

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 926**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/136** (2010.01)

**H01M 4/1397** (2010.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 4/38** (2006.01)

**H01M 4/58** (2010.01)

**H01M 4/587** (2010.01)

**H01M 4/66** (2006.01)

**H01M 10/056** (2010.01)

**H01M 10/0562** (2010.01)

**H01M 10/058** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2014 PCT/CA2014/050584**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14201568**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2014 E 14814630 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3011615**

54 Título: **Celdas electroquímicas de litio-azufre de estado totalmente sólido y sus métodos de fabricación**

30 Prioridad:  
**21.06.2013 CA 2820635**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.01.2021**

73 Titular/es:  
**HYDRO-QUÉBEC (100.0%)  
75 Boulevard René-Lévesque Ouest  
Montréal QC H2Z 1A4 , CA**

72 Inventor/es:  
**ZAGHIB, KARIM;  
KIM, CHISU;  
GUERFI, ABDELBAST;  
BARRAY, FRANCIS;  
GAGNON, CATHERINE y  
TROTIER, JULIE**

74 Agente/Representante:  
**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 802 926 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

Celdas electroquímicas de litio-azufre de estado totalmente sólido y sus métodos de fabricación

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere al campo de las celdas electroquímicas de litio-azufre (Li-S) y a su fabricación. Más específicamente, la invención se refiere a las celdas electroquímicas, a sistemas y a elementos prefabricados totalmente sólidos de Li-S y a sus procedimientos de fabricación.

**Contexto de la invención**

10 Una batería de Li-S comprende generalmente un ánodo de litio metálico (Li(m)), un cátodo que contiene azufre (S<sub>8</sub>) mezclado con carbono (siendo el azufre en sí mismo un mal conductor) y un electrolito líquido. Durante la descarga, el litio del ánodo se oxida para formar iones de litio y el azufre se reduce en el cátodo para generar especies de polisulfuro de Li. El principio de las reacciones en la carga-descarga en un electrolito líquido convencional se ilustra en la figura 1.

15 La energía específica teórica de las baterías de litio-azufre (Li-S) es aproximadamente de 3 a 5 veces más alta (2567 Wh/kg) que para las baterías de iones de Li. Por este motivo, y por sus beneficios económicos y medioambientales, con frecuencia se menciona que la tecnología de las baterías de Li-S es una de las tecnologías de sustitución de los iones de Li más prometedoras. No obstante, varios inconvenientes han frenado su entrada en el mercado, incluyendo una resistencia a ciclos mediocre, una eficacia de ciclos baja y graves problemas de autodescarga y una seguridad cuestionable. Esto se debe a especies de polisulfuros de litio que son solubles, al menos en parte, en el electrolito, y, más fundamentalmente, a la naturaleza aislante del azufre y del sulfuro de litio, lo que limita el uso de este material activo (véase Zhang S. S. *et al*, 2013, J. Power. Sources, 231, págs. 153-162).

25 La mayor parte de los esfuerzos de mejora de la tecnología de las baterías de Li-S se han concentrado en las modificaciones del material compuesto que contiene azufre (con el fin de atrapar el azufre en el interior del cátodo, X. Ji *et al*, 2010, J. Mat. Chem., 20, págs. 9821-9826). No obstante, la mayor parte de los métodos propuestos implican etapas que son menos aplicables a la producción a escala industrial más grande y/o que implica costes de producción más altos.

Determinados grupos de investigación han desarrollado sistemas que comprenden un electrolito polimérico, por ejemplo usando homopolímeros de PEO, con el objetivo de retardar la solubilidad de los iones polisulfuro, pero el rendimiento de la celda demuestra una degradación instantánea después de la descarga inicial (S.S. Jeong *et al.*, 2007, Journal of Power Sources 174, págs. 745-750).

30 Se ha descrito una batería de Li-S totalmente sólida en Nagao *et al*, 2013, J. Power. Sources, 222, págs. 237-242. Este sistema incluye un cátodo de material compuesto mesoporoso, un ánodo de aleación de Li-Al y un electrolito sólido de tio-LISICON (Li<sub>3,25</sub>Ge<sub>0,25</sub>P<sub>0,75</sub>S<sub>4</sub>). A pesar de la capacidad extraordinariamente alta, la celda demuestra una baja tensión de descarga y un rendimiento limitado de potencia inferior a 0,1 C a la temperatura ambiental.

35 El documento WO97/44840 describe un electrodo positivo que comprende un colector de corriente, un aglutinante, un material conductor y un material activo que comprende azufre recubierto en una capa de calcogenuros de metales de transición.

40 J. Hassoun, B. Scrosati, *Advanced Materials*, vol. 22, páginas 5198-5201, describe un electrolito sólido que comprende PEO, una sal de litio y nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> dispersadas; este electrolito se ensambla en una batería con un ánodo de litio metálico y un cátodo que comprende azufre recubierto por carbono, un carbono conductor y un aglutinante.

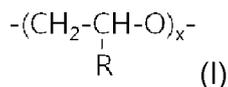
Existe una necesidad de celdas electroquímicas de Li-S aplicables a nivel industrial, que presenten al menos una de estas ventajas: resistencia a ciclos mejorada, mejor eficacia de ciclos, autodescarga más baja, seguridad mejorada y/o costes de producción más bajos en comparación con las otras alternativas de baterías de Li-S.

**Sumario de la invención**

45 Según un aspecto, la invención se refiere a una celda electroquímica según la reivindicación 1.

La película de electrolito sólido es una película conductora de iones y también comprende al menos un compuesto inorgánico en la capa polimérica o de manera independiente en una capa sólida conductora de iones.

50 El polímero del electrolito consiste en un copolímero de bloque compuesto por al menos un segmento de solvatación de iones de litio y por al menos un segmento reticulable. Preferiblemente, el segmento de solvatación de iones de litio se selecciona de los homo o copolímeros que tienen unidades de repetición de fórmula (I):



en la que,

R se elige de H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o -(CH<sub>2</sub>-O-R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>);

R<sup>a</sup> es (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y</sub>;

5 R<sup>b</sup> se elige de H y un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;

x es un número entero elegido del intervalo de 10 a 200.000; e

y es un número elegido del intervalo de 0 a 10.

10 El segmento reticulable del polímero es un segmento de polímero que comprende al menos un grupo funcional reticulable de manera multidimensional mediante irradiación o tratamiento térmico. El electrolito sólido también puede comprender al menos una sal de litio disuelta en el sólido conductor de iones, preferiblemente, la sal de litio es de fórmula Li<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, donde X<sup>-</sup> es un anión que tiene una carga deslocalizada, preferiblemente un anión elegido de PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> (TFSI) y (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> (BETI).

15 En otra realización, el compuesto inorgánico del electrolito sólido se elige de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y otros sólidos conductores de iones de litio y sus combinaciones, en el que el sólido conductor de iones de litio puede elegirse de las cerámicas o los vidrios conductores de iones de litio, tales como NASICON, LISICON, tio-LISICON, granate, de forma cristalina o amorfa, y sus combinaciones. La cerámica o el vidrio conductor de iones de litio tiene preferiblemente una conductividad de iones de litio de al menos 10<sup>-4</sup> S/cm a 25°C. La película conductora de iones tiene un grosor entre 10 y 200 μm, entre 10 y 100 μm o entre 20 y 50 μm.

20 Según otro aspecto, la invención se refiere a un electrodo positivo que comprende un aglutinante polimérico. Preferiblemente, el aglutinante polimérico es un copolímero de bloque compuesto por al menos un segmento de solvatación de iones de litio y por al menos un segmento reticulable, en el que el segmento de solvatación de iones de litio se selecciona de los homo o copolímeros que tienen unidades de repetición de fórmula (I) tal como se definió anteriormente. En una realización, el aglutinante polimérico del electrodo positivo es el mismo que el polímero del electrolito. En otra realización, el aglutinante polimérico del electrodo positivo es diferente del polímero del electrolito.

25 El electrodo positivo comprende un material compuesto que incluye partículas de azufre elemental encapsuladas en un material de recubrimiento, opcionalmente preparado mediante mecanofusión. Preferiblemente, el material de recubrimiento comprende un material inorgánico elegido de:

- Li<sub>a</sub>M<sup>1</sup><sub>b</sub>(XO<sub>4</sub>), en el que 0 ≤ a ≤ 2, 0 < b ≤ 1; M<sup>1</sup> se elige de Fe, Mn, Co, Ni y Ti, o sus combinaciones, X se elige de P, Si y S, tales como LiFePO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub> o LiFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>, en el que 0 < x < 1; o

30 - Li<sub>c</sub>M<sup>2</sup><sub>d</sub>Z<sub>e</sub>, en el que 0 ≤ c ≤ 4, 0 < d ≤ 5, 0 < e ≤ 12; M<sup>2</sup> se elige de Mo, V, Ti, Al y Si; y Z se elige de O, S y Se, tales como TiO<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, MoS<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

35 De manera opcional, el material inorgánico está en forma de partículas, eventualmente recubiertas por carbono. En otra realización, la película de electrodo positivo también comprende un carbono conductor tal como, por ejemplo, un polvo o fibras de carbono elegido del negro de carbono, el carbón activado, el grafito, el grafeno, y sus mezclas. Preferiblemente, el carbono conductor presenta una superficie específica de al menos 5 m<sup>2</sup>/g o al menos 50 m<sup>2</sup>/g. En otra realización, el carbono conductor presenta una superficie específica de al menos 500 m<sup>2</sup>/g.

40 Según otra realización de la invención, la película de electrodo negativo de la celda electroquímica comprende una lámina de litio metálico o una aleación de litio metálico, comprendiendo dicha aleación al menos el 90% de litio en peso. En una realización, la superficie del material electroquímicamente activo de la película de electrodo negativo incluye una capa de pasivación formada *in situ*. En otra realización, la película de electrodo negativo comprende, además, una capa protectora que comprende, por ejemplo, un lubricante tal como un aceite sintético, en el que el aceite sintético puede ser el producto de esterificación de un ácido graso y de un polietilenglicol. En otra realización, el material electroquímicamente activo del electrodo negativo es una película que tiene un grosor entre aproximadamente 5 μm y aproximadamente 200 μm.

45 En otra realización, la celda electroquímica de la invención comprende además una capa aislante adyacente al electrodo negativo. En otra realización, el electrodo positivo de la celda electroquímica de la invención comprende, además, un colector de corriente que también actúa como soporte para el material electroquímicamente activo del electrodo positivo, estando dicho material electroquímicamente activo adyacente al electrolito sólido. Preferiblemente, el colector de corriente es una lámina de aluminio, por ejemplo, que tiene un grosor situado entre

50 aproximadamente 10 μm y aproximadamente 30 μm, que incluye eventualmente una capa de carbono.

Un procedimiento de fabricación de una celda electroquímica según la invención comprende las etapas de:

a) proporcionar una película de electrodo positivo, una película de electrolito y una película de electrodo negativo tal como se describen en el presente documento; y

b) apilar y laminar conjuntamente la película de electrodo positivo, la película de electrolito y la película de electrodo negativo.

5 En una realización, la etapa de proporcionar la película de electrodo negativo comprende una etapa de laminar una lámina de litio entre al menos dos rodillos y, opcionalmente, de recubrir la superficie de la película con una capa de protección.

10 En otra realización, la etapa de proporcionar la película de electrodo positivo comprende etapas de mezclar el material electroquímicamente activo del electrodo positivo con un carbono conductor, precursores poliméricos, opcionalmente una sal de litio, un compuesto inorgánico y/o un disolvente, de distribuir la mezcla obtenida sobre un colector de corriente, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, tal como mediante irradiación con UV o calentamiento, para formar la película de electrodo positivo.

15 En otra realización, la etapa de proporcionar la película de electrolito comprende las etapas de mezclar precursores de polímero, sal de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y opcionalmente un disolvente, con el fin de ajustar la viscosidad, de colar la mezcla así obtenida sobre un sustrato, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, tal como mediante irradiación con UV o calentamiento, para formar la película de electrolito sólido.

20 En otra realización, la etapa de proporcionar la película de electrolito comprende las etapas de (a) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y opcionalmente disolvente(s), con el fin de ajustar la viscosidad, colar la mezcla así obtenida sobre un sustrato, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, tal como mediante irradiación con UV o calentamiento, para formar una película de polímero-compuesto inorgánico; y (b) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio y opcionalmente disolvente(s), con el fin de ajustar la viscosidad, colar la mezcla así obtenida sobre la película de polímero-compuesto inorgánico, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, tal como mediante irradiación con UV o calentamiento, para formar la película de electrolito sólido.

25 En otra realización, la etapa de apilar y de laminar las películas de electrodo positivo, de electrolito y de electrodo negativo comprende, además, etapas de laminar la película de electrodo positivo con la película de electrolito y de laminar posteriormente la película de electrodo negativo sobre la misma.

30 En otra realización de la invención, la celda electroquímica comprende un componente de múltiples capas que puede enrollarse o plegarse. En otra realización, la celda electroquímica comprende dos componentes de múltiples capas o más apilados.

La invención también prevé un elemento de electrolito-electrodo positivo según la reivindicación 19.

35 En otra realización, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un elemento de electrolito-electrodo positivo prefabricado de la invención, que comprende las etapas de: a) mezclar material electroquímicamente activo del electrodo positivo con carbono conductor, precursores de polímero, opcionalmente sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y/o disolvente(s); b) distribuir la mezcla obtenida en la etapa (a) sobre un colector de corriente, evaporar el disolvente (si está presente) y polimerizar para formar la película de electrodo positivo; c) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio y compuesto(s) inorgánicos, opcionalmente en uno/varios disolvente(s) y distribuir sobre un sustrato para formar un precursor de película de electrolito; d) irradiar o calentar el precursor de película de electrolito de la etapa (c) para formar película de electrolito sólido; y e) apilar y laminar la película de electrodo positivo de la etapa (b) con la película de electrolito sólido de la etapa (d). El procedimiento también puede incluir una etapa de retirar el sustrato antes o después de la etapa (e).

45 En otra realización, el procedimiento de preparación de un elemento de electrolito-electrodo positivo prefabricado de la invención, comprende las etapas de: a) mezclar material electroquímicamente activo del electrodo positivo con carbono conductor, precursores de polímero, opcionalmente sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y/o un(os) disolvente(s); b) distribuir la mezcla obtenida en la etapa (a) sobre un colector de corriente, evaporar el disolvente (si está presente) y polimerizar para formar la película de electrodo positivo; c) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio y compuesto(s) inorgánico(s), opcionalmente en uno/varios disolvente(s), y distribuir sobre la superficie opuesta al colector de corriente la película de electrodo positivo de la etapa (b) con el fin de producir un electrodo positivo recubierto; d) irradiar o calentar el electrodo positivo recubierto obtenido en la etapa (c) para formar un elemento de electrolito-electrodo positivo; y e) laminar opcionalmente la composición obtenida en la etapa (d).

55 En aún otra realización, la invención se refiere a sistemas que comprenden una celda electroquímica, un electrodo positivo o un elemento de electrolito-electrodo positivo prefabricado según la invención, y al uso de un elemento de electrolito-electrodo positivo prefabricado o de un electrodo positivo en la fabricación de una celda electroquímica según la invención. La invención también prevé el uso de las celdas electroquímicas de la invención en sustitución de las baterías de iones de Li y en sistemas que requieren baterías recargables de alta energía, y más particularmente en sistemas tales como en los vehículos eléctricos y los aparatos de computación ubicua.

**Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 ilustra el principio general de las baterías de litio-azufre en un sistema convencional de electrolito líquido.

La figura 2 ilustra ejemplos de configuraciones del electrolito sólido en el interior de la celda electroquímica de la invención.

- 5 La figura 3 ilustra esquemáticamente el material compuesto de azufre caracterizado por una partícula interna de azufre encapsulada en un recubrimiento exterior.

La figura 4 muestra una imagen de SEM del material compuesto de azufre-LiFePO<sub>4</sub>, en el que las partículas de azufre están encapsuladas en una capa de LiFePO<sub>4</sub>.

- 10 La figura 5 muestra los perfiles de primera descarga y carga sometidos a prueba a 0,1 C (167 mA/g) que comparan los resultados obtenidos con la celda electroquímica preparada en el ejemplo 2 y la celda electroquímica obtenida en el ejemplo 1 (comparativo).

La figura 6 muestra los perfiles de tercera descarga y carga de la celda ilustrada en el ejemplo 3 en comparación con los de la celda del ejemplo 1 (comparativo).

La figura 7 muestra el rendimiento de ciclos de las celdas preparadas en los ejemplos 3 y 4, respectivamente.

- 15 La figura 8 muestra el resumen de la capacidad inicial y de la eficacia culómbica de las celdas preparadas en los ejemplos 1 (comparativo), 2 a 4, 6, 7, 9 a 12, 14, 17 y 18 (comparativo).

**Descripción detallada**

La descripción detallada y los siguientes ejemplos son a modo de ilustración y no debe interpretarse que limitan adicionalmente el alcance de la invención.

- 20 La celda electroquímica de Li-S de la invención no contiene electrolito líquido, gel o cerámica únicamente. De manera general, la celda electroquímica comprende al menos un componente de múltiples capas que comprende una película de electrodo negativo que contiene litio, una película de electrodo positivo que contiene azufre sobre un colector de corriente, estando el electrodo negativo y el electrodo positivo separados por una película de electrolito sólido que comprende al menos una capa, conteniendo dicha capa un polímero.

- 25 Preferiblemente, un componente de múltiples capas de la celda electroquímica tiene un grosor total de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 1000 μm, preferiblemente de aproximadamente 100 μm a aproximadamente 500 μm. Una celda electroquímica comprende, por ejemplo, de 1 a 100 componente(s) de múltiples capas, dependiendo de la configuración de la batería. Por ejemplo, una celda electroquímica puede estar compuesta por un componente de múltiples capas, que puede enrollarse o plegarse. Como otro ejemplo, la celda electroquímica puede estar compuesta por 2 componentes de múltiples capas o más, que pueden apilarse.

- 30 El polímero usado en el electrolito de esta celda electroquímica de Li-S incluye un polímero conductor de iones al que se añaden aditivos antes de la polimerización (por ejemplo, mediante calentamiento o irradiación). El uso de polímeros reticulados proporciona, además, propiedades mejoradas de conducción. La adición de material inorgánico al electrolito sólido, o bien en forma de nanopartículas o bien de lámina de cerámica, mejora la resistencia mecánica de la película de electrolito y mejora la reversibilidad del electrodo de litio metálico. Estas partículas inorgánicas están incluidas en la capa polimérica o en una capa independiente del electrolito.

- 35 La figura 2 ilustra ejemplos de celda electroquímica que tienen diferentes configuraciones de electrolito sólido según la invención, en los que el electrodo negativo que contiene litio también incluye una capa de pasivación.

- 40 Debido a la solubilidad limitada y, por tanto, a la movilidad limitada de los iones polisulfuro en el sistema electroquímico de la invención, la celda demuestra una eficacia culómbica significativamente mejorada, más del 90% sin (o con muy poca) reacción de lanzadera de los polisulfuros, tal como se muestra en la figura 5.

- 45 Otro aspecto de la invención se refiere al electrodo positivo tal como se define con más detalle a continuación. Este electrodo positivo según la invención contiene partículas de azufre elemental, un aglutinante polimérico conductor de iones y un aditivo de carbono conductor. Las partículas de azufre del electrodo positivo también pueden encapsularse en un material inorgánico conductor antes de la aplicación del aglutinante. También pueden añadirse otros aditivos, tales como sales de litio y compuestos inorgánicos tales como partículas de vidrio y/o de cerámica, a la composición de electrodo positivo.

- 50 La invención también prevé elementos de electrolito-electrodo positivo prefabricados, así como su preparación y uso en la fabricación de celdas electroquímicas. Estas unidades de electrolito-electrodo positivo prefabricadas comprenden una película de electrodo positivo y una película de electrolito sólido, siendo cada una tal como se describe en el presente documento.

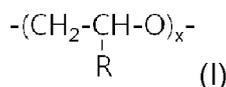
Las celdas electroquímicas de la invención son convenientes para los usos en los que se usan generalmente las baterías de iones de Li y en sustitución de estas últimas, y en sistemas que requieren baterías recargables de alta energía, y más particularmente en sistemas tales como los vehículos eléctricos y los aparatos de computación ubicua.

- 5 A continuación se presentan ejemplos de la composición y de las propiedades de los componentes de la celda electroquímica según la invención.

Electrolito sólido

10 El electrolito sólido incluye una película conductora de iones que comprende al menos una sal de litio y al menos un polímero conductor de iones. El electrolito sólido puede incluir, además, un compuesto inorgánico que puede estar presente en la película polimérica o en una película diferente del electrolito.

El polímero consiste en un copolímero de bloque compuesto por al menos un segmento A de solvatación de iones de litio y por al menos un segmento reticulable B. El segmento A se elige de los homo o copolímeros que tienen unidades de repetición de fórmula (I):



15 en la que,

R se elige de H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o -(CH<sub>2</sub>-O-R<sup>a</sup>-R<sup>b</sup>);

R<sup>a</sup> es (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y</sub>;

R<sup>b</sup> se elige de H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;

x es un número entero elegido del intervalo de 10 a 200.000; e

20 y es un número elegido del intervalo de 0 a 10.

El segmento B es un segmento polimérico que comprende al menos un grupo funcional reticulable de manera multidimensional mediante irradiación o tratamiento térmico.

La sal de litio se representa por Li<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, en el que X<sup>-</sup> es un anión que tiene una carga deslocalizada, por ejemplo, un anión elegido de PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> (TFSI) y (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> (BETI).

25 Los compuestos inorgánicos en el electrolito sólido se eligen, por ejemplo, de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y otros sólidos conductores de iones de litio, tales como las cerámicas o los vidrios conductores de iones de litio tales como, por ejemplo, NASICON, LISICON, tio-LISICON, granate, y sus combinaciones, en forma cristalina y/o amorfa.

30 La estructura del electrolito sólido de la invención puede estar constituida por una única capa o por dos capas o más. Por ejemplo, el electrolito sólido puede elegirse de las tres configuraciones diferentes ilustradas en la figura 2, y resumidas de la siguiente manera:

a) el electrolito sólido comprende una película que comprende una capa de polímero que contiene partículas de compuesto inorgánico;

b) el electrolito sólido comprende dos películas, una primera película tal como se definió en (a), y una segunda película polimérica sin compuestos inorgánicos; o

35 c) el electrolito sólido comprende dos películas, siendo una primera película una película polimérica, comprendiendo la segunda película compuestos inorgánicos sin polímero.

40 En la opción (c), la película polimérica también puede comprender eventualmente un compuesto inorgánico. La película de electrolito sólido se fabrica mediante colada de la disolución de polímero anteriormente mencionada sobre un sustrato o directamente sobre el electrodo positivo seguida por una reticulación mediante irradiación con UV o haz de electrones o mediante tratamiento por calor. El grosor de la película seca se controla, preferiblemente, entre 10 μm y 100 μm, preferiblemente entre 20 μm y 50 μm. El sustrato es, por ejemplo, una película de plástico que puede retirarse antes de la laminación de la película de electrolito sólido a los otros elementos de la celda electroquímica.

Electrodo positivo:

45 El electrodo positivo de la celda electroquímica de la invención comprende al menos un material compuesto de azufre que comprende partículas de azufre elemental, al menos un aditivo de carbono conductor y al menos un aglutinante polimérico. El material del electrodo positivo también comprende opcionalmente al menos una sal de litio

y/o un compuesto inorgánico.

Un material compuesto de azufre puede estar caracterizado por partículas de azufre que tienen un tamaño de partícula entre 10 nm y 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ .

5 El aglutinante polimérico se añade a las partículas de azufre con el fin de formar la película de electrodo positivo. El aglutinante polimérico es preferiblemente un polímero conductor de iones. En una realización preferida, el aglutinante polimérico es un copolímero de bloque compuesto por al menos un segmento A de solvatación de iones de litio y por al menos un segmento B reticulable, preferiblemente el segmento A es tal como se define por la fórmula I. El aglutinante polimérico puede ser el mismo o diferente del polímero presente en el electrolito sólido.

10 Además, puede añadirse un aditivo de carbono conductor al aglutinante polimérico, lo cual aumenta su conductividad. Los ejemplos de aditivos de carbono conductor incluyen los polvos o las fibras de carbono elegidos del negro de carbono, el carbón activado, el grafito, el grafeno, y sus mezclas. Por ejemplo, la superficie específica del carbono seleccionado es mayor de 5  $\text{m}^2/\text{g}$ , de manera opcional mayor de 50  $\text{m}^2/\text{g}$  o mayor de 500  $\text{m}^2/\text{g}$ .

15 Según un aspecto, las partículas de azufre en el aglutinante polimérico están opcionalmente encapsuladas en una capa de recubrimiento externa, comprendiendo el material de recubrimiento partículas de un material inorgánico, eventualmente recubiertas por carbono, eligiéndose el material inorgánico de:

-  $\text{Li}_a\text{M}^1_b(\text{XO}_4)$ , en el que  $0 \leq a \leq 2$ ,  $0 < b \leq 1$ ,  $\text{M}^1$  se elige de Fe, Mn, Co, Ni y Ti, o una de sus combinaciones, y X se elige de P, Si y S, por ejemplo, el material de recubrimiento se elige de  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  y  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{PO}_4$ , en el que  $0 < x < 1$ ; o

20 -  $\text{Li}_c\text{M}^2_d\text{Z}_e$ , en el que  $0 \leq c \leq 4$ ,  $0 < d \leq 5$ ,  $0 < e \leq 12$ ,  $\text{M}^2$  se elige de Mo, V, Ti, Al y Si, y Z se elige de O, S y Se, por ejemplo, el material de recubrimiento es  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

También pueden encontrarse ejemplos de materiales inorgánicos, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.910.382 (Goodenough *et al*), cuyo objeto se incorpora al presente documento como referencia en su totalidad para todos los usos.

25 Opcionalmente se añaden una o varias sales de litio al material compuesto del electrodo positivo. Los ejemplos incluyen las sales de litio de  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  (TFSI) y  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  (BETI), y pueden ser idénticas a o diferentes de una sal presente en el electrolito sólido.

30 De manera opcional también se añaden compuestos inorgánicos al material compuesto del electrodo positivo. Los ejemplos de compuestos inorgánicos incluyen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , y sólidos conductores de iones de litio tales como cerámicas y vidrios conductores de iones de litio, por ejemplo, NASICON, LISICON, tio-LISICON, granate, y sus combinaciones, en forma cristalina y/o amorfa, y pueden ser idénticos a o diferentes de un compuesto inorgánico presente en el electrolito sólido.

35 El colector de corriente del electrodo positivo está constituido, por ejemplo, por una lámina de aluminio, que tiene preferiblemente un grosor de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ . El colector de corriente también puede incluir una capa de revestimiento de carbono y ello con el fin de fomentar la adhesión del colector de corriente al carbono conductor presente en el material compuesto del electrodo positivo.

#### Electrodo negativo:

40 El electrodo negativo de esta invención comprende litio, o bien en forma de lámina de litio metálico o bien de aleación de litio que contiene al menos el 90% de litio en peso. Según un aspecto preferido, el electrodo negativo comprende una lámina de litio metálico que presenta una capa de protección sobre su superficie. La lámina de litio tiene un grosor de 10  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 20  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ . Puede encontrarse un procedimiento de preparación de una película de litio en la patente estadounidense n.º 5.528.920 (Bouchard *et al.*), cuyo contenido se incorpora al presente documento como referencia en su totalidad.

45 La capa de protección se forma mediante revestimiento de un material lubricante sobre la superficie reciente de una lámina de litio antes de la formación de óxido nativo. El lubricante puede elegirse de los aceites sintéticos, preferiblemente de los productos de esterificación de ácidos grasos y de PEG (polietilenglicol). Pueden encontrarse ejemplos de lubricantes y de aditivos para su uso en la preparación de películas de litio en la patente estadounidense n.º 6.517.590 (Gauthier *et al.*), cuyo contenido se incorpora al presente documento como referencia en su totalidad.

#### Métodos de fabricación:

50 Un procedimiento de fabricación de la celda electroquímica de la invención comprende las siguientes etapas: (a) proporcionar una película de electrodo positivo, una película de electrolito sólido y una película de electrodo negativo tal como se describen en el presente documento, y (b) apilar y laminar conjuntamente la película de electrodo positivo, la película de electrolito sólido y la película de electrodo negativo.

Según un aspecto, la etapa de proporcionar la película de electrodo negativo incluye una etapa de laminar una lámina de litio y revestir su superficie con una capa protectora.

5 Según otro aspecto, la etapa de proporcionar la película de electrodo positivo incluye las etapas de mezclar el material electroquímicamente activo del electrodo positivo con un carbono conductor, precursores de polímero, opcionalmente sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y/o disolvente(s), distribuir la mezcla obtenida sobre un colector de corriente, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, mediante irradiación con UV o calentamiento, para la obtención de la película de electrodo positivo.

10 Según otro aspecto, la etapa de proporcionar la película de electrolito sólido incluye las etapas de mezclar precursores de polímero(s), sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y opcionalmente de disolvente(s), con el fin de ajustar la viscosidad, colar la mezcla obtenida sobre un sustrato, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, mediante irradiación con UV o calentamiento, para la obtención de la película de electrolito sólido.

15 Alternativamente, la etapa de proporcionar la película de electrolito sólido incluye las etapas de (a) mezclar precursores de polímero(s), sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y opcionalmente de disolvente(s), con el fin de ajustar la viscosidad, colar la mezcla obtenida sobre un sustrato, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, mediante irradiación con UV o calentamiento, para la obtención de una película de polímero-compuesto inorgánico; y (b) mezclar precursores de polímero(s), sal(es) de litio y opcionalmente disolvente(s), con el fin de ajustar la viscosidad, colar la mezcla obtenida sobre la película de polímero-compuesto inorgánico, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, mediante irradiación con UV o calentamiento, para formar la película de electrolito sólido.

20 Según otro aspecto, la etapa de apilar y laminar las películas de electrodo positivo, electrolito sólido y electrodo negativo incluye las etapas de laminar la película de electrodo positivo con la película de electrolito sólido y de laminar posteriormente la película de electrodo negativo sobre esta última.

25 Un procedimiento de fabricación de una celda electroquímica tal como se ilustra en la figura 2(a) comprende, por ejemplo, las siguientes etapas: a) laminar una lámina de litio y revestir opcionalmente la superficie con una capa de protección tal como se describió anteriormente; b) mezclar el material electroquímicamente activo del electrodo positivo con carbono conductor, precursores de polímero y opcionalmente sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y/o disolvente(s); c) distribuir la mezcla obtenida en la etapa (b) sobre un colector de corriente, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar mediante irradiación con UV o calentamiento para formar una película de electrodo positivo; d) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y opcionalmente disolvente(s) para ajustar la viscosidad; e) colar la mezcla obtenida en la etapa (d) sobre un sustrato, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, mediante irradiación con UV o calentamiento, para formar una película de electrolito sólido; f) apilar y laminar la película de electrodo positivo obtenida en la etapa (c), la película de electrolito sólido obtenida en (e) y la película de electrodo negativo de la etapa (a), en el que las películas de electrodos negativo y positivo están cada una en contacto con una superficie opuesta de la película de electrolito sólido. El procedimiento también puede incluir una etapa de retirar el sustrato de la película de electrolito sólido antes de la etapa (f).

35 Según otro aspecto, el procedimiento de fabricación de la celda electroquímica de la invención comprende las siguientes etapas: a) laminar una lámina de litio y revestir opcionalmente la superficie con una capa de protección tal como se describió anteriormente; b) mezclar el material electroquímicamente activo del electrodo positivo con carbono conductor, precursores de polímero y opcionalmente sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y/o disolvente(s); c) distribuir la mezcla obtenida en la etapa (b) sobre un colector de corriente y evaporar el disolvente (si es necesario) para formar un precursor de película de electrodo positivo; d) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y opcionalmente disolvente(s) para ajustar la viscosidad; e) colar la mezcla obtenida en la etapa (d) sobre el precursor de película de electrodo positivo de la etapa (c), evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, mediante irradiación con UV o calentamiento, para formar una película de electrodo positivo/electrolito sólido; f) apilar y laminar la película de electrodo positivo/electrolito sólido obtenida en la etapa (e), con la película de electrodo negativo de la etapa (a), en el que las películas de electrodos negativo y positivo están respectivamente en contacto con una superficie opuesta de la película de electrolito sólido.

40 Un procedimiento de fabricación de una celda electroquímica tal como se ilustra en la figura 2(b) comprende las siguientes etapas: a) laminar una lámina de litio y revestir opcionalmente la superficie con una capa de protección tal como se describió anteriormente; b) mezclar el material electroquímicamente activo del electrodo positivo con carbono conductor, precursores de polímero y opcionalmente sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y/o disolvente(s); c) distribuir la mezcla obtenida en la etapa (b) sobre un colector de corriente, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar mediante irradiación con UV o calentamiento para formar una película de electrodo positivo; d) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio y opcionalmente disolvente(s) para ajustar la viscosidad; e) colar la mezcla obtenida en la etapa (d) sobre un sustrato, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, mediante irradiación con UV o calentamiento, para formar una primera película de electrolito sólido; f) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y opcionalmente disolvente(s) para ajustar la viscosidad; g) colar la mezcla obtenida en la etapa (f) sobre un sustrato, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, mediante irradiación con UV o calentamiento, para formar una segunda película de electrolito sólido; h)

60

5 apilar y laminar la película de electrodo positivo obtenida en la etapa (c), la primera película de electrolito sólido obtenida en (e), la segunda película de electrolito sólido obtenida en (g) y la película de electrodo negativo de la etapa (a), en el que las películas de electrodos positivo y negativo están orientadas respectivamente hacia la primera película de electrolito sólido y la segunda película de electrolito sólido. El procedimiento también puede incluir una etapa de retirar el o los sustratos de la o las películas de electrolito sólido antes de la etapa (h).

Según otro aspecto, el procedimiento de fabricación de la celda electroquímica de la invención comprende las siguientes etapas: a) laminar una lámina de litio y revestir opcionalmente la superficie con una capa de protección tal como se describió anteriormente; b) mezclar el material electroquímicamente activo del electrodo positivo con carbono conductor, precursores de polímero y opcionalmente sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y/o disolvente(s); c) distribuir la mezcla obtenida en la etapa (b) sobre un colector de corriente y evaporar el disolvente (si es necesario) para formar un precursor de película de electrodo positivo; d) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio y opcionalmente disolvente(s) para ajustar la viscosidad; e) colar la mezcla obtenida en la etapa (d) sobre el precursor de película de electrodo positivo obtenida en (c), evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, mediante irradiación con UV o calentamiento, para formar una película de “electrodo positivo/primer

10 película de electrolito sólido”; f) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y opcionalmente disolvente(s) para ajustar la viscosidad; g) colar la mezcla obtenida en la etapa (f) sobre un sustrato, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, mediante irradiación con UV o calentamiento, para formar una segunda película de electrolito sólido; h) apilar y laminar la película de “electrodo positivo/primer

15 película de electrolito sólido” obtenida en la etapa (e), la segunda película de electrolito sólido obtenida en (g) y la película de electrodo negativo obtenida en la etapa (a), en el que la segunda película de electrolito sólido está orientada hacia la superficie libre del primera película de electrolito sólido, en sentido opuesto a la película de electrodo positivo, estando la película de electrodo negativo orientada hacia la segunda película de electrolito sólido en el lado opuesto a la primera película de electrolito sólido. El procedimiento también puede incluir una etapa de retirar el sustrato de la segunda película de electrolito sólido antes de la etapa (h).

25 Según otro aspecto, el procedimiento de fabricación de la celda electroquímica de la invención comprende las siguientes etapas: a) laminar una lámina de litio y revestir opcionalmente la superficie con una capa de protección tal como se describió anteriormente; b) mezclar el material electroquímicamente activo del electrodo positivo con carbono conductor, precursores de polímero y opcionalmente sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y/o disolvente(s); c) distribuir la mezcla obtenida en la etapa (b) sobre un colector de corriente y evaporar el disolvente (si es necesario) para formar un precursor de película de electrodo positivo; d) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio y opcionalmente disolvente(s) para ajustar la viscosidad; e) colar la mezcla obtenida en la etapa (d) sobre el precursor de película de electrodo positivo de la etapa (c), evaporar el disolvente (si es necesario); f) mezclar precursores de polímero, sal de litio, compuestos inorgánicos y opcionalmente un disolvente para ajustar la viscosidad; g) colar la mezcla obtenida en la etapa (f) sobre la superficie de “electrolito” de la película obtenida en la etapa (e), evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar mediante irradiación con UV o calentamiento para formar una película de electrodo positivo/electrolito sólido en el que la película de electrolito sólido comprende dos capas; h) apilar y laminar la película de electrodo positivo/electrolito sólido obtenida en la etapa (g) y la película de electrodo negativo de la etapa (a), en el que las películas de electrodo negativo y positivo están cada una en contacto con una superficie opuesta de la película de electrolito sólido.

40 Un procedimiento de fabricación de una celda electroquímica tal como se ilustra en la figura 2(c) se realiza de manera similar a lo anterior, comprendiendo, además, una etapa de preparar y de añadir una capa inorgánica entre la película de electrolito sólido y la película de electrodo negativo. Por ejemplo, la capa inorgánica se prepara mediante prensado de polvos inorgánicos para formar una pastilla o una lámina y mediante calentamiento a una temperatura de 500°C - 1000°C. La pastilla o lámina de polvo inorgánico tiene, preferiblemente, un grosor de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 1000 µm, preferiblemente entre 50 - 500 µm. La capa inorgánica también puede depositarse mediante pulverización catódica.

## Ejemplos

### Ejemplo 1 (comparativo):

#### a) Preparación de la película de electrodo positivo

50 Se disolvió un homopolímero de poli(óxido de etileno) (PEO) (peso molecular: 5.000.000) en una mezcla de acetonitrilo y de tolueno (razón en volumen de 8:2) a una concentración del 10% en peso, para obtener una disolución de PEO. Se mezclaron polvo de azufre (3,00 g), negro Ketjen™ (1,00 g) y la disolución de PEO (4,49 g) con la ayuda de una mezcladora planetaria centrífuga (Thinky Mixer ARE-250™). Se añadió una porción de disolvente adicional (acetonitrilo + tolueno a una razón en volumen de 8:2) a la mezcla con el fin de alcanzar una viscosidad de ~10.000 cP, apropiada para el recubrimiento. Se recubrió la mezcla así obtenida sobre una lámina de aluminio recubierta con carbono con la ayuda de una rasqueta (“doctor blade”) que tenía una separación de 100 µm.

#### b) Ensamblaje de la pila

Se ensamblaron pilas de botón de tipo CR2032 en una caja con guantes rellena de helio con la ayuda de un

separador Celgard 3501™ y un ánodo de lámina de litio (Hoshen, 200 μm). A continuación, se inyectaron en la pila 0,12 ml de bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio (LiTFSI) 1 M en una mezcla de dimetil éter de etilenglicol (DME) y de 1,3-dioxolano (DOX) (razón en volumen de 1:1). En la figura 5 se muestran las curvas de primera carga (0,1 C) y descarga (0,1 C) del ejemplo 1 (comparativo).

## 5 Ejemplo 2:

### a) Preparación del material compuesto de azufre

Se trataron azufre en polvo previamente secado (20 g) y LiFePO<sub>4</sub> recubierto con carbono (C-LiFePO<sub>4</sub>, media de 100 nm, 5 g) en una mezcladora de polvo Nobilta™ (NOB-MINI™, Hosokawa Micron Corp.) a 5000 rpm durante 5 minutos. En la figura 4 se presenta la imagen de SEM del material compuesto de azufre así obtenido.

### 10 b) Preparación de la película de electrodo positivo

Se disolvió un polímero reticulable de poli(óxido de etileno) en una mezcla de acetonitrilo y de tolueno (razón en volumen de 8:2) a una concentración del 28,75% en peso (a continuación "disolución de polímero"). Se molieron el material compuesto de azufre (9,79 g) de la etapa (a), negro Ketjen™ (4,88 g), la disolución de polímero (17,0 g) y disolventes (acetonitrilo:tolueno, razón en volumen de 8:2; 99,2 g) durante 24 horas en un recipiente de alúmina relleno con bolas de alúmina. A continuación se añadieron LiClO<sub>4</sub> (0,44 g) y 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona (0,06 g) y se molió de nuevo la mezcla durante 30 minutos. A continuación se recubrió la mezcla obtenida, con la ayuda de una rasqueta, sobre una lámina de aluminio recubierta con carbono. Después de secarse el disolvente a 60°C durante 10 minutos, se irradió la película durante 2 minutos con una luz UV bajo atmósfera de nitrógeno.

### c) Preparación de la película de electrolito polimérico sólido

20 Se añadió sílice (4,46 g) a la disolución de polímero (94,57 g) y se molió en un molino de bolas durante 24 horas. A continuación, se añadieron LiClO<sub>4</sub> (5,05 g) y 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona (0,12 g) a la disolución y se molió de nuevo la mezcla durante 30 minutos. Con el fin de preparar una película, se coló la disolución sobre un sustrato de polipropileno y, después de eliminarse el disolvente a 60°C durante 10 minutos, se irradió la película durante 2 minutos con una luz UV bajo atmósfera de nitrógeno. Después de secarse, se midió que el grosor de la película era de 25 μm.

Como método alternativo, se coló la disolución sobre la película de electrodo positivo y se reticuló el polímero en las mismas condiciones.

### d) Ensamblaje de la pila

30 Se ensambló la pila mediante apilamiento y laminación de las 3 películas: electrodo positivo, electrolito polimérico sólido y lámina de litio (40 μm) a una presión de 30 psi a 80°C. Tras la conexión de los terminales a los electrodos, se selló la pila en una bolsa de plástico estanca al aire. El rendimiento de la pila de este ejemplo se muestra en la figura 5.

## Ejemplo 3:

### a) Preparación de la película de electrodo positivo

35 Se mezclaron el material compuesto de azufre del ejemplo 2(a) (2,438 g), negro de carbono (0,993 g, Super P® de Timcal Graphite et Carbon), la disolución de polímero del ejemplo 2(b) (4,391 g) y disolventes (acetonitrilo:tolueno, razón en volumen de 8:2; 26,08 g) con la ayuda de una mezcladora planetaria centrífuga (Thinky Mixer ARE-250™). A continuación se añadieron LiTFSI (0,298 g) y 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona (0,015 g) y se mezcló la mezcla durante 4 minutos. Se recubrió la mezcla obtenida, con la ayuda de una rasqueta, sobre una lámina de aluminio recubierta con carbono. Después de secarse el disolvente a 60°C durante 10 minutos, se irradió la película durante 2 minutos con una luz UV bajo atmósfera de nitrógeno.

### b) Preparación de la película de electrolito polimérico sólido

45 Se añadió SiO<sub>2</sub> (0,799 g) a la disolución de polímero (20,00 g) y se molió en un molino de bolas durante 24 horas. A continuación, se añadieron LiTFSI (1,205 g) y 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona (0,022 g) a la disolución y se mezclaron con la ayuda de una mezcladora planetaria centrífuga durante 2 min. Con el fin de preparar una película, se coló la disolución sobre un sustrato de polipropileno y, después de eliminarse el disolvente a 60°C durante 10 minutos, se irradió la película durante 2 minutos con una luz UV bajo atmósfera de nitrógeno. Se midió que el grosor de la película era de 25 μm después de secarse.

50 Como método alternativo, se coló la disolución sobre la película de electrodo positivo y se reticuló el polímero en las mismas condiciones.

### c) Ensamblaje de la pila

Se ensambló la pila mediante apilamiento y laminación de las 3 películas: electrodo positivo, electrolito polimérico sólido y lámina de litio (40  $\mu\text{m}$ ) a 80°C. Después de la conexión de los terminales a los electrodos, se selló la pila en un envase estanco al aire. En la figura 6 se muestran las curvas de la tercera carga (0,1 C) y descarga (0,1 C) en comparación con las de la pila del ejemplo 1. En la figura 7 se presenta el comportamiento en los ciclos consecutivos.

#### Ejemplo 4:

##### a) Preparación de la película de electrodo positivo

Se mezclaron el material compuesto de azufre del ejemplo 2(a) (2,529 g), Super P® (1,01 g), SiO<sub>2</sub> (0,165 g), la disolución de polímero (3,969 g) y los disolventes (acetronitrilo:tolueno, razón en volumen de 8:2; 28,04 g) con la ayuda de una mezcladora planetaria centrífuga. A continuación se añadieron LiTFSI (0,244 g) y 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona (0,016 g) y se mezcló la mezcla durante 4 minutos. Se recubrió la mezcla obtenida, con la ayuda de una rasqueta, sobre una lámina de aluminio recubierta con carbono. Después de secarse el disolvente a 60°C durante 10 minutos, se irradió la película durante 2 minutos con una luz UV bajo atmósfera de nitrógeno.

##### b) Preparación de la película de electrolito sólido polimérico

Se añadió SiO<sub>2</sub> (0,799 g) a la disolución de polímero (20,00 g) y se molió en un molino de bolas durante 24 horas. A continuación, se añadieron LiTFSI (1,205 g) y 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona (0,022 g) a la disolución y se mezclaron con la ayuda de una mezcladora planetaria centrífuga durante 2 min. Con el fin de preparar una película, se coló la disolución sobre un sustrato de polipropileno y, después de eliminarse el disolvente a 60°C durante 10 minutos, se irradió la película durante 2 minutos con una luz UV bajo atmósfera de nitrógeno. Se midió que el grosor de la película era de 25  $\mu\text{m}$  después de secarse.

Como método alternativo, se coló la disolución sobre la película de electrodo positivo y se reticuló el polímero en las mismas condiciones.

##### c) Preparación de la película de electrodo negativo

Se preparó una disolución de lubricante mediante la disolución del diestearato de PEO200 (6,6 g, peso molecular de la unidad de PEO: aproximadamente 200) en tolueno (100 ml) y la adición de hexano (900 ml). Se laminó una lámina de litio con un grosor de 300  $\mu\text{m}$  entre dos rodillos para formar una película de litio con un grosor de 30  $\mu\text{m}$  al tiempo que se inyectaba la disolución de lubricante sobre la lámina.

##### d) Ensamblaje de la pila

Se ensambló la pila mediante apilamiento y laminación de las 3 películas: electrodo positivo, electrolito polimérico sólido y lámina de litio a 80°C. Después de la conexión de los terminales a los electrodos, se selló la pila en un envase estanco al aire. En la figura 7 se compara el rendimiento de ciclos con el del ejemplo 3.

#### Ejemplo 5:

Se prepara una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el material compuesto de azufre se prepara usando TiS<sub>2</sub> en lugar de C-LiFePO<sub>4</sub>. Las demás condiciones son las mismas que para el ejemplo 4.

#### Ejemplo 6:

Se preparó una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el material compuesto de azufre se preparó usando TiO<sub>2</sub> en lugar de C-LiFePO<sub>4</sub>. Las demás condiciones fueron las mismas que para el ejemplo 4. En la figura 8 se muestran la capacidad inicial de descarga a 0,1 C y su eficacia culómbica.

#### Ejemplo 7:

Se preparó una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el material compuesto de azufre se preparó usando MoS<sub>2</sub> en lugar de C-LiFePO<sub>4</sub>. Las demás condiciones fueron las mismas que para el ejemplo 4. En la figura 8 se muestran la capacidad inicial de descarga a 0,1 C y su eficacia culómbica.

#### Ejemplo 8:

Se prepara una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el material compuesto de azufre se prepara usando MoO<sub>2</sub> en lugar de C-LiFePO<sub>4</sub>. Las demás condiciones son las mismas que para el ejemplo 4.

#### Ejemplo 9:

Se preparó una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el material compuesto de azufre se preparó usando LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> en lugar de C-LiFePO<sub>4</sub>. Las demás condiciones fueron las mismas que para el ejemplo 4. En la figura 8 se muestran la capacidad inicial de descarga a 0,1 C y su eficacia culómbica.

Ejemplo 10:

Se preparó una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el material compuesto de azufre se preparó usando  $V_2O_5$  en lugar de  $C-LiFePO_4$ . Las demás condiciones fueron las mismas que para el ejemplo 4. En la figura 8 se muestran la capacidad inicial de descarga a 0,1 C y su eficacia culómbica.

5 Ejemplo 11:

Se preparó una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el material compuesto de azufre se preparó usando  $Li_4Ti_5O_{12}$  en lugar de  $C-LiFePO_4$ . Las demás condiciones fueron las mismas que para el ejemplo 4. En la figura 8 se muestran la capacidad inicial de descarga a 0,1 C y su eficacia culómbica.

Ejemplo 12:

10 Se preparó una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el material compuesto de azufre se preparó usando  $SiO_2$  en lugar de  $C-LiFePO_4$ . Las demás condiciones fueron las mismas que para el ejemplo 4. En la figura 8 se muestran la capacidad inicial de descarga a 0,1 C y su eficacia culómbica.

Ejemplo 13:

15 Se prepara una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el material compuesto de azufre se prepara usando  $Al_2O_3$  en lugar de  $C-LiFePO_4$ . Las demás condiciones son las mismas que para el ejemplo 4.

Ejemplo 14:

20 Se preparó una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el electrolito sólido se preparó mediante apilamiento de una película de vidrio OHARA (grosor de 150  $\mu m$ ) y de la película de electrolito polimérico sólido del ejemplo 4 para la obtención de una estructura tal como se muestra en la figura 2(c). Las demás condiciones fueron las mismas que para el ejemplo 4. En la figura 8 se muestran la capacidad de descarga a 0,02 C y su eficacia culómbica.

Ejemplo 15:

Se prepara una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el electrolito sólido se prepara usando  $Li_6La_3ZrTaO_{12}$  en lugar de  $SiO_2$ . Las demás condiciones son las mismas que para el ejemplo 4.

25 Ejemplo 16:

Se prepara una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el electrolito sólido se prepara usando  $Al_2O_3$  en lugar de  $SiO_2$ . Las demás condiciones son las mismas que para el ejemplo 4.

Ejemplo 17:

30 Se preparó una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que el electrolito sólido se preparó usando  $TiO_2$  en lugar de  $SiO_2$ . Las demás condiciones fueron las mismas que para el ejemplo 4. En la figura 8 se muestran la capacidad de descarga a 0,1 C y su eficacia culómbica.

Ejemplo 18 (comparativo):

35 Se preparó una celda electroquímica como en el ejemplo 4, en la que se usó azufre puro en polvo (nativo) en lugar de material compuesto de azufre del ejemplo 4. Las demás condiciones fueron las mismas que para el ejemplo 4. En la figura 8 se muestran la capacidad de descarga a 0,1 C y su eficacia culómbica.

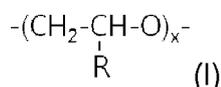
## REIVINDICACIONES

1. Celda electroquímica que comprende al menos un componente de múltiples capas que comprende:

- una película de electrodo positivo que comprende, sobre un colector de corriente, partículas de azufre elemental como material electroquímicamente activo, un carbono conductor y un aglutinante polimérico, estando dichas partículas de azufre elemental encapsuladas en un material de recubrimiento;

- una película de electrodo negativo que comprende litio como material electroquímicamente activo; y

- una película de electrolito sólido entre las películas de electrodos negativo y positivo, comprendiendo dicha película de electrolito sólido al menos una sal de litio y al menos una capa polimérica, siendo dicha película de electrolito sólido una película conductora de iones y comprendiendo al menos un compuesto inorgánico en la capa polimérica o en una capa sólida independiente y conductora de iones, el polímero del electrolito consiste en un copolímero de bloque compuesto por al menos un segmento de solvatación de iones de litio y al menos un segmento reticulable, siendo dicho segmento reticulable del polímero un segmento de polímero que comprende al menos un grupo funcional reticulable de manera multidimensional mediante irradiación o tratamiento térmico, y el segmento de solvatación de iones de litio se elige de los homo o copolímeros que tienen unidades de repetición de fórmula (I):



en la que,

R se elige de H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o -(CH<sub>2</sub>-O-R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>);

R<sup>a</sup> es (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y</sub>;

R<sup>b</sup> se elige de H y un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;

x es un número entero elegido del intervalo de 10 a 200.000; e

y es un número elegido del intervalo de 0 a 10.

2. Celda electroquímica según la reivindicación 1, en la que el compuesto inorgánico de la película de electrolito sólido se elige de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, las cerámicas o los vidrios conductores de iones de litio, otros sólidos conductores de iones de litio y sus combinaciones.

3. Celda electroquímica según la reivindicación 2, en la que las cerámicas o los vidrios conductores de iones de litio se eligen de NASICON, LISICON, tio-LISICON, granate, de forma cristalina o amorfa y sus combinaciones.

4. Celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la película de electrolito sólido tiene un grosor entre 10 y 200 μm, entre 10 y 100 μm o entre 20 y 50 μm.

5. Celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el aglutinante polimérico es un copolímero de bloque compuesto por al menos un segmento de solvatación de iones de litio y al menos un segmento reticulable.

6. Celda electroquímica según la reivindicación 5, en la que el segmento de solvatación de iones de litio se elige de los homo o copolímeros que tienen unidades de repetición de fórmula (I) tal como se definió en la reivindicación 1.

7. Celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el material de recubrimiento comprende un material inorgánico elegido de:

- Li<sub>a</sub>M<sup>1</sup><sub>b</sub>(XO<sub>4</sub>), en el que 0 ≤ a ≤ 2, 0 < b ≤ 1; M<sup>1</sup> se elige de Fe, Mn, Co, Ni y Ti o sus combinaciones, y X se elige de P, Si y S; y

- Li<sub>c</sub>M<sup>2</sup><sub>d</sub>Z<sub>e</sub>, en el que 0 ≤ c ≤ 4, 0 < d ≤ 5, 0 < e ≤ 12; M<sup>2</sup> se elige de Mo, V, Ti, Al y Si; y Z se elige de O, S y Se;

estando dicho material inorgánico en forma de partículas, eventualmente recubiertas por carbono.

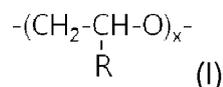
8. Celda electroquímica según la reivindicación 7, en la que el material inorgánico se elige de LiFePO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub> y LiFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>, en el que 0 < x < 1.

9. Celda electroquímica según la reivindicación 7, en la que el material inorgánico se elige de TiO<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, MoS<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

10. Celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que las partículas de azufre elemental encapsuladas en un material de recubrimiento forman un material compuesto preparado mediante mecanofusión.
- 5 11. Celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el carbono conductor es un polvo o una fibra de carbono elegido del negro de carbono, el carbón activado, el grafito, el grafeno, y sus mezclas.
12. Celda electroquímica según la reivindicación 11, en la que el carbono conductor presenta una superficie específica de al menos 5 m<sup>2</sup>/g, al menos 50 m<sup>2</sup>/g o al menos 500 m<sup>2</sup>/g.
- 10 13. Celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el material electroquímicamente activo de la película de electrodo negativo comprende una lámina de litio metálico o una aleación de litio metálico que comprende al menos el 90% en peso de litio.
14. Celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que una superficie del material electroquímicamente activo de la película de electrodo negativo incluye además una capa de pasivación formada *in situ*.
- 15 15. Método de fabricación de una celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende las siguientes etapas:
- a) proporcionar la película de electrodo positivo, la película de electrolito sólido y la película de electrodo negativo; y
- 20 b) apilar y laminar conjuntamente la película de electrodo positivo, de electrolito y de electrodo negativo entre al menos dos rodillos;
- en el que la etapa de proporcionar la película de electrodo positivo comprende las etapas de mezclar el material electroquímicamente activo del electrodo positivo con un carbono conductor, precursores de polímeros, eventualmente sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y/o disolvente(s), distribuir la mezcla obtenida sobre un colector de corriente, evaporar el disolvente (si está presente) y polimerizar, mediante irradiación con UV o tratamiento térmico, para formar la película de electrodo positivo.
- 25 16. Método según la reivindicación 15, en el que la etapa de proporcionar la película de electrolito comprende las etapas de mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio, eventualmente compuesto(s) inorgánico(s) y/o disolvente(s), con el fin de ajustar la viscosidad, colar la mezcla así obtenida sobre un sustrato, evaporar el disolvente (si está presente) y polimerizar, mediante irradiación con UV o tratamiento térmico, para formar la película de electrolito sólido.
- 30 17. Método según la reivindicación 15, en el que la etapa de proporcionar la película de electrolito comprende las etapas de (i) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y eventualmente disolvente(s), con el fin de ajustar la viscosidad, colar la mezcla así obtenida sobre un sustrato, evaporar el disolvente (si está presente) y polimerizar, mediante irradiación con UV o tratamiento térmico, para formar la película de electrolito sólido, obteniéndose así una película de polímero-compuesto inorgánico; y (ii) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio y eventualmente disolvente(s), con el fin de ajustar la viscosidad, colar la mezcla así obtenida sobre la película de polímero-compuesto inorgánico, evaporar el disolvente (si es necesario) y polimerizar, mediante irradiación con UV o tratamiento térmico, para formar la película de electrolito sólido.
- 35 40 18. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en el que la etapa (b) comprende laminar la película de electrodo positivo con la película de electrolito sólido y laminar posteriormente la película de electrodo negativo sobre la misma.
19. Elemento de electrolito-electrodo positivo prefabricado, que comprende:
- 45 - una película de electrodo positivo que comprende, sobre un colector de corriente, un material que contiene partículas de azufre elemental como material electroquímicamente activo, un aglutinante polimérico y un carbono conductor, estando dichas partículas de azufre elemental encapsuladas en un material de recubrimiento; y
- 50 - una película de electrolito sólido que comprende al menos una sal de litio y al menos una capa polimérica, siendo dicha película de electrolito sólido una película conductora de iones y comprendiendo al menos un compuesto inorgánico en la capa polimérica o en una capa sólida independiente y conductora de iones, el polímero del electrolito consiste en un copolímero de bloque compuesto por al menos un segmento de solvatación de iones de litio y al menos un segmento reticulable, siendo dicho segmento reticulable del polímero un segmento de polímero que comprende al menos un grupo funcional reticulable de manera

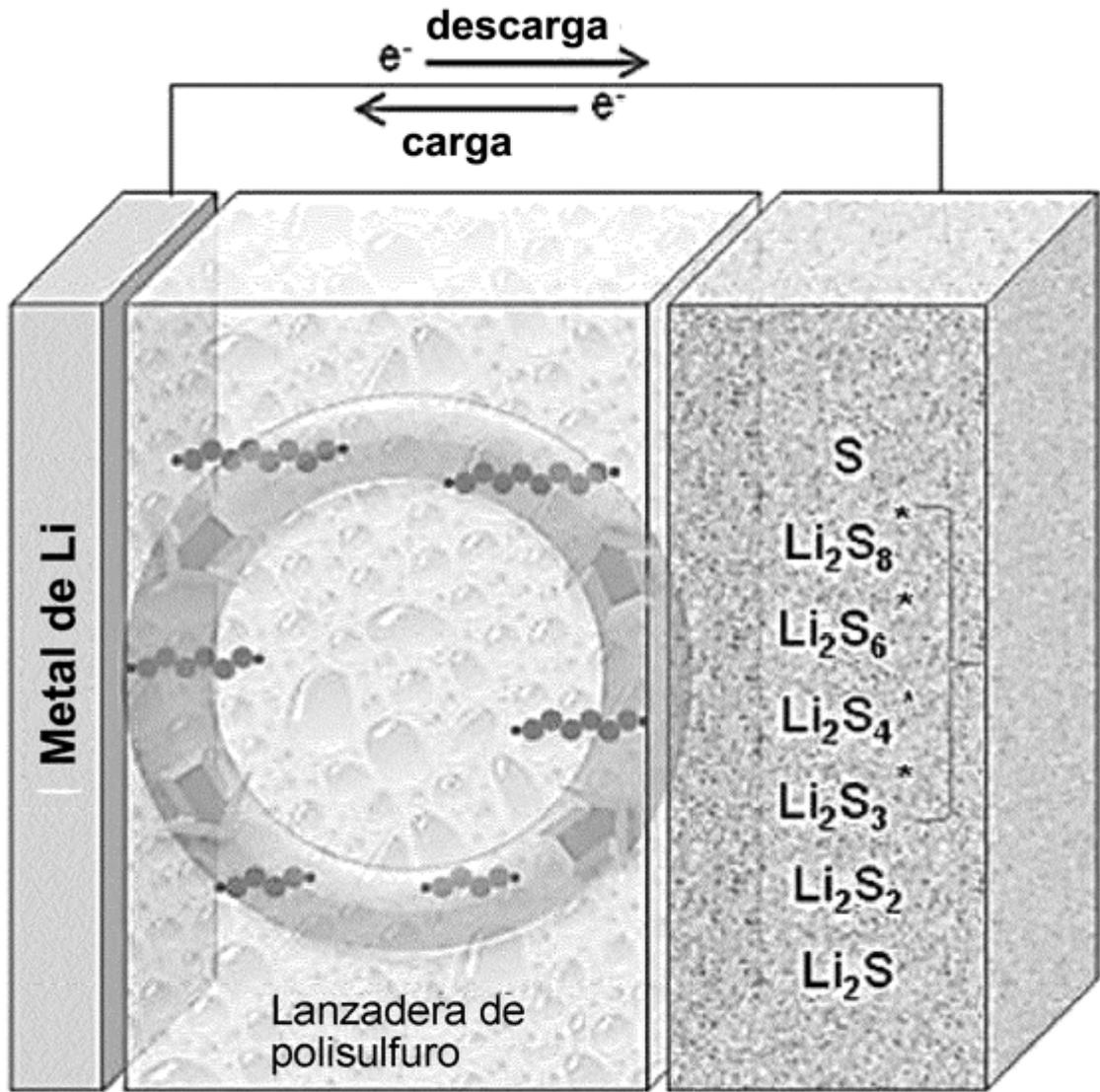
multidimensional mediante irradiación o tratamiento térmico, y el segmento de solvatación de iones de litio se elige de los homo o copolímeros que tienen unidades de repetición de fórmula (I):



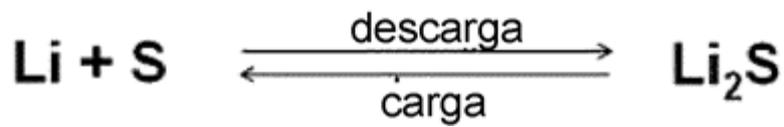
en la que,

- 5 R se elige de H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o -(CH<sub>2</sub>-O-R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>);  
 R<sup>a</sup> es (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y</sub>;  
 R<sup>b</sup> se elige de H y un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;  
 x es un número entero elegido del intervalo de 10 a 200.000; e  
 y es un número elegido del intervalo de 0 a 10;
- 10 en el que las películas de electrodo positivo y de electrolito sólido se apilan conjuntamente y se laminan.
20. Método para la preparación de un elemento de electrolito-electrodo positivo prefabricado según la reivindicación 19, que comprende las etapas de:
- a) mezclar azufre con carbono conductor, precursores de polímero y eventualmente sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y/o disolvente(s);
- 15 b) distribuir la mezcla obtenida en la etapa (a) sobre un colector de corriente, evaporar el disolvente (si está presente) y polimerizar para formar una película de electrodo positivo;
- c) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio y compuesto(s) inorgánico(s) en un/varios disolvente(s) y distribuir sobre un sustrato para formar un precursor de película de electrolito;
- 20 d) irradiar o calentar el precursor de película de electrolito de la etapa (c) para formar una película de electrolito sólido; y
- e) apilar y laminar la película de electrodo positivo de la etapa (b) con la película de electrolito sólido de la etapa (d) para producir el elemento de electrolito-electrodo positivo prefabricado.
21. Método para la preparación de un elemento de electrolito-electrodo positivo prefabricado según la reivindicación 19, que comprende las etapas de:
- 25 a) mezclar azufre con carbono conductor, precursores de polímero y eventualmente sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y/o disolvente(s);
- b) distribuir la mezcla obtenida en la etapa (a) sobre un colector de corriente y evaporar el disolvente (si está presente) para formar un precursor de película de electrodo positivo;
- 30 c) mezclar precursores de polímero, sal(es) de litio, compuesto(s) inorgánico(s) y eventualmente disolvente(s) y distribuir sobre una superficie del precursor de película de electrodo positivo de la etapa (b) para formar un precursor de película de electrolito/película de electrodo positivo; y
- d) irradiar o calentar el precursor de película de electrolito/película de electrodo positivo obtenido en la etapa (c) para formar el elemento de electrolito-electrodo positivo prefabricado.

**FIGURA 1**



\* Soluble en el disolvente del electrolito



## FIGURA 2

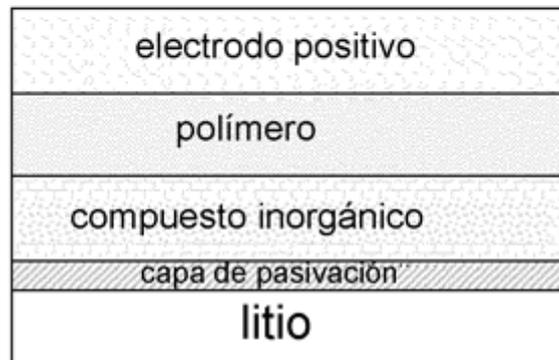
(a)



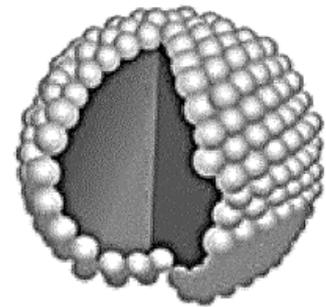
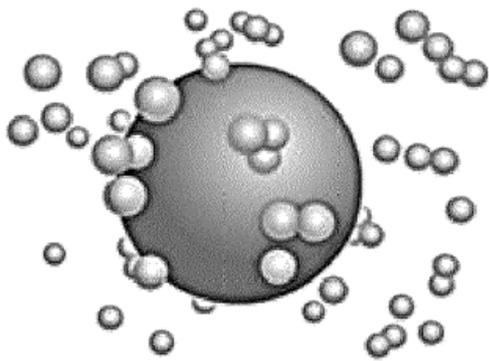
(b)



(c)



### FIGURA 3



Estructura núcleo-cubierta

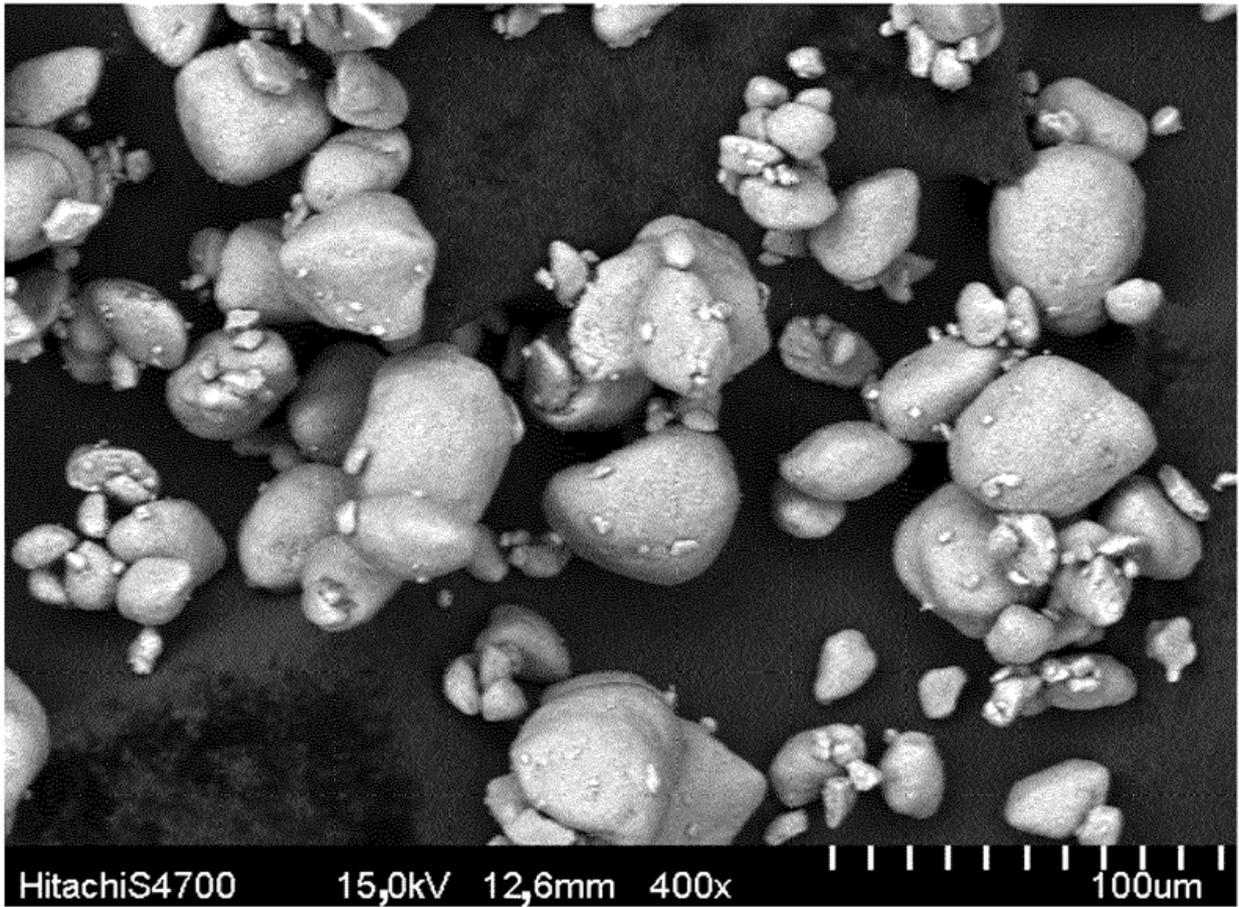


Azufre

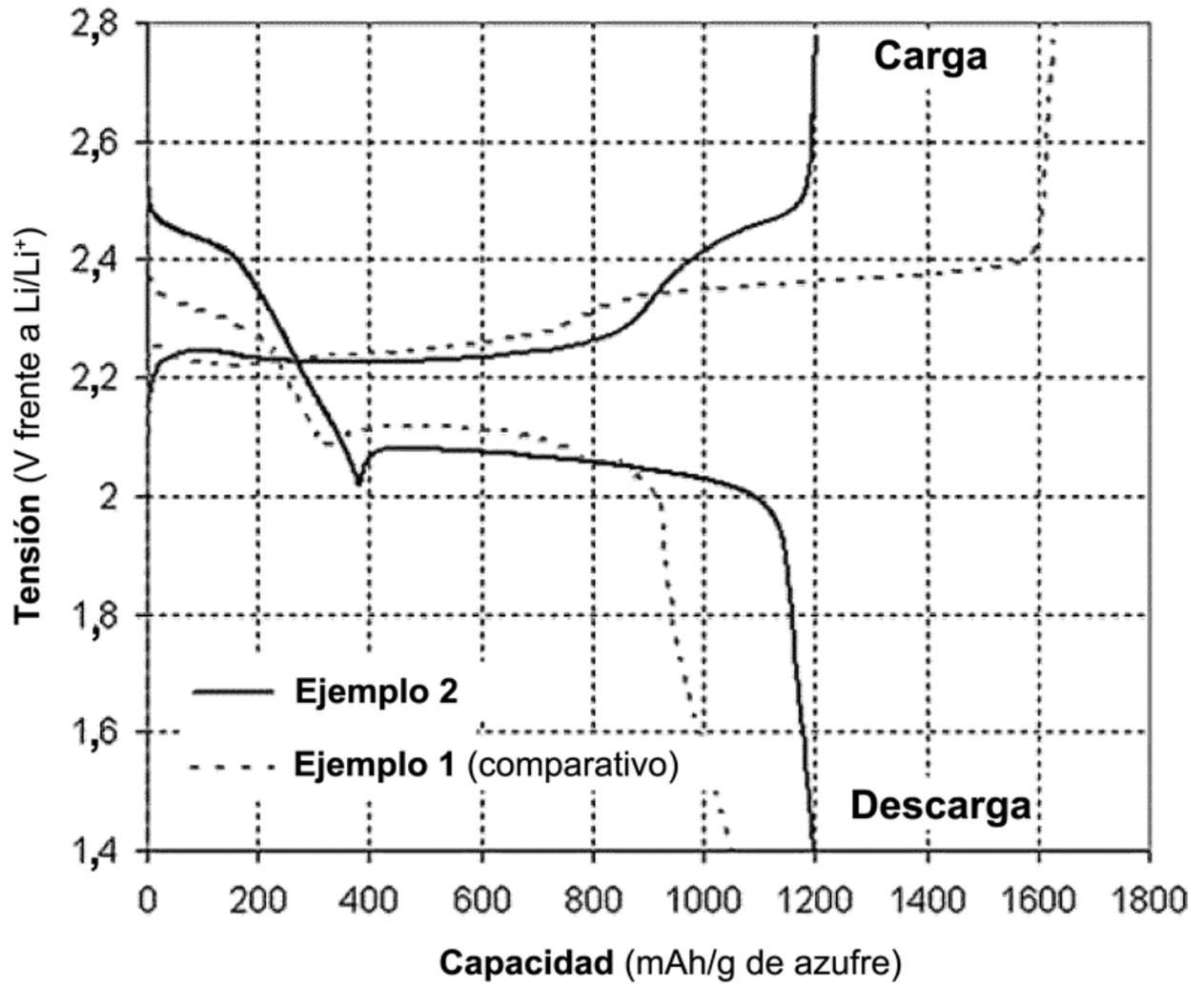


material de recubrimiento

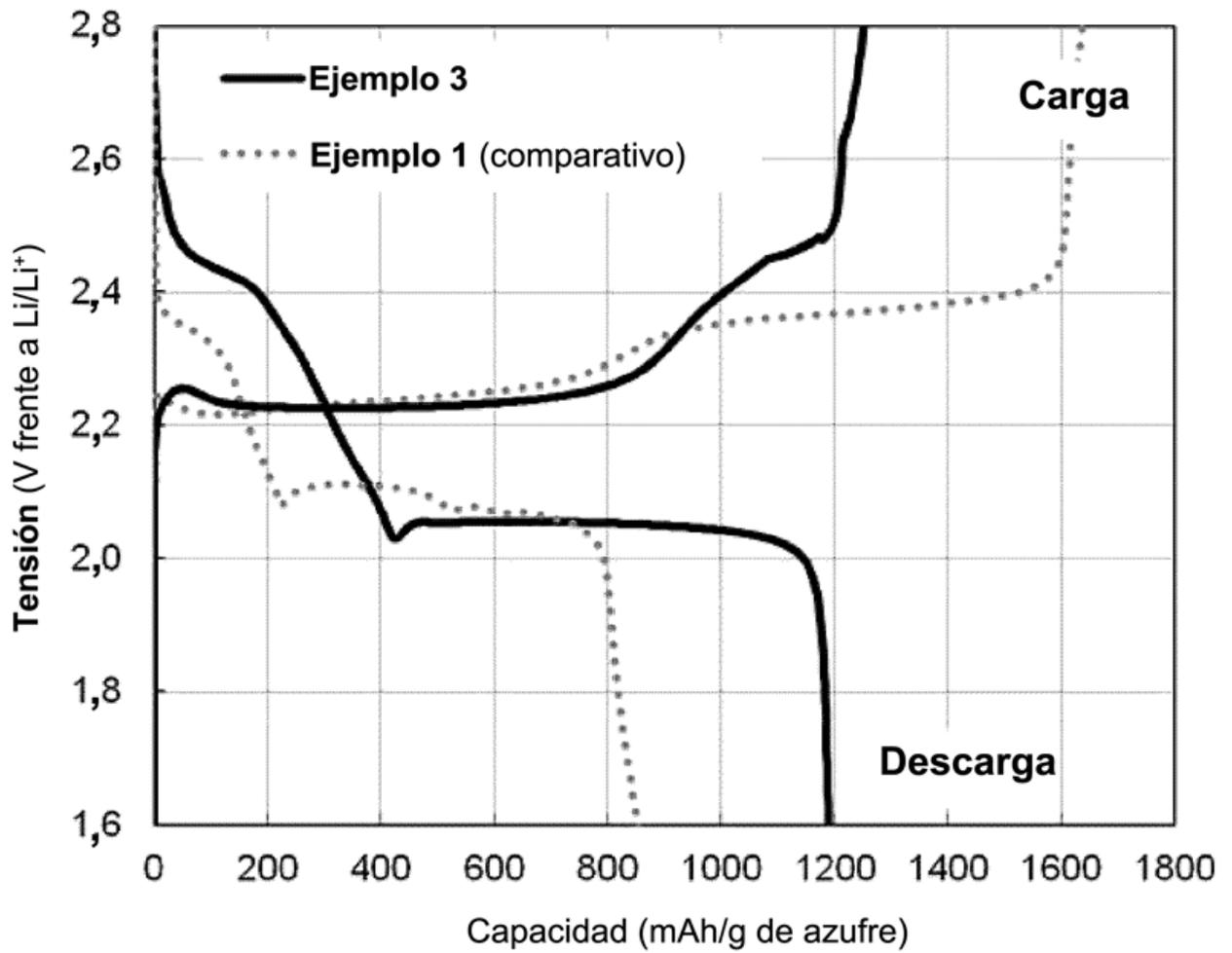
# FIGURA 4



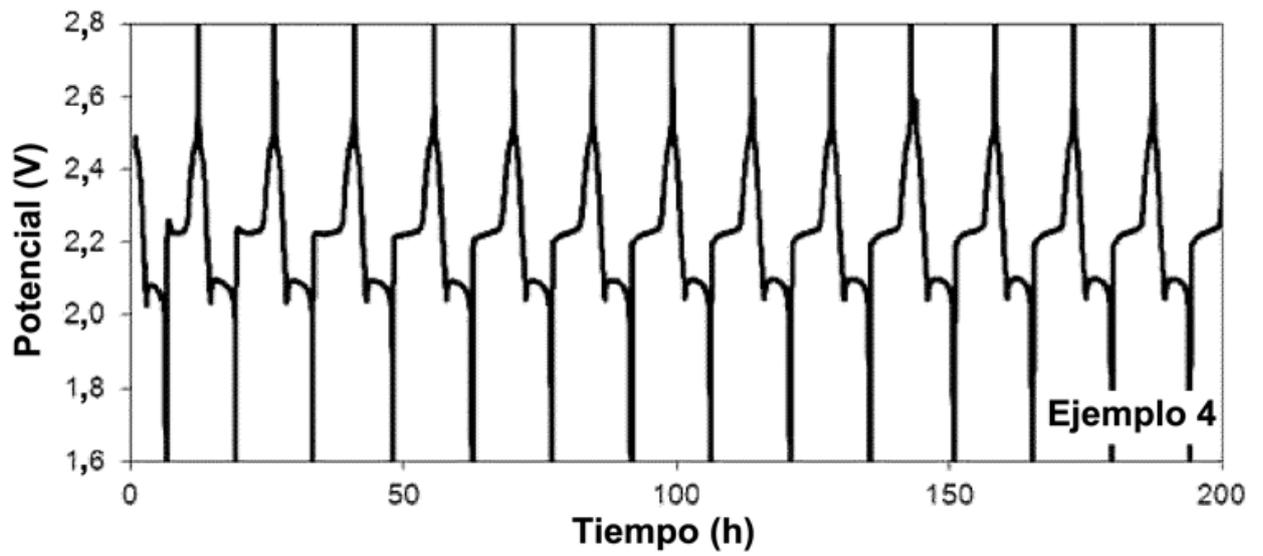
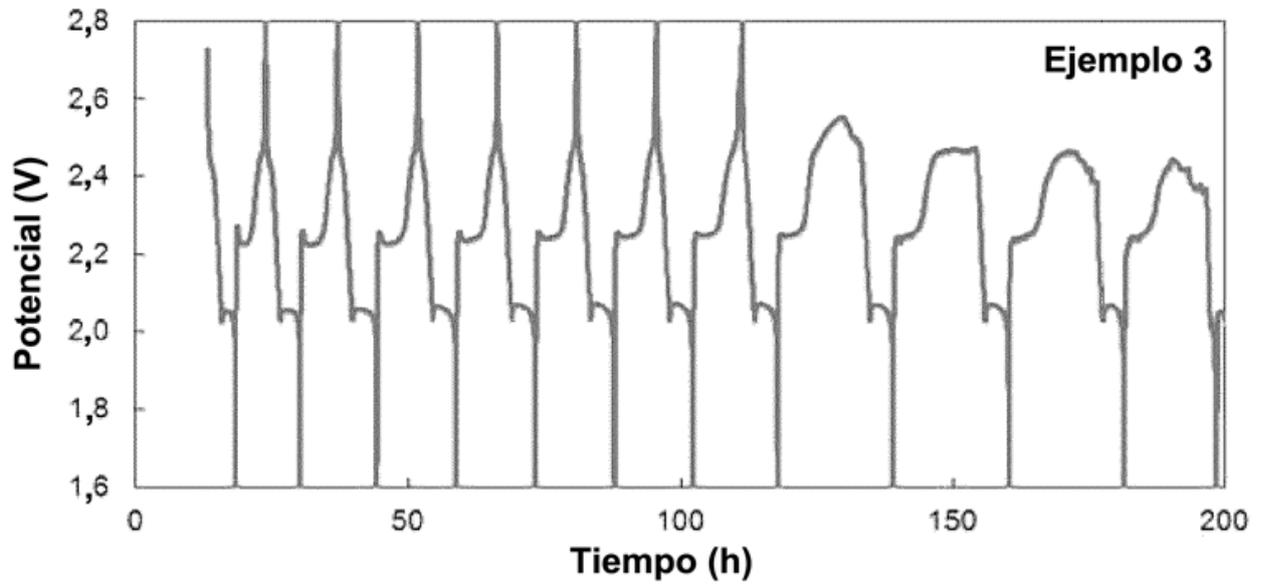
**FIGURA 5**



**FIGURA 6**



**FIGURA 7**



**FIGURA 8**

