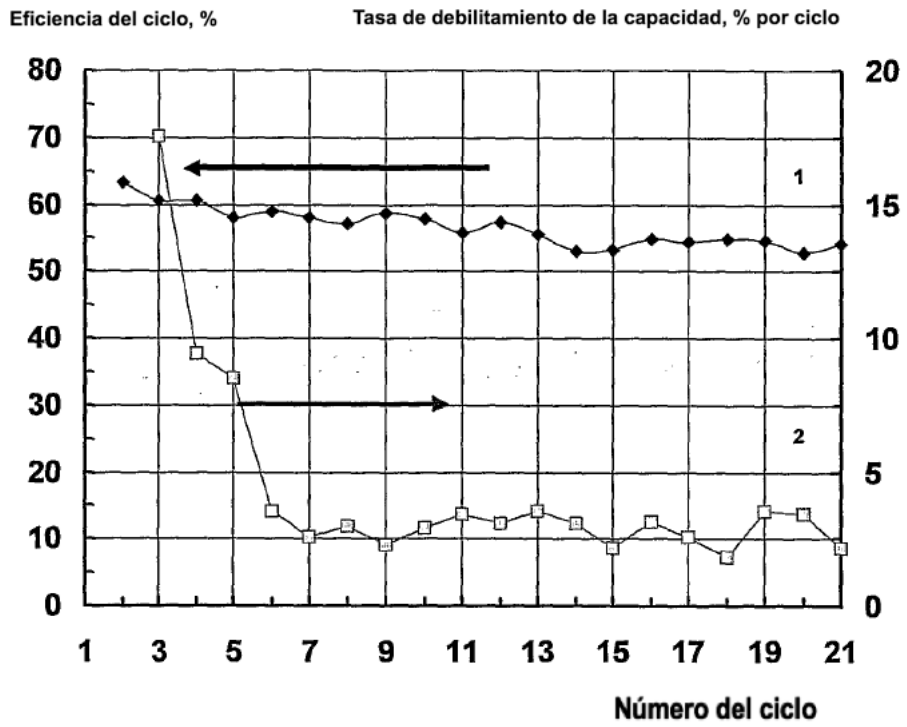


Fig. 8 Eficiencia del ciclo (1) y tasa de debilitamiento de la capacidad (2) de la celda de litio - azufre durante el ciclo.
 Electrolito - Solución 0,1 M de LiClO_4 en metilpropilsulfona.

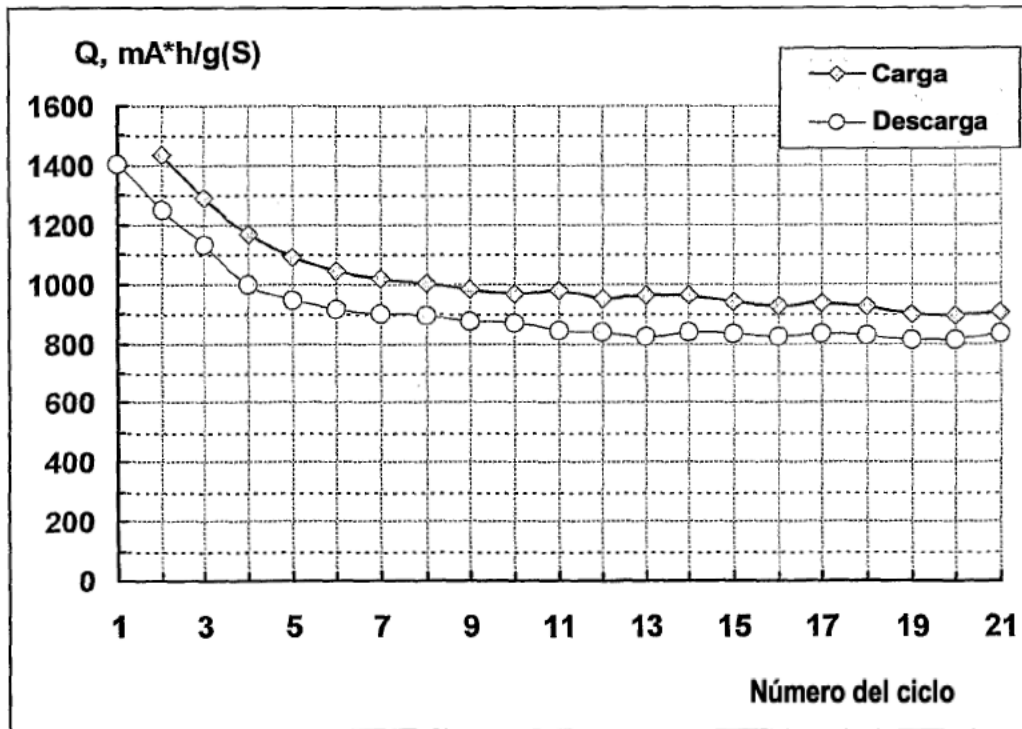


Fig. 9 Debilitamiento de la capacidad del electrodo de azufre en la celda de litio-azufre durante el ciclo.

Electrolito - Solución 1,7 M de LiClO_4 en metilpropilsulfona.

Tasa de carga - 0,25 C, tasa de descarga - 0,25 C.

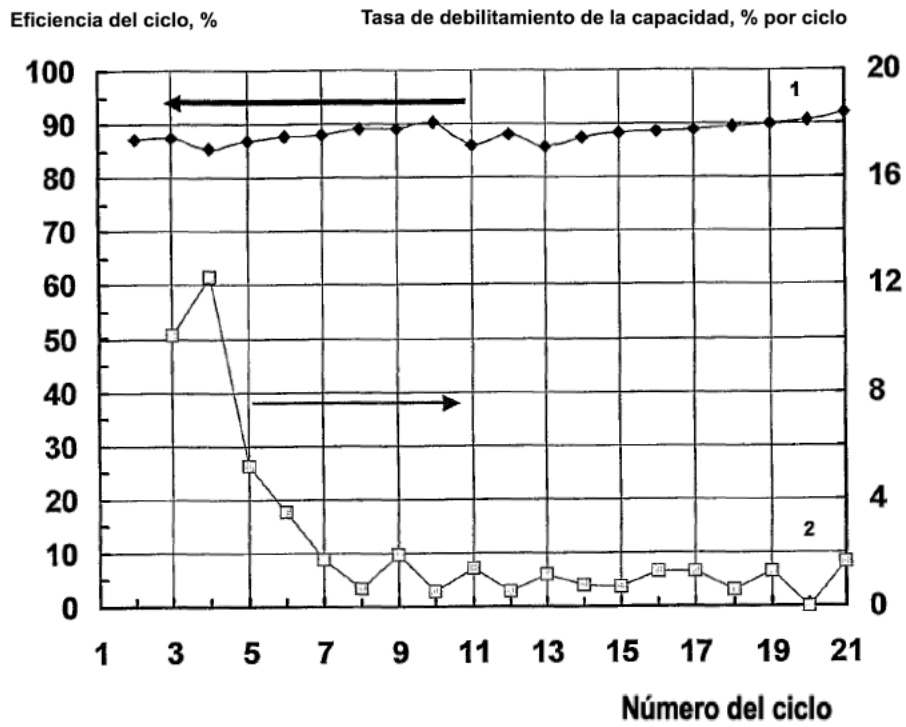


Fig. 10 Eficiencia del ciclo (1) y tasa de debilitamiento de la capacidad (2) de la celda de litio-azufre durante el ciclo.
Electrolito - Solución 1,7 M de LiClO₄ en metilpropilsulfona.