(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 683 019**

(51) Int. CI.:

H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2007 PCT/GB2007/050621**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2008 WO08050151**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2007 E 07824833 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2076936**

(54) Título: **Una batería de litio-azufre con una alta energía específica y un procedimiento para operar la misma**

(30) Prioridad:

25.10.2006 GB 0621197
02.11.2006 US 856045 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.09.2018

(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

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

Una batería de litio-azufre con una alta energía específica y un procedimiento para operar la misma

Campo técnico

La presente invención se refiere a fuentes de energía electroquímica. En particular, se refiere al diseño de fuentes químicas secundarias de energía eléctrica que comprenden electrodos negativos hechos de metales alcalinos y electrodos positivos que contienen azufre y/o compuestos inorgánicos a base de azufre, así como también compuestos orgánicos (incluidos poliméricos) como un material activo de electrodo.

Antecedentes de la invención

Las baterías recargables de litio-azufre poseen una alta energía específica teórica de 2600 Wh/kg. Sin embargo, la energía específica práctica de los prototipos de batería de litio-azufre que se encuentran disponibles hoy en día está en el intervalo de 250-350 Wh/kg (Baterías para dispositivo portátil. G. Pistoia. Elsevier 2005 P.118; Handbook of batteries [Manual de baterías]/ David Linden, Thomas B. Reddy. 3ª ed. p. 34.42), la cual es significativamente más baja que el valor teóricamente anticipado. Se sabe que la energía específica práctica de las baterías de litio es de 25-35% del valor teórico. Por lo tanto, podría esperarse que la energía específica práctica de las baterías de litio-azufre fuera de aproximadamente 780 Wh/kg (30% de 2600 Wh/kg). El valor más bajo de la energía específica prácticamente lograda de las baterías de litio-azufre, al contrario que el valor teórico, se determina mediante características específicas de los procesos electroquímicos en las baterías de litio-azufre durante su carga y descarga.

Es bien conocido que el azufre elemental puede existir en diversas formas moleculares. Azufre octeto (S_8) es la forma más estable en condiciones normales. El azufre elemental es soluble (aunque muy poco) en muchos sistemas de electrolitos apróticos. La forma molecular de azufre en muchos casos es la misma tanto en solución, como en estado sólido.

Durante la descarga de las baterías de litio-azufre, la reducción electroquímica de azufre se realiza en dos etapas (V. S. Kolosnitsyn, E. V. Karaseva, N. V. Shakirova, D. Y. Seung y M. D. Cho, Cycling a Sulphur Electrode in Electrolytes Based on Sulfolane and Linear Ethers (Glymes) in an LiCF3SO3 Solution [Ciclos de un electrodo de azufre en electrolitos a base de sulfolano y éteres lineales (glimas) en una solución de LiCF3SO3] // Revista rusa de electroquímica, Vol. 38, No. 12, 2002, pp. 1360-1363; V. S. Kolosnitsyn, E. V. Karaseva, D. Y. Seung y M. D. Cho, Cycling a Sulphur Electrode in Mixed Electrolytes Based on Sulfolane: Effect of Ethers [Ciclos de un electrodo de azufre en electrolitos mezclados a base de sulfolano] // Revista rusa de electroquímica, Vol. 38, No. 12, 2002, pp. 1314-1318; V. S. Kolosnitsyn, E. V. Karaseva, D. Y. Seung y M. D. Cho, Cycling a Sulphur Electrode: Effect of Physicochemical Properties of Electrolyte Systems [Ciclos de un electrodo de azufre: efecto de las propiedades físico químicas de los sistemas de electrolito] // Revista rusa de electroquímica, Vol. 39, No. 10, 2003, pp. 1089-1093; V. S. Kolosnitsyn, E. V. Karaseva, N. A. Amineva, y G. A. Batyrshina, Cycling Lithium-Sulphur Batteries [Ciclos de baterías de litio-azufre] // Revista rusa de electroquímica, Vol. 38, No. 3, 2002, pp. 329-331).

La reducción de azufre elemental en forma de octeto, disuelto en el electrolito o la reducción de compuestos que contienen azufre con la producción de polisulfuros de litio (en cuyo caso los compuestos son bien solubles en electrolitos) tiene lugar en la primera etapa de la descarga de la batería de litio-azufre. Los primeros productos de la reducción de azufre octeto, octasulfuros de litio, no son estables en muchos sistemas de electrolito. Además, se someten a reacciones de desproporción (dismutación) con un desprendimiento de azufre elemental el cual nuevamente se somete a reducción electroquímica. Un procedimiento simplificado de reducción de azufre octeto puede describirse por medio de las siguientes ecuaciones:

$$S_8 + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow L_2S_8 \ (1)$$

$$L_2S_8 \rightarrow Li_2S_n + S_{(8-n)} \ (2)$$

Sin embargo, el procedimiento de reducción de azufre elemental a polisulfuros de litio es mucho más complicado. Este se describe detalladamente en los siguientes artículos (Margaret V. Merritt, Donald T. Sawyer. Electrochemical reduction of elemental sulphur in aprotic solvents. Formation of a stable S8-species [Reducción electroquímica de azufre elemental en disolventes apróticos. Formación de especies estables S8] // Inorg. Chem. - 1970. - V. 9. - pp. 211-215; Robert P. Martin, William H. Doub, Jr., Julian L. Roberts, Jr., Donald T. Sawyer. Further studies of the electrochemical reduction of sulphur in aprotic solvent [Otros estudios de la reducción electroquímica de azufre en disolvente aprótico] // Inorg. Chem. - 1973. - V. 12. - pp. 1921-1925; Rauh R.D., Shuker F.S., Marston J.M., Brummer S.B. Formation of lithium polysulphides in aprotic media [Formación de polisulfuros de litio en medios apróticos] // J. inorg. Nucl. Chem. - 1977. - V.39. - pp. 1761-1766; Yamin H., Gorenshtein A., Penciner J., Sternberg Y., Peled E. Lithium sulphur battery. Oxidation/reduction mechanisms of polysulphides in THF solution [Batería de litio-azufre. Mecanismos de oxidación/reducción de polisulfuros en solución de THF] // J. Electrochem. Soc. - 1988. - V. 135. - No. 5. - pp. 1045-1048).

En la segunda fase de la descarga de litio-azufre, tiene lugar una reducción secuencial de los polisulfuros de litio disueltos en electrolito. Esta tiene lugar con un acortamiento gradual de la cadena de polisulfuro, inicialmente a polisulfuros de litio de cadena corta y, además, a sulfuro y/o disulfuro de litio como productos finales; estos compuestos son poco solubles en electrolito (ecuaciones 3-5):

$$L_2S_n + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow Li_2S\downarrow + Li_2S_{(n-1)} \quad (3)$$

$$Li_2S_{(n-1)} + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow Li_2S\downarrow + Li_2S_{(n-2)} \quad (4)$$

$$L_2S_2 + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow 2Li_2S\downarrow \quad (5)$$

En realidad, el mecanismo de reducción electroquímica de los polisulfuros de litio es más complicado.

El mecanismo de dos etapas de la reducción electroquímica de azufre da lugar a dos mesetas en voltaje en las curvas de carga y descarga para baterías de litio-azufre. La primera meseta, más alta, se caracteriza por un voltaje de 2.5-2.0 V en relación con el electrodo de litio y se explica por la reducción de azufre elemental; mientras que la segunda meseta, más baja, a un voltaje de 2.1-1.5 V se debe a la reducción de polisulfuros de litio.

La primera meseta de voltaje en la curva de carga (2.2-2.4V) ocurre debido a la oxidación de sulfuros de litio y polisulfuros de litio de cadena corta en polisulfuros de litio de cadena larga; mientras que la segunda área plana (potenciales de 2.4-2.7 V) se debe a la oxidación de polisulfuros de litio de cadena larga en sulfuro elemental.

A voltajes más altos, una meseta más alta (región A en la figura 2, por ejemplo) se separa de una más baja (region B en la figura 2, por ejemplo) por un punto de inflexión.

La disolución de polisulfuros de litio en electrolitos da lugar a un incremento de la conductividad de electrolito cuando las concentraciones de polisulfuros de litio son bajas, y da lugar a una reducción significativa de electroconductividad de electrolito altas concentraciones de polisulfuros de litio (Yamin H., Peled E. Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulphur cell [Electroquímica de una celda no acuosa de litio/azufre] // J. of Power Sources. - 1983. - V. 9. - pp. 281-287; Duck-Rye Chang, Suck-Hyun Lee, Sun-Wook Kim, Hee-Tak Kim. Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium-sulphur battery [Electrolito binario a base de éter dimetílico de tetraetilenglicol y 1,3-dioxolano para batería de litio-azufre] // J. of Power Sources. - 2002. - V. 112. - pp. 452-460.). Además, la viscosidad de las soluciones de electrolito aumenta con el incremento de la concentración de polisulfuro de litio.

La velocidad y la profundidad de la reducción electroquímica de polisulfuros de litio dependen significativamente de las propiedades físico-químicas del sistema de electrolito. La electroconductividad y la viscosidad del electrolito tienen una influencia significativa en la profundidad de reducción de los polisulfuros de litio diluidos en soluciones de electrolito. La reducción de electroconductividad, así como también el incremento de viscosidad, dan lugar a una disminución de la profundidad de la reducción de los polisulfuros de litio. Este efecto se observa en la forma de las curvas de descarga de las celdas de litio-azufre.

Las curvas de descarga de las celdas de litio-azufre con electrolitos de diferentes viscosidades difieren significativamente (Duck-Rye Chang, Suck-Hyun Lee, Sun-Wook Kim, Hee-Tak Kim *Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether y 1,3-dioxolane for lithium-sulphur battery* // J. of Power Sources. - 2002. - V. 112. - pp. 452-460). Cuanto más alta es la viscosidad de la solución de electrolito, más corta es la meseta de bajo voltaje en la curva de descarga de litio-azufre. La meseta de voltaje bajo puede no estar presente en lo absoluto en las curvas de descarga de las celdas de litio-azufre con soluciones de electrolito de viscosidad muy alta.

Por lo tanto, en un electrodo poroso positivo, el incremento de viscosidad en las soluciones de electrolito en los poros (que ocurre debido a la dilución de polisulfuros de litio que sigue a la reducción de azufre en la primera etapa de descarga) da lugar a una disminución de la profundidad de reducción de los polisulfuros de litio y, por lo tanto, a una reducción de la capacidad de descarga de la batería de litio-azufre.

Se sabe que este fenómeno limita la densidad de energía de las baterías de litio-azufre.

La degradación en las propiedades electroquímicas de las celdas de litio-azufre (cuando la electroconductividad electrolítica disminuye y la velocidad aumenta) ocurre como resultado del desplazamiento de la reacción electroquímica desde el volumen masivo del electrodo positivo a su superficie.

Los electrodos positivos de las baterías de litio-azufre comprenden normalmente sistemas microporosos llenados con electrolito. Puesto que el azufre y los productos finales de la reducción de azufre (sulfuro de litio y disulfuro de litio) son dieléctricos, normalmente algunas composiciones conductoras de electrones se adicionan a los electrodos positivos de "azufre" de las baterías de litio-azufre. Para este propósito se emplean materiales de carbón de la manera más frecuente. Las composiciones o los materiales conductores de electrones normalmente se encuentran en forma de partículas.

La reducción electroquímica de azufre durante la descarga ocurre normalmente sobre la superficie de las partículas que conducen electrones. A medida que el procedimiento avanza, nuevos polisulfuros de litio se diluyen en el electrolito dentro de los poros del electrodo positivo. La concentración de polisulfuro de litio en el electrolito aumenta con la descarga del electrodo de azufre. Esto da lugar a un incremento gradual en la viscosidad y una disminución en la electroconductividad del electrolito.

De la teoría de electrodo poroso se conoce que la velocidad de penetración de una reacción electroquímica en la masa de un electrodo es proporcional a la raíz cuadrada de la proporción de electroconductividad del volumen a la velocidad masiva de la reacción electroquímica, al como se muestra, por ejemplo, en (Ecn. 22.31; Electrochemical system [Sistema electroquímico] // John Newman y Karen E. Thomas-Alyea. 3ª ed. P. 534):

$$L/v = (RT\kappa\sigma/(\alpha_a + \alpha_c)ai_0F(\kappa + \sigma)))^{1/2}$$

Por lo tanto, la disminución en electroconductividad del electrolito dentro de los poros del electrodo positivo da lugar a un desplazamiento de la reacción electroquímica a la superficie del electrodo y, por lo tanto, contribuye a una disminución en la utilización de azufre (o de compuestos a base de azufre en formas de realización de la presente invención). Esto da lugar a una energía específica más baja de una celda de litio-azufre.

El desplazamiento de las reacciones electroquímicas a la superficie del electrodo de azufre evita el uso de cátodos porosos más anchos en las celdas de litio-azufre. La anchura óptima de los electrodos de azufre se encuentra usualmente en el intervalo de 15-30 µm, mientras que la capacidad de la superficie es de aproximadamente 2-4 mAh/cm^2.

Un mal desempeño electroquímico de los electrodos gruesos de azufre es visto como un obstáculo para obtener energías específicas más altas en las celdas de litio-azufre debido a la contribución desproporcionadamente alta de los componentes auxiliares de celda al peso total de una celda (recolectores de corriente, lengüetas de electrodo, separador, electrolito, etc).

Puede obtenerse algún mejoramiento de las propiedades electroquímicas de los electrodos de azufre (incremento en la velocidad de penetración de la reacción electroquímica a la masa de un electrodo) y, por lo tanto, mejoramiento en la capacidad mediante el incremento del contenido de electrolito de una celda de litio-azufre. Cuando se incrementa la cantidad electrolito, no se forman soluciones concentradas de alta viscosidad de los polisulfuros en el electrolito. Además, el azufre se reduce completamente a sus formas de polisulfuro. Sin embargo, esto también representa un compromiso significativo ya que la cantidad aumentada de electrolito contribuye adicionalmente al peso de la batería y no proporciona un aumento significativo en la energía específica.

La publicación US 5962171 describe composiciones útiles en electrolito de celdas de batería o varias. La publicación WO 99/19931 describe disolventes de electrolito para baterías de litio-azufre. La publicación WO 97/31401 describe una batería de litio que comprende compuesto de metal de transición como material activo de cátodo.

Resumen de la invención

El sistema electroquímico de litio-azufre posee una alta energía específica teórica de alrededor de 2600 Wh/kg. Sin embargo, las energías específicas logradas en la práctica se encuentran actualmente en el intervalo de 250-350 Wh/kg (Batteries for portable device. G. Pistoia. Elsevier 2005 P.1 18; Handbook of batteries / David Linden, Thomas B. Reddy. 3a ed. P. 34.42), la cual es significativamente más baja que aquella del valor teórico. Para baterías recargables de litio, se sabe que el límite práctico para la energía específica está en 25-35% del valor teórico. Con base en esto, puede esperarse en últimas lograr tanto como 780 Wh/kg en energía específica para una batería de litio-azufre. En la actualidad, las energías específicas logradas para baterías de litio-azufre todavía se encuentran por debajo de este límite práctico.

Las formas de realización de la presente invención buscan proporcionar un nuevo diseño de una batería de litio-azufre que tenga una energía específica más alta.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una celda o batería de litio-azufre de electrodos múltiples, la cual comprende:

(a) al menos un electrodo negativo hecho de litio metálico, aleaciones de litio o materiales que absorben litio;

(b) al menos un primero y un segundo electrodos positivos distintos, o grupos de electrodos positivos, en cuyo caso al menos uno de los electrodos positivos contiene azufre o compuestos inorgánicos, orgánicos o poliméricos a base de azufre, activos de manera electroquímica, y en cuyo caso el primero y el segundo de los electrodos positivos o grupos de electrodos son distintos entre sí; y

(c) un electrolito que es una solución de una o de varias sales en uno o varios disolventes dispuestos entre los electrodos negativos y positivos;

(d) en cuyo caso el primer electrodo positivo, o grupo de electrodos positivos, se configura para cargar el segundo electrodo positivo, o grupo de electrodos positivos, se configura para descargar.

Una característica clave es proporcionar varios (o varios grupos de) electrodos positivos en el diseño de la celda o la batería de litio-azufre. La carga de la celda o de la batería se realiza a través de un electrodo positivo (o un grupo de electrodos positivos), mientras que la descarga ocurre a través de otro electrodo positivo (o grupo de electrodos positivo). El uso de dos (grupos de) electrodos positivos ayuda a impedir la formación de soluciones altamente concentradas de polisulfuros de litio durante la carga y la descarga y, de esta manera, ayuda a bajar la proporción óptima entre el contenido de electrolito y azufre. La reducción de la cantidad de electrolito que se requiere para el desempeño óptimo de una batería de litio-azufre proporciona un incremento en la energía específica.

Preferiblemente, al menos uno de los electrodos positivos es un electrodo poroso hecho de uno o de más materiales que conducen electrones. El material conductor de electrones puede ser carbón o al menos un metal o compuesto de metal que sea resistente a la corrosión en medios de sulfuro.

Preferiblemente, al menos uno de los electrodos positivos contiene azufre o compuestos inorgánicos, orgánicos o poliméricos a base de azufre, activos de manera electroquímica.

Durante la carga, una fuente de corriente de carga se conecta al menos un electrodo negativo y solamente al primer electrodo positivo o grupo de electrodos positivos.

Durante la descarga, se conecta una carga entre el al menos un electrodo negativo y solamente el segundo electrodo positivo o el grupo de electrodos positivos.

En los aspectos y formas de realización anteriores, el primero y el segundo de los electrodos positivos o grupos de electrodos pueden ser distintos físicamente, eléctricamente o de otra manera, unos de otros.

De manera alternativa, el primero y el segundo de los electrodos positivos o grupos de electrodos pueden configurarse de modo que el primer electrodo, o al menos algunos del primer grupo de electrodos, también comprenda el segundo electrodo, o al menos algunos del segundo grupo de electrodos.

En toda la descripción y en las reivindicaciones de esta especificación, las palabras "comprender" y "contener" y variaciones de las palabras, por ejemplo, "que comprende" y "comprende", significan "incluir, pero sin limitarse a", y no pretenden excluir (y no excluyen) otros grupos, aditivos, componentes, números enteros o pasos.

En toda la descripción y en las reivindicaciones de esta especificación, el singular abarca el plural a menos que el contexto requiera algo diferente. En particular, cuando se usa el artículo indefinido, la especificación debe entenderse como algo que contempla pluralidad, así como también singularidad, a menos que el contexto requiera algo diferente.

Rasgos distintivos, números enteros, características, compuestos, residuos o grupos químicos descritos en combinación con un aspecto particular, forma de realización o ejemplo de la invención deben entenderse como aplicables a cualquier otro aspecto, forma de realización o ejemplo descrito aquí, a menos que sean incompatibles con los mismos.

Breve descripción de los dibujos

Para un mejor entendimiento de la presente invención y para mostrar cómo puede efectuarse, se hará referencia ahora por medio de ejemplo a los dibujos acompañantes, en los cuales:

FIGURA 1 es un diagrama esquemático de una celda de litio-azufre de una forma de realización de la invención;

FIGURA 2 muestra un gráfico de carga-descarga para una celda convencional de dos electrodos de litio-azufre;

FIGURA 3 muestra un gráfico de descarga para la celda de la FIGURA 1; y

FIGURA 4 muestra un gráfico de carga para la celda de la FIGURA 1.

Descripción detallada de la invención

Un mejoramiento de las características de energía de las baterías de litio-azufre conocidas puede lograrse impidiendo la formación de soluciones altamente concentradas de los productos intermedios de la reducción de azufre (polisulfuros de litio) durante la carga y descarga de tales baterías de litio-azufre. Se propone por parte de la presente solicitante tener varios (antes que uno) electrodos positivos en una batería de litio-azufre. Los electrodos positivos se conectan preferiblemente en al menos dos grupos. Un diagrama esquemático de una celda de litio-azufre que comprende dos (grupos de) electrodos se muestra en la FIGURA 1. En particular, se muestra una celda 1 que comprende un electrodo 2 negativo de litio, un primer electrodo 3 positivo hecho de carbón, y un segundo electrodo 4 positivo hecho de azufre. El electrodo 2 se separa del primer electrodo 3 positivo por un separador 5; y el segundo electrodo 4 positivo se separa del

primero electrodo 3 positivo mediante un separador 6. Además, se proporciona un electrolito 7 entre los diversos electrodos.

El uso de dos (dos grupos de) electrodos 3, 4 positivos permite separación espacial de las reacciones de la reducción (oxidación) electroquímica de azufre y polisulfuros de litio para impedir la formación de soluciones altamente concentradas de polisulfuros de litio. Un electrodo positivo (o un grupo de los mismos) se usa durante la carga de la batería de litio-azufre, mientras que otros se usa durante la descarga del mismo.

El mecanismo operativo de una batería de litio-azufre con dos electrodos positivos es tal como sigue:

La oxidación de polisulfuros de litio de cadena corta disueltos en el electrolito para formar polisulfuros de litio de cadena larga tendrá lugar durante la carga del electrodo positivo usado para cargar ("electrodo de carga"). Esquemáticamente el proceso puede describirse como:

$$2Li_2Sk - 2e - 2Li^+ \rightarrow Li_2S_{(2k)} + 2Li^0. \quad (6)$$

Los polisulfuros de cadena larga se difunden hacia el segundo electrodo positivo (o un grupo de electrodos), que no estaba polarizado durante la carga. Aquellos polisulfuros de cadena larga interactúan luego con productos insolubles de la reducción completa de azufre, sulfuro de litio y disulfuro de litio, que se encuentran presentes en los poros del electrodo:

$$Li_2S_{2k} + Li_2S \rightarrow 2Li_2S_{(k)} \quad (7)$$

Los polisulfuros de litio de cadena corta (solubles en electrolito) se forman como resultado de esta reacción. Éstos se difunden además hacia el electrodo positivo polarizado donde se reducen electroquímicamente para formar polisulfuros de cadena más larga. De esta manera, la carga de la batería de litio-azufre de electrodos múltiples continúa hasta que se completa la oxidación de sulfuro de litio y disulfuro de litio o hasta que se llenan completamente los poros del electrodo de carga. Como resultado, el azufre producido durante la oxidación de polisulfuros de litio se forma dentro del electrodo (electrodos) positive(s) que se usó para cargar.

La descarga de la celda se realiza mediante una carga conectada entre el electrodo negativo y el electrodo positivo que no estaba polarizada durante la carga. Inicialmente, la reducción de azufre disuelto en el electrolito ocurre en este electrodo positivo. Los polisulfuros de litio de cadena larga y de cadena media que son bien solubles en el electrolito se producen como resultado de la reducción de azufre durante la descarga. Estos polisulfuros se difunden hacia otro electrodo (no polarizado durante la descarga), el cual contiene azufre elemental. Los polisulfuros de cadena media interactúan con el azufre elemental contenido en este electrodo para formar polisulfuros de cadena larga:

$$L_2S_k + nS \rightarrow Li_2S_{(k+n)}, \quad (8)$$

donde k = 2 - 4.

Los polisulfuros de litio de cadena larga producidos de esta manera se difunden hacia el electrode positive, que se está polarizando, donde se reducen a polisulfuros de litio de cadena media. Por lotanto, como resultado de este proceso de traslado, la reducción de azufre contenido en el electrodo no polarizado ocurre en el electrodo polarizado. Soluciones altamente concentradas y altamente viscosas de polisulfuros de litio en el electrolito no se producen durante este proceso, lo cual permite un incremento significativo de la capacidad total de los electrodos positivos y, por lo tanto, de la energía específica de las baterías de litio-azufre.

La carga y descarga de la batería pueden realizarse conectando diversas cantidades de electrodos para formar grupos de electrodos polarizados y no polarizados lo cual proporciona un control flexible sobre la conducta de carga-descarga de una batería de litio-azufre.

Ejemplos

Ejemplo 1 de preparación del primer electrodo positivo para la celda o batería de electrodos múltiples de litio-azufre de acuerdo con la presente invención.

Un electrodo que comprende 90% de carbón y 10% de politetrafluoroetileno (PTFE) como un aglutinante fue producido tal como sigue:

se agregaron 200 ml de isobutanol a 10 ml de suspensión acuosa al 50% de politetrafluoroetileno (PTFE) y se mezclaron cuidadosamente para obtener un gel blanco, semitransparente homogéneo. 45 g de negro de humo (Ketjenblack® EC-600JD, disponible en Akzo Nobel Polymer Chemicals BV, Países Bajos) fueron puestos en un mortero de ágata. Este gel fue agregado al negro de humo y molido cuidadosamente para producir una suspensión plástica homogénea. Se fabricaron tiras de 50 micras de grosor y 40 mm de anchura a partir de esta suspensión y se comprimió además en una prensa de rodillo. Dos de estas tiras de carbón fueron remojadas en isobutanol durante 30

minutos. Estas tiras de carbón remojadas fueron usadas para hacer un electrodo de carbón poniendo una rejilla de aluminio entre las tiras y comprimiendo más esta pila en una prensa de rodillo. El grosor del electrodo resultante fue de 100 micras su porosidad puede 84%.

Ejemplo 2 de preparación del segundo electrodo positivo para la celda o batería de electrodos múltiples de litio-azufre según la presente invención.

Un electrodo positivo que comprende 80% de azufre sublimado (disponible en Fisher Scientific, Loughborough, Reino Unido), 10% de negro de humo electro-conductor (Ketjenblack® EC-600JD, disponible en Akzo Nobel Polimer Chemicals BV, Países Bajos) y 10% de politetrafluoroetileno (PTFE) como un aglutinante fue producido tal como sigue.

Una mezcla de componentes secos (carbón y azufre) en una proporción de masa de 1:8 fue molida en un molino de alta velocidad Microtron MB550 durante 10-15 minutos. Se adicionaron 200 ml de isobutanol a 10 ml de una suspensión acuosa de politetrafluoroetileno (PTFE) y mezclados cuidadosamente para obtener un gel homogéneo, semitransparente, blanco. Se colocaron 45 g de mezcla molida de azufre y carbón en un mortero de ágata. Se adicionó un gel de PTFE producido de esta manera a esta mezcla de sustancias secas y se molieron cuidadosamente para hacer una suspensión plástica homogénea. Se fabricaron tiras de carbón de 50 micras de grosor y 40 mm de anchura a partir de esta suspensión usando una prensa de rodillo. Luego, se pusieron dos tiras de carbón en isobutanol durante 30 minutos para remojar. Los electrodos fueron preparados a partir de las tiras remojadas de carbón en una prensa de rodillo comprimiendo dos tiras de carbón con una rejilla de aluminio entre ellas. El grosor del electrodo resultante fue de 100 micras, su porosidad fue de 74% y su capacitancia fue de 6.3 imAh/cm^2.

Ejemplo 3 (no según la invención)

El electrodo de azufre del ejemplo 2 fue usado en una celda pequeña de laboratorio incrustada en una carcasa de acero inoxidable. El área de superficie de los electrodos fue de aproximadamente 5 cm². El electrodo de azufre fue secado al vacío a +50 °C durante 24 horas. Se usó un separador Celgard® como un separador poroso (una marca comercial Tonen Chemical Corporation, Tokio, Japón, también disponible en Mobil Chemical Company, Films Division, Pittsford, N.Y.). Se usó una lámina de litio de 38 micras de grosor (Chemetall, Inc, USA) para el electrodo negativo. Se usó una solución de 1.0 M de trifluorometanosulfonato de litio (disponible en 3M Corporation, St. Paul, Minn.) en sulfolano como un electrolito.

La celda fue ensamblada de la siguiente manera. El electrodo de azufre secado preliminar fue colocado en la carcasa de acero inoxidable. El electrolito fue depositado en el electrodo mediante una jeringa en la cantidad necesaria para empapar completamente. Luego, el separador fue colocado sobre el electrodo. El electrolito fue depositado sobre el separador por medio de una jeringa en la cantidad necesaria para empapar completamente. Luego, el electrodo de litio fue colocado sobre el separador y la celda fue sellada herméticamente por una tapa de acero inoxidable. La célula fue mantenida temperatura ambiente durante 24 horas antes del sitio. Se realizó un ensayo de carga-descarga a una carga de 0.3 mA/cm^2 con la terminación de carga y descarga 2.8V y 1.5V respectivamente. Las curvas de carga-descarga se muestran en la FIGURA 2 (no según la invención).

Ejemplo 4

El electrodo de carbón del ejemplo 1 de preparación y el electrodo de azufre del ejemplo 2 de preparación fueron usados en una pequeña celda de laboratorio hecha guardada en una cubierta de acero inoxidable. El diseño de la celda proporcionó un electrodo de contacto adicional.

La superficie de cada electrodo fue de aproximadamente 5 cm². El electrodo de carbón del ejemplo 1 y el electrodo de azufre del ejemplo 2 fueron secados al vacío a 50 °C durante 24 horas antes de insertarse a la celda. Fue usado un separador Celgard(R) 3501 como un separador poroso (una marca comercial de Tonen Chemical Corporation, Tokio, Japón, también disponible en Mobil Chemical Company, Films Division, Pittsford, N.Y.). Una lámina de litio de 38 micras de grosor (suministrada por Chemetall, Inc, Estados Unidos de América) fue usada para el electrodo negativo. Fue usada una solución de 1.0 M de trifluorometanosulfonato de litio (disponible en 3M Corporation, St. Paul, Minn.) en sulfolano como el electrolito.

La celda fue ensamblada de la siguiente manera. El electrodo de azufre secado preliminar 20 fue colocado en una carcasa de acero inoxidable. El electrolito fue depositado sobre el electrodo por medio de una jeringa en una cantidad necesaria para empapado completo. Luego, el separador fue colocado sobre el electrodo. El electrolito fue depositado sobre el separador por medio de una jeringa en una cantidad necesaria para empapado completo. Luego, el electrodo de carbón fue colocado sobre el separador y empapado con un electrolito similar al del electrodo de azufre. El separador empapado con electrolito fue colocado sobre el electrodo de carbón. Luego, el electrodo de litio fue colocado sobre separador y la celda fue sellada herméticamente. La celda fue mantenida temperatura ambiente durante 24 horas antes de los ciclos.

Se realizó un ciclo de carga-descarga de la celda a una carga de 0.3 mA/cm^2 con terminación de carga y descarga 2.8V y 1.5V respectivamente.

La carga de la celda fue realizada usando electrodos de litio y de azufre. La descarga fue realizada usando electrodos de litio y carbón. Las curvas de carga-descarga obtenidas se muestran en la FIGURA 3.

REIVINDICACIONES

1. Una celda o batería de electrodos múltiples de litio-azufre que comprende:

(a) al menos un electrodo negativo hecho de litio metálico, aleaciones de litio o materiales que absorben litio;

(b) al menos primeros y segundos electrodos positivos o grupos de electrodos positivos, en cuyo caso al menos uno de los electrodos positivos contiene azufre o compuestos a base de azufre inorgánicos, orgánicos poliméricos, activos de manera electroquímica y el primero y el segundo electrodos positivos o grupos de electrodos son distintos unos de otros; y

(c) un electrolito que es una solución de una o de varias sales en uno o varios disolventes dispuestos entre los electrodos negativos y positivos;

(d) en cuyo caso el primer electrodo positivo o un grupo de electrodos positivos se configura para cargar y el segundo electrodo positivo o un grupo de electrodos positivos se configura para descargar.

2. Una celda o batería tal como se reivindica en la reivindicación 1, en la cual al menos uno de los electrodos positivos o grupos de electrodos positivos es un electrodo poroso que comprende carbón.

3. Un procedimiento de cargar o descargar una celda o batería de litio-azufre, tal como se ha reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el cual, durante la carga se conecta una fuente de corriente de carga al electrodo negativo y solamente al primer electrodo positivo o primer grupo de electrodos positivos, y durante la descarga se conecta una carga entre el electrodo negativo y solamente el segundo electrodo positivo o segundo grupo de electrodos positivos.

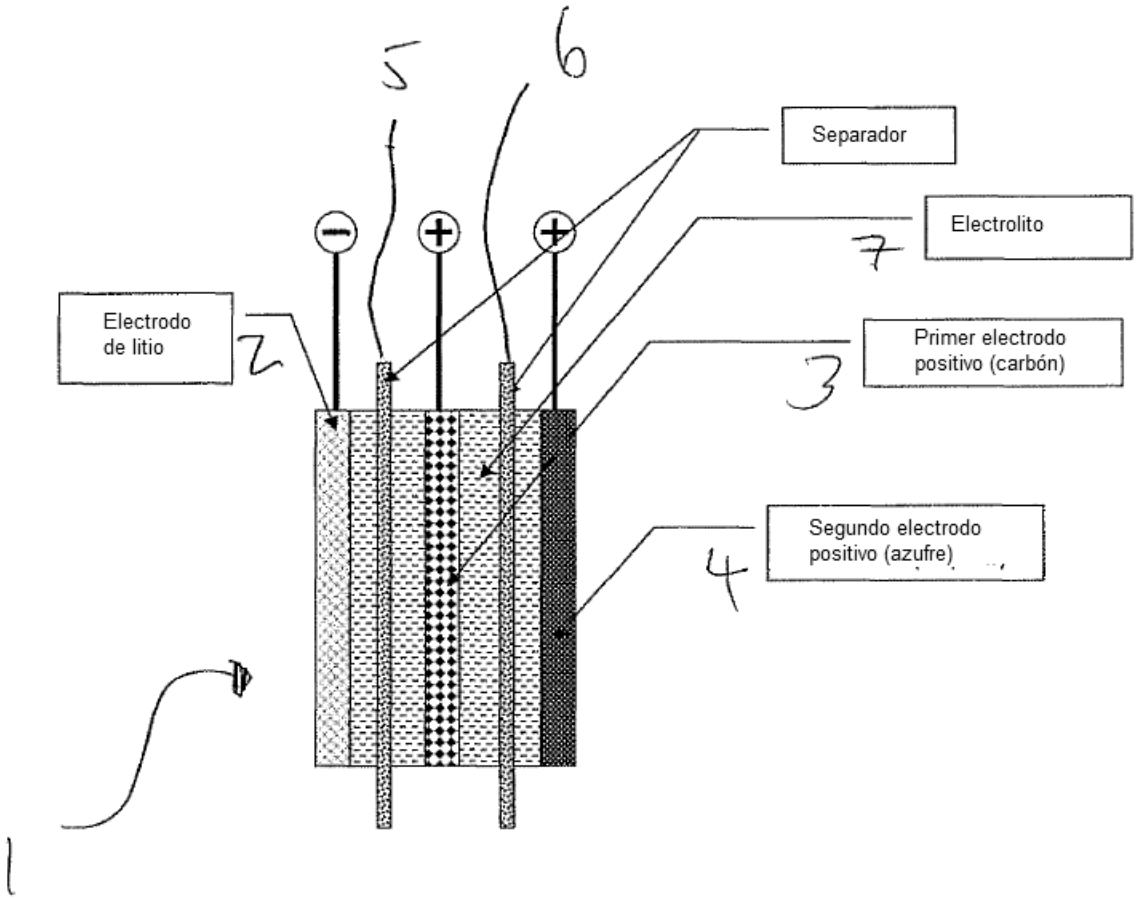


Fig. 1: Un diagrama esquemático de celda de litio-azufre que comprende dos (grupos de) electrodos

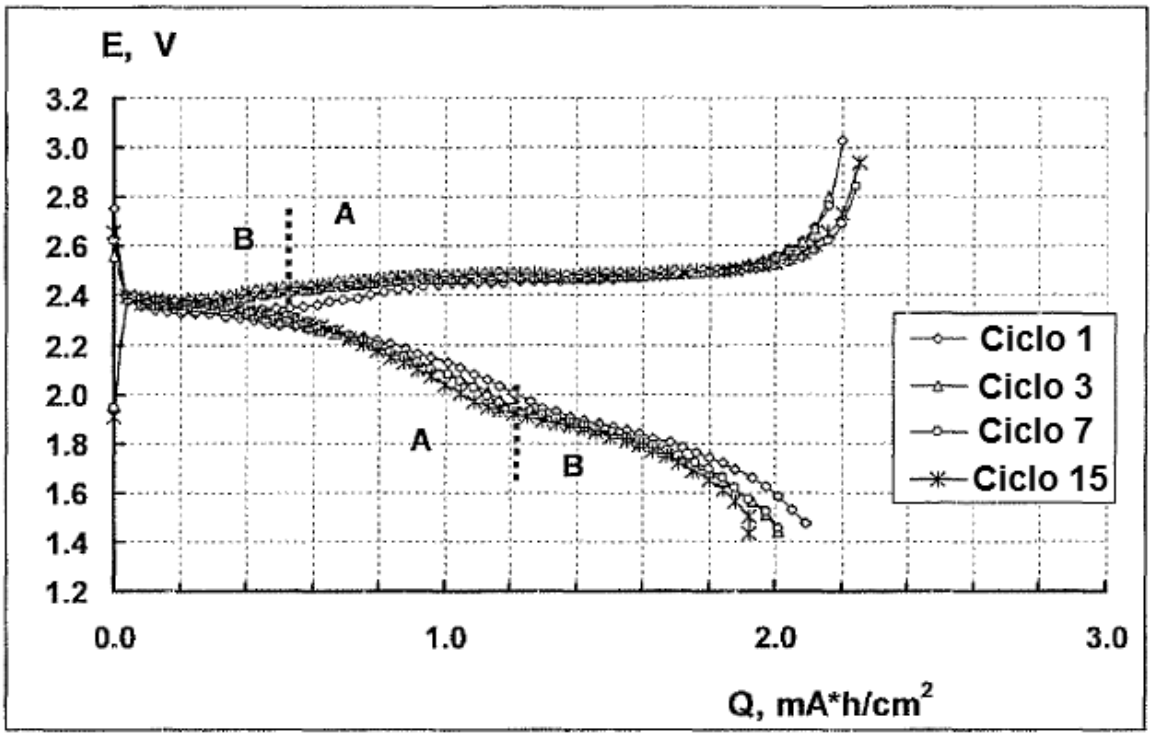
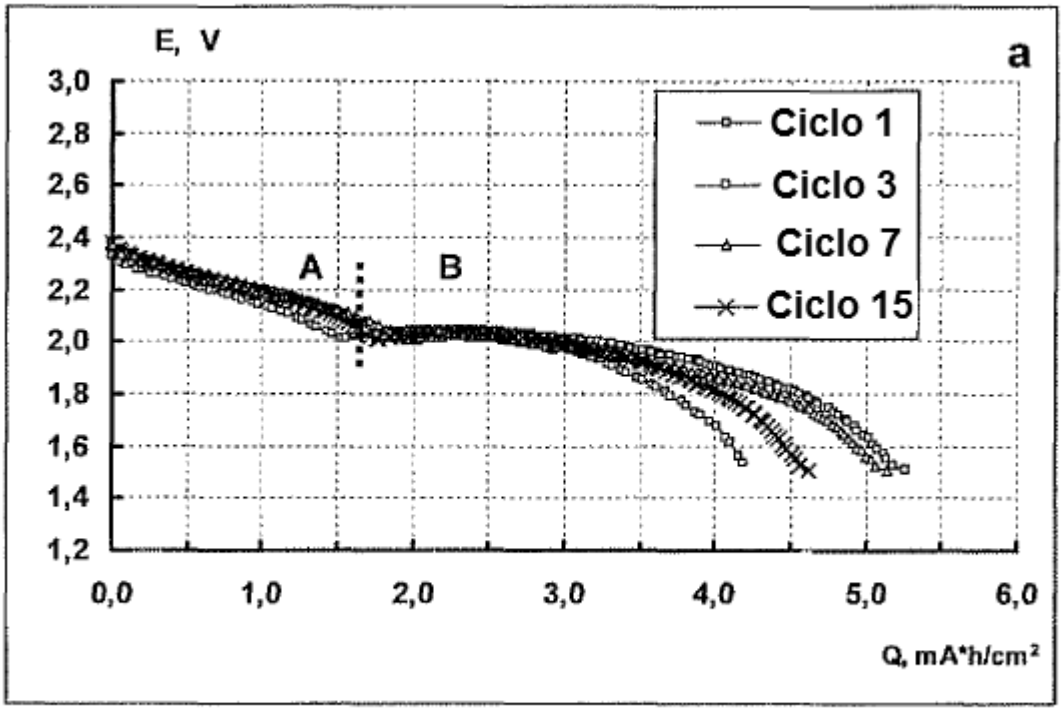


Fig. 2: Curvas de carga-descarga en celda de 2 electrodos de litio-azufre



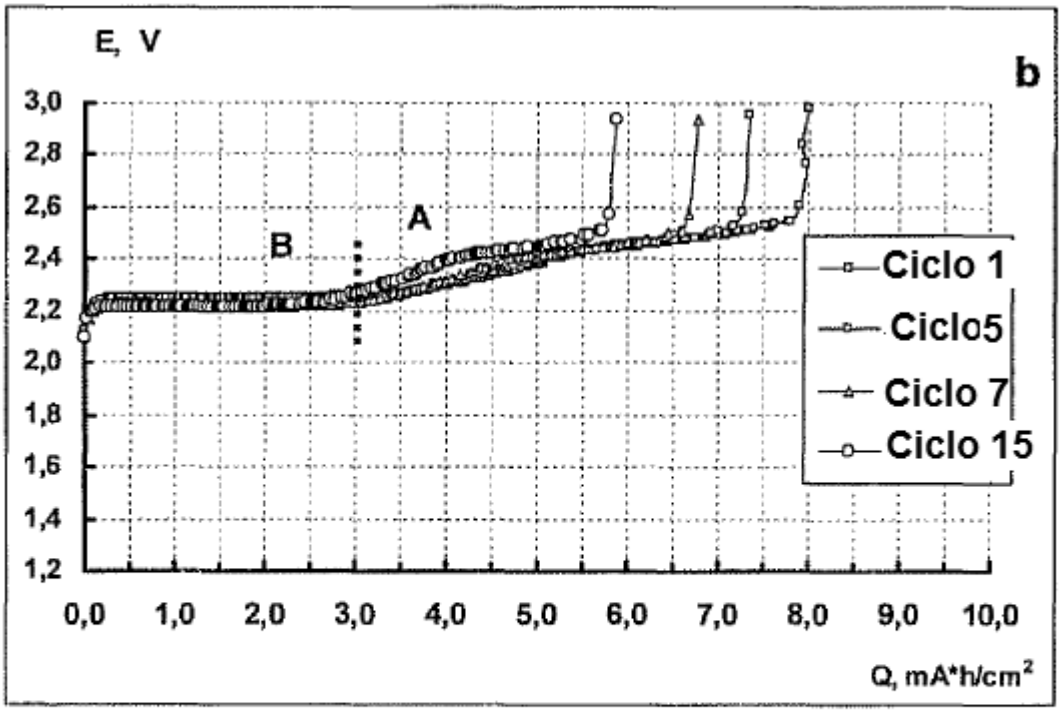


Fig. 3: Curvas de descarga (a) y de carga (b) en celda de 3 electrodos de litio-azufre