

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 777**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/134** (2010.01)

**H01M 4/1395** (2010.01)

**H01M 12/08** (2006.01)

**H01M 4/40** (2006.01)

**H01M 4/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2011 PCT/CA2011/050737**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2012 WO12071668**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2011 E 11845009 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 2647081**

54 Título: **Batería de litio-aire**

30 Prioridad:

**01.12.2010 CA 2724307**

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

**30.09.2020**

73 Titular/es:

**HYDRO-QUEBEC (100.0%)  
75 Boulevard René-Lévesque Ouest  
Montréal, QC H2Z 1A4, CA**

72 Inventor/es:

**ZAGHIB, KARIM;  
TROTTIER, JULIE y  
GUERFI, ABDELBAST**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 784 777 T3

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

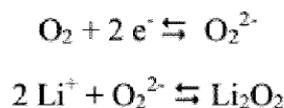
**DESCRIPCIÓN**

Batería de litio-aire

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de elaboración de una batería de litio-aire, así como a la batería obtenida.

**Estado de la técnica**

- 10 Una batería denominada de "litio-aire" es una batería que comprende un electrodo negativo y un electrodo positivo separados por un electrolito. Cada uno de los electrodos está en forma de una película delgada. El electrodo negativo está generalmente constituido por una película de metal elegido de entre litio y aleaciones de litio. El electrodo positivo comprende carbono poroso y eventualmente un catalizador. Una batería de "litio-aire" funciona por reacción entre el óxido del aire (que actúa como materia activa del electrodo positivo) y el litio del electrodo negativo.
- 15 El electrolito puede ser un electrolito sólido polimérico, un electrolito líquido que impregna un separador o una cerámica. Una batería de litio-aire funciona basándose en las siguientes reacciones que se producen en el electrodo positivo:



- 20 Por lo tanto, una batería de litio-aire está perfectamente adaptada para funcionar en un medio ambiente, en contacto con el aire.

- 25 Durante la 1ª descarga de una batería de litio-aire, las reacciones en el electrodo positivo son  $\text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$  y  $2 \text{Li}^+ + \text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ , estando estas reacciones favorecidas por la presencia de un catalizador (en particular  $\text{MnO}_2$ ) en el material del electrodo. Al mismo tiempo, la reacción en el electrodo negativo es  $2 \text{Li} \rightarrow 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^-$ .

- 30 Durante el funcionamiento de una batería de litio-aire, se forma una capa de pasivación en la superficie del electrodo negativo frente a la película que forma el electrolito. Esta capa de pasivación está constituida esencialmente por  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Esta capa tiene el efecto favorable de limitar la formación de dendritas sobre el electrodo negativo, corriendo las dendritas el riesgo de perforar la película que forma el electrolito. Sin embargo, el grosor de esta capa de pasivación aumenta a lo largo de realizaciones de ciclos sucesivas, lo cual tiene como resultado una pérdida de capacidad de la batería a lo largo del tiempo.

- 35 El documento JP2010198798 describe una batería que comprende un cátodo, un ánodo y un electrolito, comprendiendo el cátodo una región hidrófila y una región hidrófoba.

- El documento WO2010061451 describe una batería de aire que comprende un electrolito no acuoso, que contiene una sal de sulfonimida, y un electrodo de aire que comprende un material de carbono.

40

**Sumario**

- 45 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una batería de litio-aire en la que la pérdida de capacidad sea menor que en las baterías de litio-aire de la técnica anterior, así como un procedimiento para la elaboración de dicha batería.

- 50 Una batería según la invención, denominada de litio-aire, comprende un electrodo negativo y un electrodo positivo separados por un electrolito. El electrodo negativo está constituido por una película de material metálico elegido de entre litio y aleaciones de litio. El electrodo positivo comprende una película de material de carbono poroso sobre un colector de corriente y el electrolito es una disolución de una sal de litio en un disolvente polimérico, comprendiendo dicho electrolito además un líquido iónico hidrófobo. Está caracterizada porque la superficie del electrodo negativo frente al electrolito lleva una capa de pasivación que contiene esencialmente  $\text{Li}_2\text{S}$  y/o  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$  y eventualmente  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , y el contenido en azufre aumenta en el grosor de dicha capa de pasivación, desde la cara en contacto con la película del material metálico hasta la cara en contacto con el electrolito.

- 55 La presencia de S se constata mediante un análisis por MET. La eventual presencia de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  se constata mediante un análisis por XPS.

- 60 El procedimiento de la presente invención para la elaboración de una batería que comprende un electrodo negativo y un electrodo positivo separados por un electrolito, en el que el electrodo negativo está constituido por una película de material metálico elegido de entre litio y aleaciones de litio, el electrodo positivo comprende una película de material de carbono poroso sobre un colector de corriente y el electrolito es una disolución de una sal de litio en un

disolvente polimérico, comprendiendo dicho electrolito además un líquido iónico hidrófobo, consiste en elaborar el electrodo positivo, el electrolito y una película del material metálico destinada a formar el electrodo negativo, y en ensamblar el electrodo positivo, el electrolito y la película de material metálico. Está caracterizado porque comprende una etapa que consiste en someter la película de material metálico a una atmósfera gaseosa que contiene SO<sub>2</sub>.

### Descripción detallada de la invención

En una batería de litio-aire según la invención, para la elaboración del electrodo negativo se usa una película de material metálico constituido por litio o por una aleación de litio que contiene al menos el 90 % en masa de litio. La película de dicho material metálico tiene preferiblemente un grosor de entre 10 y 500 μm. La aleación de litio puede ser, por ejemplo, una aleación de Li-Al, Li-Mg, Li-Al-Mg, Li-Zn o Li-Si, o un nitruro de litio.

Tras el tratamiento mediante SO<sub>2</sub>, la película de litio o de aleación de litio lleva sobre su superficie una capa de pasivación que contiene esencialmente Li<sub>2</sub>S y/o Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y eventualmente Li<sub>2</sub>O y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y el contenido en azufre aumenta en el grosor de dicha capa de pasivación, desde la cara en contacto con la película de material metálico hasta la cara en contacto con el electrolito.

El tratamiento de la película de material metálico destinada a formar el electrodo negativo de una batería de litio-aire según la presente invención se lleva a cabo poniendo la película de material metálico en contacto con una mezcla gaseosa que contiene SO<sub>2</sub>. Dicha atmósfera gaseosa contiene esencialmente SO<sub>2</sub>, estando el complemento constituido por un gas inerte, en particular nitrógeno. Preferiblemente, la atmósfera gaseosa que rodea la película de material metálico que va a tratarse contiene al menos 0,1 cm<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub> por cm<sup>2</sup> de superficie metálica (litio o aleación de litio) que va a tratarse, entendiéndose que la velocidad de reacción de SO<sub>2</sub> con litio aumenta con el contenido en SO<sub>2</sub> de dicha atmósfera. Un contenido de 1 a 10 cm<sup>3</sup> por cm<sup>2</sup> de metal es particularmente ventajoso.

El tratamiento del material metálico mediante SO<sub>2</sub> se lleva a cabo a una temperatura de entre 0°C y 120°C. Se pone ventajosamente en práctica a la temperatura habitual, en particular de 15°C a 30°C.

El contacto entre el material metálico y la mezcla gaseosa que contiene SO<sub>2</sub> se mantiene durante una duración suficiente para obtener una capa de pasivación que tiene un grosor de 1 nm a 1 μm. Esta duración depende esencialmente de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción y del contenido en SO<sub>2</sub> de la mezcla gaseosa. La determinación de la duración está al alcance del experto en la técnica, cuando se determinan el contenido en SO<sub>2</sub> y la temperatura.

En un primer modo de realización, la película de material metálico destinada a formar el electrodo negativo de la batería de litio-aire según la invención se trata mediante SO<sub>2</sub> antes de su ensamblaje a los demás elementos de la batería. El tratamiento se lleva a cabo entonces en un recinto anhidro, y la película obtenida después del tratamiento debe conservarse y manipularse (especialmente durante el ensamblaje de la batería) en una atmósfera anhidra.

En un segundo modo de realización, la película de material metálico se trata mediante SO<sub>2</sub> después de su ensamblaje con el electrodo positivo y el electrolito. En este segundo modo de realización, se ensambla una película de material metálico, una película de electrolito y el electrodo positivo, se introduce el ensamblaje en una envuelta que comprende medios para las entradas y las salidas de corriente, así como medios para introducir una atmósfera gaseosa, se sella la envuelta, se inyecta en la misma una mezcla gaseosa que contiene SO<sub>2</sub> que se mantiene. A continuación, se desconectan los medios de introducción de la mezcla gaseosa y vuelve a sellarse la envuelta.

La envuelta puede ser una envuelta flexible denominada "metaloplástica", constituida por una lámina que incluye películas plásticas y películas metálicas alternadas. Para una batería denominada de "pila de botón", la envuelta es una cápsula metálica que comprende, por una parte, un fondo dotado de perforaciones y solidario respecto a la periferia que forma el polo positivo y, por otra parte, una tapa que forma el polo negativo.

Según un 3<sup>er</sup> modo de realización, se elabora una batería de manera continua, a partir de una película de material metálico, una película que forma el electrolito y una película que forma el electrodo positivo, haciendo pasar dichas películas en una atmósfera gaseosa que contiene SO<sub>2</sub> en el dispositivo en el que se ensamblan y en la entrada de dicho dispositivo. La película de material metálico se trata de ese modo antes y durante su ensamblaje con la película que forma el electrodo positivo y con la película que forma el electrolito. Un procedimiento por colaminación bajo atmósfera SO<sub>2</sub> es particularmente interesante para ensamblar los constituyentes de la batería de manera continua. En este modo de funcionamiento, la película de material metálico se lamina para llevarse a su grosor final, se somete a una atmósfera de SO<sub>2</sub> a la salida del laminador, luego se colamina con la película que forma el electrolito y la película que forma el electrodo positivo en una atmósfera de SO<sub>2</sub>. Cuando el material metálico destinado a formar el electrodo negativo es litio, este modo de funcionamiento es particularmente ventajoso. El litio tiene una gran sensibilidad al oxígeno de modo que una película de litio "vivo" desprovista de una capa de pasivación es muy difícil de obtener y de conservar. Una película de litio lleva sobre su superficie una capa de pasivación denominada "natural" constituida esencialmente por Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y eventualmente LiOH, teniendo esta capa de pasivación efectos nefastos sobre la capacidad de una batería en la que se usa la película de litio como

electrodo negativo. La laminación de una película de litio que comprende una capa de pasivación "natural" tiene el efecto de suprimir dicha capa de pasivación. Cuando la laminación se lleva a cabo en una atmósfera  $\text{SO}_2$ , o cuando la película de litio laminada entra inmediatamente en una atmósfera  $\text{SO}_2$  a la salida del laminador, se forman compuestos de azufre  $\text{Li}_2\text{S}$  y  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en la superficie de la película de litio laminada que impiden o al menos limitan sustancialmente la formación de  $\text{Li}_2\text{O}$  o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . En todos los casos, la cara de la capa de pasivación en contacto con la película de litio es menos rica en compuestos de azufre que la cara en contacto con el electrolito. Por tanto, un procedimiento que consiste en ensamblar la película de electrodo negativo, la película de electrolito y la película del electrodo positivo mediante colaminación bajo atmósfera  $\text{SO}_2$  es particularmente ventajoso, especialmente cuando la película de ánodo es una película de litio.

En los diversos modos de realización descritos anteriormente, la batería obtenida está lista para funcionar.

El electrodo positivo de una batería de litio-aire según la presente invención está constituido por un material poroso depositado sobre un colector de corriente, comprendiendo dicho material poroso carbono que tiene una superficie específica alta, preferiblemente superior a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , más particularmente superior a  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . En particular, pueden usarse negros de carbono comercializados con las denominaciones Ketjen Black® o negro de Shawinigan®.

El material del electrodo positivo puede contener además un aglutinante polimérico. El aglutinante puede ser un polímero solvatante elegido de entre los polímeros que pueden usarse como disolventes de un electrolito, por ejemplo, los homopolímeros de óxido de etileno y los copolímeros de óxido de etileno. El aglutinante también puede ser un polímero no solvatante, por ejemplo, un copolímero de estireno-butadieno, o un polímero fluorado tal como un polifluorovinilideno (PVDF), un polihexafluoropropileno (HFP), un copolímero PVDF-HFP o un politetrafluoroetileno (PTFE).

El material poroso también puede contener un agente de conductividad electrónica, que puede ser un material de carbono que tiene una conductividad electrónica superior a la del carbono poroso usado para la matriz del electrodo positivo. Este agente de conductividad electrónica puede elegirse de entre los grafitos naturales o sintéticos, los nanotubos de carbono, las fibras de carbono, en particular fibras denominadas VGCF®.

Preferiblemente, durante la preparación del material poroso con vistas a la elaboración del electrodo positivo, se añade al carbono un compuesto que puede catalizar la reacción  $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{2-}$ . Como ejemplo de catalizador, pueden mencionarse los óxidos de metales, en particular  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , y los metales, en particular Pd, Pt y Rh o sus mezclas.

Un material destinado a formar el electrodo positivo de una batería de litio-aire comprende del 60 al 99 % de un material de carbono con una superficie específica alta; del 0 al 25 % de un aglutinante polimérico; del 0 al 10 % de un agente de conductividad electrónica. Dicho material contiene preferiblemente además del 0,1 al 10 % de un catalizador.

Se describe un electrolito de una batería de litio-aire que está constituido por una sal de litio en disolución en un disolvente líquido eventualmente gelificado mediante adición de un polímero, o en un disolvente polimérico eventualmente plastificado.

La sal de litio usada para el electrolito puede elegirse de entre las sales de litio habitualmente usadas en las baterías de litio y las baterías de iones de litio. Pueden mencionarse a modo de ejemplo las sales de litio de un anión de carga deslocalizada, elegido del grupo constituido por los aniones  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{AsF}_6^-$ , y los aniones que responden a una de las fórmulas  $\text{R}_F\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{R}_F\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{R}_F\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{(6-x)}(\text{CO}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}^-)_x$  o  $\text{C}_6\text{H}_{(6-x)}(\text{SO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}^-)_x$ , en las que  $1 \leq x \leq 4$  y  $\text{R}_F$  representa F, un grupo perfluoroalquilo que tiene preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo perfluoroarilo que tiene preferiblemente de 5 a 12 átomos de carbono. Pueden mencionarse en particular  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-\text{Li}^+$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-\text{Li}^+$  y  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ .

Un electrolito líquido se obtiene disolviendo la sal de litio en un disolvente líquido que puede ser un disolvente polar aprótico o un líquido iónico. En este caso, se usa preferiblemente un separador poroso impregnado por el electrolito líquido. De manera habitual, el separador puede ser una película de polietileno o de polipropileno.

El disolvente aprótico polar puede elegirse concretamente del grupo constituido por los éteres lineales y los éteres cíclicos, los ésteres, los nitrilos, los derivados nitrados, las amidas, las sulfonas, los sulfolanos, las alquilsulfamidas y los hidrocarburos parcialmente halogenados. Los disolventes particularmente preferidos son el dietil éter, el dimetoxietano, la glima, el tetrahidrofurano, el dioxano, el dimetiltetrahidrofurano, el formiato de metilo o de etilo, el carbonato de propileno o de etileno, los carbonatos de alquilo (en concreto el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo y el carbonato de metilpropilo), las butirolactonas, el acetonitrilo, el benzonitrilo, el nitrometano, el nitrobenzeno, la dimetilformamida, la dietilformamida, la N-metilpirrolidona, la dimetilsulfona, la tetrametilsulfona y las tetraalquilsulfonamidas que tienen de 5 a 10 átomos de carbono.

El disolvente líquido puede estar constituido por un líquido iónico. Por líquido iónico se entiende un compuesto que sólo contiene aniones y cationes que compensan sus cargas, y que es líquido a la temperatura de funcionamiento de

la batería. Pueden mencionarse concretamente las sales que tienen:

- un catión amonio, fosfonio, sulfonio, yodonio, piridinio, pirazolio, acetamidinio, oxazolio, tiazolio, pirrolodinio, piperidinio, imidazolio o guanidinio, y

- 5
- un anión elegido de entre
- \* los aniones Cl, Br, I, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, C(CN)<sub>3</sub><sup>-</sup>, [(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>B]<sup>-</sup>;
  - 10 \* los aniones sulfonato, sulfinato, fosfinato o fosfonato que llevan al menos un grupo alquilo o perfluoroalquilo,
  - \* los aniones BF<sub>4</sub><sup>-</sup> y PF<sub>6</sub><sup>-</sup> en los que al menos uno de los átomos de F está eventualmente sustituido por un grupo fluoroalquilo,
  - 15 \* fluoroalquilcarbonato, fluoroalquilsulfonato, bis(fluorosulfonil)imiduro, bis(trifluoroalquilsulfonil)imiduro, bis(trifluoroalquilsulfonil)metiluro, tris(trifluoroalquilsulfonil)metiluro y los aniones derivados de perfluoroalquilmalononitrilo.

20 Según la invención, se usan líquidos iónicos hidrófobos. A modo de ejemplos, pueden mencionarse los siguientes compuestos:

- bis-(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI-TFSI);
- fluorosulfonilimiduro de piridinio;
- 25 - bis(fluorosulfonil)imida de N-butil-N-metilpirrolidinio (PYR<sub>14</sub>FSI);
- bis(fluorosulfonil)imida de N-propil-N-metilpirrolidinio (PYR<sub>13</sub>FSI);
- 30 - bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-butil-N-metilpirrolidinio (PYR<sub>14</sub>TFSI);
- bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-propil-N-metilpirrolidinio (PYR<sub>13</sub>TFSI);
- bis-(trifluorometanosulfonil)imida de 1-octilpiridinio [OPYR]<sup>+</sup>-TFSI<sup>-</sup>
- 35 - bis-(trifluorometanosulfonil)imida de 1-octil-2-metilpiridinio [2MOPYR]<sup>+</sup>-TFSI<sup>-</sup>,
- bis-(trifluorometanosulfonil)imida de 1-octil-4-metilpiridinio [4MOPYR]<sup>+</sup>-TFSI<sup>-</sup>.

40 El electrolito líquido es preferiblemente una disolución en la que el contenido en sal de litio es de 0,1 a 2,5 mol/l.

Un electrolito polimérico según la invención puede obtenerse disolviendo la sal de litio en un polímero solvatante.

45 El polímero solvatante puede ser un polímero reticulado o no, que lleva o no grupos iónicos injertados. Un polímero solvatante es un polímero que lleva unidades recurrentes solvatantes que contienen al menos un heteroátomo elegido de entre azufre, oxígeno, nitrógeno y flúor. A modo de ejemplo de polímeros solvatantes, pueden mencionarse los poliéteres estructura lineal, de peine o en bloque, que forman o no una red, a base de poli(óxido de etileno), o los copolímeros que contienen el motivo de óxido de etileno u óxido de propileno o alil glicidil éter, los polifosfacenos, las redes reticuladas a base de polietilenglicol reticulado mediante isocianatos o las redes obtenidas mediante policondensación y que llevan grupos que permiten la incorporación de grupos reticulables. También

50 pueden mencionarse los copolímeros de bloques en los que algunos bloques llevan funciones que tienen propiedades redox. Evidentemente, la lista anterior no es limitativa, y pueden usarse todos los polímeros que presentan propiedades solvatantes. Se prefieren particularmente los poliéteres.

55 En un electrolito polimérico, la proporción de sal de litio se elige preferiblemente de tal manera que la razón molar de "unidad solvatante / átomo de Li" es de entre 10 y 40, entendiéndose que "unidad solvatante" designa la unidad recurrente solvatante que contiene al menos un heteroátomo elegido de entre azufre, oxígeno, nitrógeno y flúor, tal como se definió anteriormente. Cuando el polímero solvatante es un poli(óxido de etileno), la razón molar O/Li es preferiblemente de entre 10 y 40.

60 La presencia de un polímero solvatante en el electrolito limita de manera significativa la reacción del litio del ánodo con agua (es decir, la formación de LiOH), que procede, por ejemplo, de la atmósfera que rodea a la batería de litio-aire y que proporciona el oxígeno necesario para su funcionamiento.

65 El polímero puede plastificarse eventualmente mediante adición de un disolvente líquido, elegido de entre los que pueden usarse para la elaboración de un electrolito líquido. Cuando el electrolito polimérico contiene un disolvente

líquido que actúa como plastificante, el contenido en disolvente líquido es preferiblemente inferior al 10 % en masa.

La presencia de un líquido iónico hidrófobo en el electrolito de una batería de litio, como disolvente principal o como agente de plastificación de un disolvente polimérico, según la invención impide el contacto del agua con el litio metálico. La combinación de polímero / líquido iónico evita la transformación del litio metálico en  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Esta propiedad se traduce en una disminución sustancial de la impedancia inicial, un aumento de la capacidad inicial y la conservación de la capacidad durante la realización de ciclos, independientemente del hecho de que la batería funcione en una atmósfera de aire seco o en una atmósfera de aire húmedo.

Se describe un disolvente del electrolito que puede estar constituido además por una mezcla de un disolvente líquido aprótico elegido de entre los disolventes líquidos apróticos mencionados anteriormente y por un polímero polar que comprende unidades que contienen al menos un heteroátomo elegido de entre azufre, nitrógeno, oxígeno y flúor. A modo de ejemplo de un polímero polar de este tipo, pueden mencionarse los polímeros que contienen principalmente unidades derivadas de acrilonitrilo, fluoruro de vinilideno, N-vinilpirrolidona o metacrilato de metilo. La proporción de líquido aprótico en el disolvente puede variar del 1 % (correspondiente a un polímero plastificado) al 99 % (correspondiente a un líquido gelificado).

Un electrolito de gel polimérico está constituido preferiblemente por al menos el 75 % en masa de una disolución de una sal de litio en un disolvente líquido y como máximo el 25 % en masa de polímero, y la disolución de sal en el disolvente líquido tiene un contenido en sal de entre 0,1 M y 2,5 M/l.

En un modo de realización, el electrolito de la batería es una disolución sólida de una sal de litio en un polímero solvatante. Los poliéteres con 3 o 4 ramas son polímeros solvatantes particularmente preferidos. La masa molar del polímero no es crítica. Se elige preferiblemente un polímero que tiene una masa molar de entre 1000 y  $10^6$ , por ejemplo de aproximadamente 10000.

La presencia de un líquido iónico en el electrolito según la invención cuyo disolvente es un polímero solvatante permite disminuir la impedancia total, aumentar la capacidad inicial y mantener la capacidad durante el funcionamiento de la batería bajo la atmósfera de aire. La adición de un líquido iónico hidrófobo permite aumentar la capacidad inicial y su mantenimiento durante el funcionamiento, incluso en presencia de aire húmedo.

La adición de óxidos inorgánicos al electrolito polimérico permite mejorar las propiedades mecánicas del electrolito y su conductividad iónica, en particular cuando el contenido en óxido es inferior al 10 % en masa. La adición de óxidos no tiene un efecto negativo sobre la impedancia y la capacidad.

Además, se describe un electrolito de una batería de litio-aire que puede estar constituido además por una cerámica, por ejemplo  $\text{NaSiCoN}$ ,  $\text{LiSiCoN}$ ,  $(\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5)$ ,  $\text{Li}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  o  $(\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_{3-0,05}\text{Li}_2\text{O})$ .

Cuando el electrolito es una cerámica, o cuando el solvente del electrolito es un polímero seco, es preferible someter la batería a una primera realización de ciclos, a lo largo de los cuales se estabiliza la película de pasivación.

## Ejemplos

La presente invención se ilustra con más detalle con la ayuda de los siguientes ejemplos, a los que sin embargo no se limita.

### Ejemplo 1

Tratamiento de litio mediante  $\text{SO}_2$

Se preparó una película de litio que tenía un grosor de 38  $\mu\text{m}$  mediante laminación de una película de litio de 250  $\mu\text{m}$  suministrada por FMC Corporation (EE.UU.).

A continuación, se tomó una muestra de 3  $\text{cm}^2$  de la película de litio obtenida mediante laminación y se introdujo en una bolsa denominada de "metal-plástico" que a continuación se selló al vacío. Con la ayuda de una jeringa, se introdujeron 10  $\text{cm}^3$  de  $\text{SO}_2$  en la bolsa sellada y se dejaron en contacto durante una hora. A continuación, se colocó la bolsa de "metal-plástico" en una caja de guantes bajo helio, se extrajo la película de litio de la misma y se ensambló con un electrolito de la siguiente manera:

Litio/electrolítico/litio.

El electrolito usado es una disolución 1 M de  $\text{LiPF}_6$  en una mezcla 50/50 en volumen de carbonato de etilo (EC) y carbonato de dietilo (DEC).

Se midió la impedancia de maneta intermitente durante una duración de 256 h después del ensamblaje. La impedancia total (que resulta de la resistencia óhmica, de la resistencia de superficie de contacto y de la resistencia

difusional) es de 1000  $\Omega$ .

Otra muestra de la película de litio obtenida mediante laminación se sometió al mismo tratamiento mediante  $\text{SO}_2$ . Un análisis de XPS de la muestra tratada mediante  $\text{SO}_2$  muestra que la película de litio lleva una capa de pasivación que comprende  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . La presencia de  $\text{Li}_2\text{S}$  y  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$  en la capa de pasivación se muestra mediante un análisis de MET.

Ejemplo 2 (comparativo)

Tratamiento de litio con aire que tiene una tasa de humedad del 55 %

Se reprodujo el modo de funcionamiento del ejemplo 1, pero inyectando en la bolsa de "metal-plástico" 10  $\text{cm}^3$  de aire que tenía una tasa de humedad de 55, en lugar de 10  $\text{cm}^3$  de  $\text{SO}_2$ .

La impedancia total, medida de la misma manera que en el ejemplo 1, es de 4000  $\Omega$ , es decir, cuatro veces superior a la de la muestra tratada mediante  $\text{SO}_2$ . Este alto valor se debe a la reacción entre Li y la humedad del aire, que forma  $\text{LiOH}$  y  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Ejemplos 3-10

Uso de una película de litio como ánodo de una batería de litio.

Se elaboraron varias baterías del tipo de "pila de botón" ensamblando los siguientes elementos en una cápsula metálica que comprende un fondo dotado de perforaciones y solidario a la periferia que forma el polo positivo y una tapa que forma el polo negativo. Los electrodos negativos de las diferentes baterías son idénticos, al igual que los electrodos positivos.

El electrodo negativo es una película de litio con una superficie de 3  $\text{cm}^2$ , tomada de una película de litio tratada según el ejemplo 1.

El electrodo positivo es una película de un material compuesto que tiene un grosor de 50  $\mu\text{m}$  depositada sobre una rejilla de aluminio que tiene un grosor de 20  $\mu\text{m}$  que sirve como colector de corriente, estando dicho material compuesto constituido por una mezcla de  $\text{MnO}_2$ , carbono y PVDF como aglutinante en una razón en peso de 10/70/20.

El electrolito de cada batería es una disolución de una sal de litio en un disolvente. Se usaron diferentes electrolitos. Para la preparación de los electrolitos, se usaron los siguientes compuestos:

-  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}\cdot\text{Li}^+$  (LiFSI) o  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{Li}^+$  (LiTFSI) como sal de litio;

- una mezcla 50/50 de carbonato de etilo (CE) /carbonato de dietilo (DEC) como disolvente líquido, que impregna un separador de polipropileno;

- un poliéter de 4 ramas (PE4) con una masa molar de 10000,

- bis(fluorosulfonil)imida de N-propil-N-metilpirrolidinio ( $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$ ) como líquido iónico.

En los ejemplos 3 a 4, el electrolito es una disolución 0,5 M de LiFSI en una mezcla que comprende 10 partes en peso de polímero PE4 y 90 partes en peso de líquido iónico  $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$  que contiene 0,5 M/l de LiFSI.

En el ejemplo comparativo 5, el electrolito es una disolución 1 M de  $\text{LiPF}_6$  en EC/DEC 50/50.

En los ejemplos comparativos 6 y 7, el electrolito es una disolución sólida de LiTFSI en un polímero PE4, con una razón O/Li de 20/1, siendo Li el número de átomos Li aportados por LiTFSI y O el número de átomos de oxígeno del poliéter.

En el ejemplo comparativo 8, el electrolito es una disolución de LiTFSI en un polímero PE4, con una razón O/Li de 20/1, que contiene además  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , representando cada uno de los óxidos el 5 % en peso con respecto al peso total del electrolito.

En los ejemplos 9 y 10, el electrolito es una disolución 0,5 M de LiFSI en una mezcla que comprende 10 partes en peso de polímero PE4 y 90 partes en peso de líquido iónico  $\text{PYR}_{13}\text{FSI}$  que contiene 0,5 M/l de LiFSI, que contiene además  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , representando cada uno de los óxidos el 5 % en peso con respecto al peso total del electrolito.

El fondo de la cápsula comprende perforaciones con el fin de que el oxígeno del aire, que participa en la reacción

basándose en la cual funciona la batería, pueda penetrar en la batería. La pila de botón ensamblada se coloca en un recipiente estanco, cuya tapa está dotada de dispositivos para la entrada y salida de gas, así como de dispositivos para el paso de conductos eléctricos conectados a la pila de botón.

5 Para cada una de las baterías, se inyectó a continuación un gas en el recipiente y se midió la impedancia de manera intermitente hasta 256 horas.

10 Después de la estabilización, cada una de las baterías se cargó y descargó entre 2 V y 4 V con una corriente de 0,1 mA/cm<sup>2</sup>, y se determinó la capacidad reversible C<sub>0</sub> y la capacidad reversible residual C<sub>5</sub> después de 5 ciclos, ambas expresadas en mAh/g de carbono.

15 Las mediciones se realizaron con diferentes atmósferas en las pilas de botón. La siguiente tabla proporciona las características particulares de las diferentes pilas de botón (constitución del electrolito y atmósfera en la cápsula), así como la impedancia total I<sub>T</sub> (en ohm), la capacidad reversible inicial C<sub>0</sub> y la capacidad reversible C<sub>5</sub> después del 5º ciclo (en mA.h por gramo de carbono).

Ej. según la invención o comparativo	Electrolito	Atmósfera	I <sub>T</sub>	C <sub>0</sub>	C <sub>5</sub>
3	disolución 0,5 M de LiFSI en un disolvente polimérico constituido por Py13- FSI + 10 polímeros de 4 ramas	Aire seco	650	3700	3650
4	disolución 0,5 M de LiFSI en un disolvente polimérico constituido por Py13- FSI + 10 polímeros de 4 ramas	Aire al 55 % de humedad	645	3750	3675
5	disolución 1 M de LiPF <sub>6</sub> en EC/DEC 50/50	Aire al 55 % de humedad	2907	1905	450
6	LiTFSI + poliéter de 4 ramas, O/Li = 20/1	Aire seco	1200	2550	2500
7	LiTFSI + poliéter de 4 ramas, O/Li = 20/1	Aire al 55 % de humedad	2200	1800	390
8	LiTFSI + poliéter de 4 ramas, O/Li = 20/1 + 5 % de TiO <sub>2</sub> + 5 % de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5 % de SiO <sub>2</sub>	Aire seco	1100	2590	2580
9	disolución 0,5 M de LiFSI en un disolvente polimérico constituido por Py13- FSI + 10 polímeros de 4 ramas + 5 % de TiO <sub>2</sub> + 5 % de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5 % de SiO <sub>2</sub>	Aire seco	625	3900	3850
10	disolución 0,5 M de LiFSI en un disolvente polimérico constituido por Py13- FSI + 10 polímeros de 4 ramas + 5 % de TiO <sub>2</sub> + 5 % de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5 % de SiO <sub>2</sub>	Aire al 55 % de humedad	650	3851	3825

20 La comparación de los resultados de los ejemplos 3 a 4 muestra que, en una batería según la invención en la que el electrolito contiene un líquido iónico hidrófobo, la capacidad reversible inicial es alta y es estable durante el funcionamiento que comprende una sucesión de ciclos de descarga-carga (realización de ciclos), en atmósfera seca o húmeda.

25 Las prestaciones electroquímicas son inferiores en el ejemplo comparativo 5 debido a la presencia de agua en la atmósfera en la que se encuentra la pila de botón y debido al hecho de que el electrolito no contiene ningún polímero que impida o al menos limite la reacción del litio con el agua para formar LiOH, Li<sub>2</sub>O o Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

30 La comparación de los resultados de una realización de ciclos bajo aire húmedo (ejemplos 4, 5, 7 y 10) muestra que un electrolito líquido o un electrolito polimérico que no contiene líquido iónico da una capacidad inicial más baja, que además disminuye fuertemente a lo largo de la realización de ciclos.

La comparación de los resultados de una realización de ciclos bajo aire seco (ejemplos 3, 8 y 9) muestra que un electrolito polimérico confiere a la pila de botón de la invención estabilidad frente a la realización de ciclos, siendo la capacidad inicial más alta cuando el electrolito polimérico contiene un compuesto de "líquido iónico".

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la elaboración de una batería de litio y aire que comprende un electrodo negativo y un electrodo positivo separados por un electrolito, en el que el electrodo negativo está constituido por una película de material metálico elegido de entre litio y aleaciones de litio, el electrodo positivo comprende una película de material de carbono poroso sobre un colector de corriente y el electrolito es una disolución de una sal de litio en un disolvente polimérico, comprendiendo dicho electrolito además un líquido iónico hidrófobo, consistiendo dicho procedimiento en elaborar el electrodo positivo, el electrolito y una película del material metálico destinada a formar el electrodo negativo, y en ensamblar el electrodo positivo, el electrolito y la película de material metálico, caracterizado porque comprende una etapa que consiste en someter la película de material metálico a una atmósfera gaseosa que contiene SO<sub>2</sub>.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la película de material metálico tiene un grosor de entre 10 y 500 μm.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material metálico está constituido por una aleación de litio que contiene al menos el 90 % en masa de litio, elegida de entre las aleaciones Li-Al, Li-Mg, Li-Al-Mg, Li-Zn o Li-Si y nitruro de litio.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la atmósfera gaseosa contiene SO<sub>2</sub> y eventualmente un gas inerte.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la atmósfera gaseosa contiene al menos 0,1 cm<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub> por cm<sup>2</sup> de superficie de material metálico que va a tratarse.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la atmósfera gaseosa contiene de 1 a 10 cm<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub> por cm<sup>2</sup> de material metálico.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento del material metálico mediante SO<sub>2</sub> se lleva a cabo a una temperatura de entre 15°C y 30°C.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la película de material metálico destinada a formar el electrodo negativo se trata mediante SO<sub>2</sub> antes de su ensamblaje en los demás elementos de la batería, en un recinto anhidro.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la película de material metálico se trata mediante SO<sub>2</sub> después de su ensamblaje con el electrodo positivo y el electrolito.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la película de material metálico se trata mediante SO<sub>2</sub> durante y después de su ensamblaje con la película de material de carbono poroso del electrodo positivo y una película que forma el electrolito.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se hace pasar la película de material metálico, la película que forma el electrolito y la película de material de carbono poroso del electrodo positivo, a un dispositivo en el que se ensamblan, manteniendo una atmósfera de SO<sub>2</sub> en la entrada de dicho dispositivo y en el dispositivo.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la película de material metálico se lamina para llevarse a su grosor final, se somete a una atmósfera de SO<sub>2</sub> a la salida del laminador, luego se colamina con la película que forma el electrolito y la película de material de carbono poroso del electrodo positivo en una atmósfera de SO<sub>2</sub>.
13. Batería litio-aire que comprende un electrodo negativo y un electrodo positivo separados por un electrolito, en la que el electrodo positivo comprende un material de carbono poroso sobre un colector de corriente, el electrolito es una disolución de una sal de litio en un disolvente polimérico, comprendiendo dicho electrolito además un líquido iónico hidrófobo, y el electrodo negativo está constituido por una película de un material metálico elegido de entre litio y aleaciones de litio, caracterizada porque la superficie del electrodo negativo frente al electrolito lleva una capa de pasivación que contiene Li<sub>2</sub>S y/o Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y eventualmente Li<sub>2</sub>O y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y el contenido en azufre aumenta en el grosor de dicha capa de pasivación, desde la cara en contacto con la película de material metálico hasta la cara en contacto con el electrolito.
14. Batería según la reivindicación 13, caracterizada porque el material de carbono poroso es un carbono que tiene una superficie específica superior a 10 m<sup>2</sup>/g.
15. Batería según la reivindicación 13, caracterizada porque el material de carbono poroso contiene además un aglutinante polimérico, un agente de conductividad electrónica o ambos.

16. Bateria según la reivindicación 13, caracterizada porque el material de carbono poroso contiene al menos un catalizador, elegido de entre los óxidos  $MnO_2$ ,  $CoO_2$  y  $V_2O_5$ , y los metales Pd, Pt y Rh.
- 5 17. Bateria según la reivindicación 13, caracterizada porque el disolvente polimérico es un poliéter de 3 o 4 ramas.
18. Bateria según la reivindicación 13, caracterizada porque el electrolito polimérico contiene al menos un óxido inorgánico.
- 10 19. Bateria según la reivindicación 13, caracterizada porque el líquido iónico se elige de entre bis-(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio; fluorosulfonilimiduro de piridinio; bis(fluorosulfonil)imida de N-butil-N-metilpirrolidinio; bis(fluorosulfonil)imida de N-propil-N-metilpirrolidinio; bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-butil-N-metilpirrolidinio; bis(trifluorometano-sulfonil)imida de N-propil-N-metilpirrolidinio; bis-(trifluorometano-sulfonil)imida de 1-octilpiridinio; bis-(trifluorometanosulfonil)imida de 1-octil-2-metilpiridinio; bis-(trifluorometanosulfonil)imida de 1-octil-4-metilpiridinio.
- 15