

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 881 640**

51 Int. Cl.:

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0563 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2018 PCT/EP2018/053204**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2018 WO18153683**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2018 E 18703330 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.05.2021 EP 3586389**

54 Título: **Celda recargable de batería con un separador**

30 Prioridad:

23.02.2017 EP 17157642

09.05.2017 EP 17170165

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

30.11.2021

73 Titular/es:

INNOLITH ASSETS AG (100.0%)

Hirzbodenweg 95

4052 Basel, CH

72 Inventor/es:

WOLLFARTH, CLAUDIA;

ZINCK, LAURENT y

PSZOLLA, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 881 640 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

Celda recargable de batería con un separador

La invención se refiere a una celda electroquímica recargable de batería con un electrodo positivo, con un electrodo negativo, con un separador, que está dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, con un electrolito, que está basado en SO_2 y contiene una sal conductora del metal activo de la celda.

Las celdas recargables de batería son de gran importancia en muchos campos técnicos. Los objetivos de desarrollo son en particular una alta densidad de energía (capacidad de carga por unidad de peso y de volumen), una alta intensidad de corriente máxima admisible (poca resistencia interior), una larga vida útil a lo largo de muchos ciclos de carga y descarga, una muy buena seguridad funcional y el menor coste posible.

El separador es un importante elemento funcional de toda celda de batería. Su misión es el aislamiento eléctrico de los electrodos positivos y negativos de la celda de batería. Al mismo tiempo, permite que, mediante conducción iónica, pueda tener lugar un transporte de carga entre los electrodos, necesario para el funcionamiento de la celda. Con este fin, es necesario que el separador esté humectado con la solución electrolítica y que ésta lo penetre.

Las baterías recargables con soluciones electrolíticas orgánicas más extendidas comercialmente son en la práctica casi exclusivamente celdas de iones de litio. Su electrodo negativo se compone de cobre revestido con carbono, en el que durante la carga se depositan iones de litio. También el electrodo positivo se compone de un material de inserción adecuado para absorber iones del metal activo. Por regla general, el electrodo positivo se basa en óxido de litio y cobalto, con el que está revestido un elemento de conducción de aluminio. Ambos electrodos son muy delgados (espesor, por regla general, menor de $100 \mu\text{m}$). Durante la carga, los iones del metal activo abandonan el electrodo positivo y se depositan en el electrodo negativo. Durante la descarga, el proceso se desarrolla a la inversa. El transporte de los iones entre los electrodos se realiza mediante el electrolito, que garantiza la movilidad iónica necesaria. Las celdas de iones de litio contienen un electrolito que se compone de una sal de litio (por ejemplo, LiPF_6) disuelta en un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos no polar (por ejemplo, a base de carbonato de etileno). En lo que sigue, se denominan también "celdas orgánicas de iones de litio".

La mayoría de las celdas orgánicas de iones de litio disponibles comercialmente tienen un separador de un material de poliolefina microporoso, como, por ejemplo, polipropileno o polietileno. El electrolito de las celdas orgánicas de iones de litio compuesto de disolventes orgánicos no polares humecta el separador de poliolefina también no polar y permite así el transporte de iones entre los electrodos a través del separador.

Ya desde hace tiempo se discuten los electrolitos basados en SO_2 para celdas de litio. En "Handbook of Batteries", David Linden (editor), 2ª edición, McGraw-Hill, 1994, se señala en particular la alta conductividad iónica de un electrolito inorgánico basado en SO_2 . Este electrolito también sería ventajoso en relación con otros datos eléctricos. Por lo tanto, los sistemas con un electrolito basado en SO_2 se han investigado durante mucho tiempo y son de interés para aplicaciones especiales. Sin embargo, la aplicabilidad comercial ulterior es limitada, en particular porque el electrolito es muy corrosivo.

Una ventaja del electrolito basado en SO_2 es que —a diferencia de los electrolitos orgánicos de las celdas de iones de litio usuales en la práctica— no puede arder. Los riesgos de seguridad conocidos de las celdas de iones de litio están causados en particular por sus electrolitos orgánicos. Cuando una celda de iones de litio arde o incluso explota, el disolvente orgánico del electrolito constituye el material inflamable.

El dióxido de azufre es un disolvente polar. Para que un separador se humecte con la solución electrolítica inorgánica basada en SO_2 , se utilizan separadores con base inorgánica. Los separadores inorgánicos, como, por ejemplo, separadores a base de material de fibras de vidrio, se componen de materiales polares, como, por ejemplo, óxidos metálicos. De este modo, el electrolito puede humectar bien el separador. Así, se garantiza el transporte de iones a través del separador.

Existe una gran necesidad de celdas recargables de batería mejoradas, que satisfagan en particular los siguientes requisitos:

- Muy buenos datos de rendimiento eléctrico, en particular altas densidades de energía gravimétricas y volumétricas, y al mismo tiempo la posibilidad de tomar una gran cantidad de corriente (densidad de potencia).
- Seguridad, incluso en las muy duras condiciones ambientales que reinan en un vehículo.
- Larga vida útil, estabilidad a largo plazo, es decir, en particular un gran número de ciclos de carga y descarga útiles.
- Precio lo más bajo posible, es decir, materiales económicos.
- Procedimientos de producción lo más sencillos posible.

Sobre este fundamento, el problema técnico que sirve de base a la invención consiste en poner a disposición un separador para celdas de batería con electrolitos basados en SO₂ que –manteniendo las propiedades eléctricas ventajosas, en particular la estabilidad a largo plazo, de la celda electroquímica de batería– lleve a un aumento de la densidad de energía y a una estructura simplificada de las celdas de batería.

5 Este problema técnico se soluciona mediante una celda electroquímica recargable de batería con las características de la reivindicación 1. La celda de batería tiene un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y un electrolito, que contiene SO₂ y una sal conductora del metal activo de la celda. Según la invención, el electrodo negativo y el electrodo positivo son respectivamente un electrodo de inserción. El electrolito está basado en SO₂ y el separador comprende una capa separadora, que es una capa separadora polimérica orgánica.

10 El espesor de la capa separadora polimérica orgánica en relación con la carga de material activo por unidad de superficie en el electrodo positivo de inserción es, según la invención, inferior a 0,25 mm³/mg.

Para que la membrana polimérica orgánica pueda ser humectada y penetrada por electrolito basado en SO₂, la energía superficial de ambas sustancias debe ser similar.

15 La energía superficial “y” es una medida de la energía necesaria para romper los enlaces químicos cuando se crea una nueva superficie de un líquido o de un cuerpo sólido. Se define como la energía E que ha de aplicarse para crear la superficie por unidad de superficie A:

$$y = E/A$$

20 La unidad SI de la energía superficial es J/m². La energía superficial puede indicarse también en mN/m. En los líquidos, la energía superficial es igual a la tensión superficial, que puede indicarse también en dinas/cm. La capa separadora polimérica orgánica y el electrolito de la celda de batería según la invención presentan respectivamente una energía superficial propia. La energía superficial de la capa separadora polimérica es al menos igual de grande o mayor que la energía superficial del electrolito.

25 El separador polimérico orgánico puede humectarse y penetrarse con solución electrolítica basada en SO₂ sólo cuando las energías superficiales son similares. La humectación y la penetración son más rápidas y completas cuando la energía superficial del separador es mayor que la energía superficial de la solución electrolítica. Por ejemplo, las soluciones electrolíticas sin aditivos de composición LiAlCl₄*x SO₂ tienen, en función del contenido de SO₂ x, a temperatura ambiente una tensión superficial de 0,004 – 0,0045 mN/m (40 – 45 dinas/cm). La energía superficial del separador polimérico debe por lo tanto tener al menos este valor o preferiblemente ser mayor.

30 La carga de material activo en el electrodo positivo se indica siempre con referencia a la superficie de 1 cm², resultando la unidad de la carga en función de la superficie con mg/cm². Si se considera el espesor del separador en relación con la carga por unidad de superficie, se obtienen valores con la unidad mm³/mg. De este modo, es posible comparar entre sí distintos sistemas independientemente de la extensión superficial de los electrodos y del separador.

Mediante la combinación de las características según la invención, se logra mejorar considerablemente el funcionamiento de las celdas.

35 Para mantener pequeña la relación entre el espesor del separador y la carga, en el marco de la invención se percibió que por una parte la carga debía ser alta y por otra parte el separador polimérico debía ser delgado. Cuando menor es la relación entre el espesor del separador y la carga, tanto mayor es el aumento de la densidad de energía, es decir, tanta más capacidad existe por unidad de peso o por unidad de volumen en la celda.

40 En el estado de la técnica se divulgaron en el documento WO 2011/098233, mediante la utilización de conductores de corriente tridimensionales, celdas de iones de litio con altas cargas del electrodo positivo de hasta 140 mg/cm² en combinación con una solución electrolítica basada en SO₂. En este documento no se hace mención alguna del tipo de separador.

45 También la patente de EE.UU. 9,209,458 B2 describe celdas recargables de batería de iones de litio con electrodos de inserción, que utilizan una solución electrolítica basada en SO₂. En este documento se indican cargas del electrodo positivo de hasta 180 mg/cm². Estas celdas tienen separadores de materiales inorgánicos como óxidos, carburos o silicatos. Por ejemplo, se usan materiales de fibra de vidrio.

50 La solicitud WO 2013/024045 describe también baterías de iones de litio con una solución electrolítica inorgánica basada en SO₂, que utilizan separadores a base de fibras de vidrio. El material de fibra de vidrio es un material textil consistente en diferentes estructuras textiles compuestas de fibras, como, por ejemplo, tejidos, vellones y géneros de punto de fibras de vidrio. El documento describe celdas en las que al menos uno de los electrodos está envuelto por una envoltura de un material textil de fibra de vidrio. En este documento no se hace mención alguna a la carga de material activo en el electrodo positivo.

En el estado de la técnica se considera como una ventaja decisiva, en el caso de la utilización de separadores de fibra de vidrio en combinación con una solución electrolítica basada en SO₂, la buena humectabilidad del material con la

- 5 solución electrolítica. Gracias a las propiedades polares del separador, el electrolito penetra bien en el separador y permite el transporte de iones entre los electrodos absolutamente necesario para el funcionamiento de la celda. Otras ventajas de los separadores a base de materiales inorgánicos son la estabilidad química y mecánica en relación con el electrolito corrosivo basado en SO_2 y en relación con los productos de sobrecarga eventualmente formados, como, por ejemplo, cloruro de aluminio y cloruro de sulfurilo. En virtud de los espesores frecuentemente mayores de los separadores de fibra de vidrio, al llenar la celda puede llegar electrolito también desde arriba a través del separador a los electrodos. Mediante ensayos de cortocircuito eléctrico exitosos se comprobó que se impide bien un transporte de electrones a través del separador.
- 10 Sin embargo, según la opinión predominante, frente a las ventajas explicadas de los separadores a base de materiales inorgánicos, en particular de separadores compuestos de materiales de fibra de vidrio, existen también muchas desventajas. El espesor no puede ser inferior a uno determinado, dado que, de lo contrario, el material tejido de fibra de vidrio se hace demasiado permeable y como consecuencia se producen cortocircuitos. Además, debido a los espesores o volúmenes necesarios del separador de fibra de vidrio aumentan el peso de la celda y el espacio necesario para la misma. El resultado es una disminución de la densidad de energía gravimétrica (Wh/kg) y volumétrica (Wh/l).
- 15 El procesamiento de material de fibras es difícil; al cortarlo, el material puede deshilacharse si no se toman medidas costosas. Adicionalmente, se forman partículas pequeñas perjudiciales para la salud.
- 20 La posibilidad de que las fibras se rompan o se desplacen o la mala homogeneidad, por ejemplo, debida a fallos en el tejido del material textil motivan un peligro de cortocircuito. Debido al peligro de rotura de las fibras, no existe ninguna posibilidad de curvar el separador de fibra de vidrio estrechamente, por ejemplo, alrededor de aristas. Se fabrican bolsas costosas en cuanto al material, que hacen necesarios componentes adhesivos adicionales para cerrarlas.
- A pesar de las muchas desventajas de los separadores de fibra de vidrio, actualmente, en el estado de la técnica, se emplean en las celdas recargables de batería de iones de litio con electrolitos de SO_2 exclusivamente separadores inertes a base de fibras de vidrio en virtud de las propiedades corrosivas del electrolito de SO_2 y sus productos de reacción.
- 25 En el marco de la presente invención se comprobó sorprendentemente que es posible lograr de un modo considerablemente más sencillo datos de rendimiento eléctrico muy buenos, en particular una excelente estabilidad a largo plazo, si para una celda electroquímica recargable de batería con un electrodo positivo, con un electrodo negativo, con un separador y con un electrolito que contenga SO_2 y una sal conductora del metal activo de la celda, se utiliza un separador que comprenda una capa separadora que sea una capa separadora polimérica orgánica y el espesor de la capa separadora polimérica orgánica, en relación con la carga de material activo por unidad de superficie en el electrodo positivo de inserción, es inferior a $0,25 \text{ mm}^3/\text{mg}$.
- 30 Sobre la base de la información existente antes de la invención no era de esperar que una celda de Li-SO_2 con un separador polimérico fuera a ser capaz de funcionar e incluso particularmente ventajosa, dado que muchos polímeros orgánicos, como, por ejemplo, polipropileno o polietileno, no son estables en una solución electrolítica basada en SO_2 con productos de sobrecarga.
- 35 En el estado de la técnica se informa de que debido a los componentes corrosivos del electrolito se destruye el separador polimérico orgánico y como consecuencia se producen cortocircuitos. En la celda de batería aparecerían estados críticos para la seguridad, que pueden desembocar en una "fuga térmica" (*thermal runaway*, en inglés) y de este modo destruir toda la celda con la carcasa. Por lo tanto, en el estado de la técnica, no se utilizan separadores poliméricos en celdas de Li-SO_2 , sino separadores a base de fibra de vidrio.
- 40 En el estado de la técnica se parte de que la humectación de un sólido no polar, o sea, de una capa separadora polimérica orgánica, con un líquido polar, o sea, con una solución electrolítica basada en SO_2 , es insuficiente. Debido a esto, el polímero no es humectado o penetrado. Se obstaculiza o no es posible el transporte de iones entre el electrodo positivo y el negativo a través del separador.
- 45 El llenado de la celda de batería se dificulta debido a la utilización de una capa separadora polimérica relativamente delgada, dado que el electrolito, como, por ejemplo, en el caso de un separador de fibra de vidrio grueso, no puede llegar lateralmente al electrodo desde arriba a través del separador. El electrolito debe transportarse dentro de los electrodos de arriba abajo.
- 50 Los separadores poliméricos tienen poca porosidad. La porosidad habitual de los separadores poliméricos conocidos es de aproximadamente un 40 %. En cambio, los separadores de fibra de vidrio tienen una porosidad de aproximadamente un 50 %. La resistencia interior de la celda de batería aumenta en virtud de la poca porosidad. La intensidad de corriente máxima admisible de la celda disminuye. Por lo tanto, el experto en la técnica no considera posibles las aplicaciones para corrientes de alta intensidad.
- 55 Los separadores poliméricos tienen poco espesor y, debido a esto, son muy vulnerables mecánicamente. Precisamente los electrodos de gran espesor con conductores de corriente tridimensionales, cuyos nervios y aristas entran en contacto con el separador polimérico en la superficie de los electrodos y en particular en las aristas de los electrodos, pueden dañar éste fácilmente. El espesor de un separador desempeña un papel esencial. Cuanto mayor

espesor tenga un separador, tanto más fácil puede manejarse en la producción de la celda. Por lo tanto, un experto en la técnica ve en el pequeño espesor de un separador polimérico otro impedimento para su utilización.

5 Al introducir la pila de celda compuesta de electrodos positivos y negativos y separadores intermedios, al llenarla a continuación con electrolito y al someter posteriormente a ciclos la celda, se produce un presión en el paquete de electrodos. Un separador polimérico delgado es muy vulnerable en caso de presión por parte de los electrodos, dado que la rugosidad de los electrodos de gran espesor con un conductor de corriente tridimensional es considerablemente mayor que, por ejemplo, en los electrodos laminares de iones de Li. Por una parte, la abrasión de los electrodos penetra en el separador polimérico, por otra parte, el separador puede ser perforado por puntas de metal del conductor de corriente tridimensional. Como resultado, pueden producirse cortocircuitos con todas sus consecuencias.

10 La utilización de un separador polimérico también dificulta el montaje de una celda. Las cargas electrostáticas o un enrollamiento del separador polimérico perjudican el apilamiento exacto del paquete de electrodos. Debido a la superficie lisa del separador polimérico, los electrodos se deslizan unos en relación con otros. También se hace más difícil el secado de las celdas, dado que el agua de los electrodos no puede evaporarse hacia arriba a través de un separador de poros abiertos. Adicionalmente, un separador polimérico se contrae a temperatura elevada y puede verse perjudicada la separación eléctrica exacta del electrodo positivo y el negativo.

15 En las baterías orgánicas de iones de litio con un electrodo negativo de carbono, durante la primera carga de una celda se consume una parte de la cantidad de carga disponible, o sea, de la cantidad de metal activo (= iones de litio), para formar una capa de cubrición en el electrodo negativo. En este proceso, el litio reacciona con la solución electrolítica orgánica formando sustancias que constituyen la capa de cubrición.

20 En las celdas con solución electrolítica basada en SO_2 también tiene lugar una formación de capa de cubrición. Si hay componentes orgánicos en la celda, o sea, por ejemplo, un separador polimérico, éstos podrían reducirse mediante componentes de la solución electrolítica o electroquímicamente y formar capas de cubrición adicionales con iones del metal activo. Por lo tanto, se aumenta la capacidad relativa a las capas de cubrición y con ello se reduce la densidad de energía.

25 Un electrolito de SO_2 se distingue por una alta conductividad. Por lo tanto, un experto en la técnica no combinaría estos electrolitos con un separador polimérico, que reduce la conductividad.

30 Los primeros ensayos con celdas de Li- SO_2 en combinación con separadores poliméricos no produjeron resultados útiles, dado que no se logró un llenado completo de la celda con solución electrolítica. Los separadores poliméricos no se humectaban y, además, no entraba una cantidad suficiente de electrolito en los poros de los electrodos. Para lograr no obstante una humectación de los electrodos y separadores se tomaron diversas medidas.

35 Entre otras cosas, se creó un vacío en la celda y luego se dejó afluir el electrolito. Otros ensayos se centraron en un aumento de la presión en la celda tras el llenado o en el calentamiento de la celda llenada hasta los $40\text{ }^\circ\text{C} - 50\text{ }^\circ\text{C}$. También se varió la velocidad de llenado o se dejó reposar la celda durante un tiempo prolongado tras el llenado. Además, se emplearon separadores poliméricos comercialmente disponibles con ayudas de humectación aplicadas en fábrica, así llamados "agentes humectantes" (*wetting agents*, en inglés), para lograr una humectación.

Ninguna de las medidas probadas fue capaz de mejorar la humectación de los componentes de la celda con el electrolito basado en SO_2 . No fue posible llenar la celda por completo. En el último caso, el agente humectante no era compatible con el sistema. Se observaron reacciones secundarias no deseadas.

40 A pesar de la opinión y los conocimientos predominantes en el estado de la técnica y de la información y los resultados contrarios de los estudios previos, obtenidos en las etapas anteriores, en el marco de la presente invención se comprobó sorprendentemente que pueden lograrse datos de rendimiento eléctrico muy buenos, en particular una excelente estabilidad a largo plazo, para una celda de Li- SO_2 . Según la invención, estas características se logran cuando se utiliza una celda de Li- SO_2 en la que un electrodo positivo con una alta carga de material activo se combina con un separador polimérico que es compatible con el electrolito y penetrado por el electrolito.

45 Para solucionar el problema de humectabilidad y garantizar la penetración del electrolito a través del separador, tiene lugar según la invención una modificación de la celda y/o del separador polimérico. En el marco de la invención, se reconocieron como adecuadas las siguientes medidas:

Enfriamiento de la celda de batería

50 Una pila de celda con uno o varios electrodos positivos, electrodos negativos y separadores poliméricos intermedios se coloca en una carcasa. La carcasa se llena con solución electrolítica basada en SO_2 y se cierra. Se realiza un enfriamiento de toda la batería hasta temperaturas $< -20\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se lleva la batería de nuevo a la temperatura ambiente. El comportamiento relativo a los ciclos es comparable al de una celda con un separador de fibra de vidrio del estado de la técnica.

Modificación del separador

Es posible adaptar la energía superficial del separador a la tensión superficial de la solución electrolítica basada en SO_2 . Con este fin, pueden aplicarse grupos polares a la superficie exterior, y eventualmente también a la superficie interior, del separador.

5 Mediante el tratamiento del separador polimérico con un plasma pueden, por ejemplo, formarse en la superficie grupos superficiales que contienen óxido. De este modo, disminuye la energía superficial del separador y puede realizarse una humectación/penetración con solución electrolítica.

Se obtienen efectos similares al revestir la superficie del separador polimérico con un agente humectante adecuado.

10 En todas las modificaciones del separador debe prestarse atención a la compatibilidad química de los grupos superficiales o de los aditivos con respecto a los componentes de la solución electrolítica y los materiales de los electrodos. Los grupos superficiales y los aditivos han de ser además estables desde el punto de vista electroquímico y no descomponerse con las tensiones reinantes en una celda de batería.

Variación de la estructura de poros

15 Mediante el empleo de un separador polimérico compuesto de un material de vellón no tejido (*non woven*, en inglés), se modifica la estructura de poros del separador en contraposición a la estructura de poros de una membrana separadora polimérica. Los materiales de vellón poliméricos tienen una estructura de poros lineal, lo que significa que un gran número de poros se extienden perpendicularmente a la superficie. Esta estructura de poros garantiza la humectación y penetración del vellón polimérico con solución electrolítica basada en SO_2 . Las celdas de batería pueden hacerse funcionar con separadores poliméricos de material no tejido.

20 Sólo después de haberse tomado una medida correspondiente y logrado la humectación y penetración del separador polimérico con solución electrolítica basada en SO_2 pueden lograrse rendimientos excelentes con la celda electroquímica de batería según la invención.

25 Si se utiliza la celda recargable de batería según la invención en la que el espesor de la capa separadora polimérica orgánica en relación con la carga de material activo por unidad de superficie en el electrodo positivo de inserción es menor de $0,25 \text{ mm}^3/\text{mg}$, resultan las ventajas mencionadas posteriormente en relación con los datos de la celda y el procesamiento y la producción de la celda de batería. Las ventajas son particularmente claras y mayores cuando es válido preferiblemente que el volumen por unidad de superficie de la capa separadora polimérica orgánica en relación con la carga de material activo por unidad de superficie en el electrodo positivo de inserción es menor de $0,20 \text{ mm}^3/\text{mg}$, preferiblemente menor de $0,15 \text{ mm}^3/\text{mg}$, preferiblemente menor de $0,10 \text{ mm}^3/\text{mg}$, con especial preferencia menor de $0,05 \text{ mm}^3/\text{mg}$. Las ventajas resumidas son las siguientes:

30 Datos de la celda:

- Los separadores poliméricos tienen un espesor de, por ejemplo, $10 - 90 \mu\text{m}$ y, por lo tanto, son más delgados que los separadores con base inorgánica, por ejemplo, que los separadores de tejido de fibra de vidrio con un espesor de $120 \mu\text{m}$. El volumen necesario para los separadores más delgados es menor. Por lo tanto, en combinación con electrodos positivos con una alta carga de, por ejemplo, $100 \text{ mg}/\text{cm}^2$ de masa activa, se logran celdas con una densidad de energía volumétrica un $5 - 7 \%$ mayor en comparación con las celdas en las que se utilizan separadores de fibra de vidrio. Lo análogo es válido para la densidad de energía gravimétrica. Gracias al menor peso por unidad de superficie (vellón polimérico, por ejemplo, $36 \text{ g}/\text{m}^2$) en comparación con el peso por unidad de superficie de un separador de fibra de vidrio ($125 \text{ g}/\text{m}^2$), se ahorra peso dentro de la celda. Se logran mayores densidades de energía gravimétricas.
- A pesar de la estructura de poros desfavorable y de la poca porosidad de los separadores poliméricos de aproximadamente un $40 - 50 \%$, sorprendentemente la resistencia interior de una celda correspondiente no es mayor que la resistencia interior de una celda comparable con un separador de fibra de vidrio.
- La estabilidad en cuanto a los ciclos es buena y absolutamente comparable a la estabilidad en cuanto a los ciclos de celdas del estado de la técnica con separadores de tejido de fibra de vidrio. La capacidad útil de una celda de batería disminuye de un ciclo a otro. Por "estabilidad en cuanto a los ciclos" se entiende el número de ciclos de carga y descarga hasta que la capacidad haya disminuido a un porcentaje previamente fijado de la capacidad inicial (por ejemplo, un 70%). Cuantos más ciclos se alcancen, tanto mayor es la vida útil de una celda de batería.
- Durante la primera carga de una celda de batería se forma una capa de cubrición en el electrodo negativo. Para la formación de la capa de cubrición se consumen iones del metal activo, que luego ya no están disponibles para la celda como capacidad durante el funcionamiento posterior. Por lo tanto, esta capacidad relativa a las capas de cubrición debería ser pequeña según la opinión predominante. La celda de batería según la invención presenta sorprendentemente una capacidad

relativa a las capas de cubrición con la utilización de un separador polimérico que es comparable a una celda que utilice un separador de fibra de vidrio.

- 5 • A pesar de la, en parte, poca porosidad de los separadores poliméricos y las altas resistencias interiores que debido a ello son de esperar, son posibles sin problema alguno cargas con corrientes de alta intensidad de 2C. Esto significa que es posible descargar la capacidad total de la celda en media hora. Así, sería posible, por ejemplo, descargar en media hora una celda con una capacidad de 1 Ah con una corriente de 2 A.
- En virtud de los poros pequeños, el crecimiento de dendritas de litio a través del separador no es probable ni tampoco ha podido detectarse en el marco de la invención.
- 10 • Durante el sometimiento a ciclos de una celda de batería, una parte de la energía alimentada o cedida se evacúa en virtud de la resistencia interior libremente dentro de la celda en forma de calor y como calor perdido al entorno. Sorprendentemente, al utilizar separadores poliméricos, a pesar de la estructura de poros desfavorable, no se produce un calor perdido elevado en comparación con las celdas que contienen un separador de fibra de vidrio.

15 Procesamiento/producción

- El procesamiento de separadores poliméricos flexibles en combinación con electrodos positivos con una alta carga y un espesor correspondiente es más sencillo que, por ejemplo, el procesamiento de materiales de fibra de vidrio. Los separadores poliméricos dan estabilidad mecánica en el procesamiento/la producción de la celda.
- 20 • Gracias a la flexibilidad de los separadores poliméricos, es posible un plegado en Z del separador. De ello resulta menos trabajo de corte.
- Las bolsas de separador o las envolturas (de una capa) de separador para los electrodos positivos de gran espesor pueden producirse fácilmente mediante soldadura. No se necesita ningún adhesivo adicional ni ninguna lámina soldable adicional.
- 25 • La tensión de prueba puede ser alta, dado que la resistencia a descargas disruptivas es mayor que en las fibras de vidrio. De este modo, son posibles pruebas mejores y más significativas, que llevan a un control de calidad mejorado.

Se describen formas de realización y variantes preferidas de las celdas de batería según la invención por medio de los distintos componentes, que pueden aparecer por separado o en combinación.

30 Electrodo positivo

Se denomina masa activa del electrodo positivo a un componente de la célula que cambia su estado de carga en la reacción redox que se desarrolla en el electrodo positivo. En las celdas según la invención, la masa activa del electrodo positivo está presente como compuesto de inserción, preferiblemente como compuesto de intercalación, en el que puede depositarse el metal activo. Al descargar tal celda, se depositan iones del metal activo en la masa activa positiva. Por razones de neutralidad de carga, esto lleva a una reacción de electrodo de la masa activa positiva en el electrodo, en la que un electrón de un elemento de conducción del electrodo pasa a la masa activa positiva. Durante la carga tiene lugar el proceso inverso: El metal activo (por ejemplo, litio) abandona en forma de ion la masa activa positiva, pasando un electrón de ésta al elemento de conducción del electrodo positivo. El electrodo positivo contiene un material activo de composición



en donde

A es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal del grupo 12 de la tabla periódica o aluminio, preferiblemente litio, sodio, calcio, cinc o aluminio, con especial preferencia litio,

45 M comprende un metal o varios metales, seleccionados del grupo que consiste en los metales de transición y/o los metales que no son de transición y/o los metaloides,

$(X_cY_d)_e$ es al menos un primer anión,

Z es al menos un segundo anión,

siendo $a \geq 0$; $b > 0$; $c > 0$; $d \geq 0$; $e > 0$ y $f \geq 0$ y

estando elegidos a, b, c, d, e y f de manera que se obtenga una electroneutralidad.

- 5 Preferiblemente, M comprende uno o varios metales seleccionados entre los metales titanio, vanadio, niobio, tántalo, hafnio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, hierro, osmio, cobalto, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, cinc, cadmio, aluminio, escandio, itrio, circonio, tecnecio, renio, rutenio, rodio, iridio, mercurio, galio, indio, estaño, plomo, bismuto, selenio, magnesio, calcio, berilio, estroncio y bario, boro, silicio, germanio, arsénico, antimonio y telurio.
- Preferiblemente X incluye uno o varios elementos seleccionados entre los elementos titanio, vanadio, cromo, arsénico, molibdeno, tungsteno, niobio, manganeso, aluminio, selenio, boro, oxígeno, carbono, silicio, fósforo, nitrógeno, azufre, flúor, cloro, bromo y yodo, prefiriéndose el fósforo y el azufre.
- Preferiblemente, el primer anión $(X_c Y_d)_e$ contiene los grupos PO_4 o P_2O_7 o SO_4 .
- 10 Preferiblemente, Y está seleccionado entre uno o varios halógenos, entre grupos que contienen azufre, entre grupos que contienen oxígeno o entre mezclas de los mismos.
- Preferiblemente, Z está seleccionado entre uno o varios halógenos, entre grupos que contienen hidróxido o entre mezclas de los mismos.
- Se prefiere que, cuando $a = 0$, $(X_c Y_d)_e$ no sea un fosfuro.
- 15 Preferiblemente, M es el metal Fe (hierro). Con especial preferencia, M es el metal Fe y el anión $(X_c Y_d)_e$ es PO_4 o P_2O_7 , siendo con especial preferencia f igual a 0.
- También se prefieren especialmente fosfatos de hierro del metal activo, por ejemplo, $LiFePO_4$ o $LiFeP_2O_7$.
- 20 El electrodo positivo de inserción de la celda de batería según la invención, al igual que el electrodo negativo, presenta, como es habitual, un elemento de conducción que se compone de metal y sirve para posibilitar la conexión electrónicamente conductora necesaria del material activo del electrodo respectivo. El elemento de conducción está en contacto con el material activo involucrado en la reacción de electrodo del electrodo respectivo.
- 25 Preferiblemente, el elemento de conducción del electrodo positivo, con especial preferencia también el elemento de conducción del electrodo negativo, está configurado en forma de una estructura metálica porosa tridimensional, en particular en forma de una espuma metálica. El concepto "estructura metálica porosa tridimensional" designa en este contexto toda estructura compuesta de metal que se extienda no sólo, como una chapa fina, a lo largo y ancho del electrodo plano, sino también en la dimensión de su espesor, siendo porosa de tal manera que sea posible introducir el material activo del electrodo en los poros. La cantidad de material activo introducido es la carga. El elemento de conducción y la masa activa del electrodo positivo constituyen el electrodo positivo de inserción.
- 30 La carga de material activo en el electrodo positivo de inserción, en relación con su superficie, debería ser de al menos 30 mg/cm^2 , preferiblemente al menos 40 mg/cm^2 , más preferiblemente al menos 60 mg/cm^2 , más preferiblemente al menos 80 mg/cm^2 , más preferiblemente al menos 100 mg/cm^2 , más preferiblemente al menos 120 mg/cm^2 y con especial preferencia al menos 140 mg/cm^2 . La carga máxima de un electrodo debería ser de 1.000 mg/cm^2 , preferiblemente 750 mg/cm^2 y más preferiblemente 500 mg/cm^2 y aún más preferiblemente 250 mg/cm^2 .
- 35 Al mismo tiempo, el electrodo positivo de inserción tiene un espesor de al menos $0,25 \text{ mm}$, preferiblemente al menos $0,3 \text{ mm}$, más preferiblemente al menos $0,4 \text{ mm}$, más preferiblemente al menos $0,5 \text{ mm}$ y con especial preferencia al menos $0,6 \text{ mm}$. El espesor máximo de un electrodo es de $5,0 \text{ mm}$, preferiblemente $3,0 \text{ mm}$ y más preferiblemente $1,0 \text{ mm}$.
- 40 El gran espesor del electrodo positivo y la carga correspondientemente alta de material activo tienen asociadas ventajas considerables. En particular, la capacidad, en relación con la superficie del electrodo positivo ("capacidad específica de la superficie"), es muy alta. La capacidad teórica de, por ejemplo, el fosfato de hierro y litio (FHL) es de 170 mAh/g . En los ensayos experimentales de la celda de batería según la invención se comprobó que este valor teórico se alcanza en una celda de $Li-SO_2$ en una muy buena aproximación (más de un 90 %).
- 45 La alta carga del electrodo positivo y la alta capacidad específica de la superficie asociada a la misma hacen posible producir celdas que, con una alta capacidad total, tienen una superficie de electrodo relativamente pequeña. Si la carga de FHL como material activo en un electrodo positivo es, por ejemplo, de aproximadamente 100 mg/cm^2 , para una capacidad de 1 Ah ya sólo es necesaria una superficie de 60 cm^2 . La superficie de electrodo necesaria es 3 veces menor que para las celdas de iones de litio con electrolito orgánico. Los electrodos de FHL convencionales allí descritos tienen un espesor de 50 a $90 \text{ }\mu\text{m}$ y una carga por unidad de superficie de 4 a 6 mAh/cm^2 . Por consiguiente, para poner a disposición una capacidad de 1 Ah necesitan una superficie total de electrodo de 170 a 250 cm^2 .
- 50 Gracias a la superficie reducida del electrodo positivo, se necesita también menos superficie de separador y de electrodo negativo. Además, por ejemplo, en el caso de celdas prismáticas con varios electrodos, es necesaria una menor cantidad de láminas conductoras para la conexión a los polos de la celda, y el cableado de los electrodos en la carcasa es considerablemente más sencillo con un pequeño número de electrodos.

Metal activo

5 Preferiblemente, la celda electroquímica recargable de batería es una celda de metal alcalino, en la que el metal activo es un metal alcalino. Sin embargo, el metal activo también puede ser un metal alcalinotérreo o un metal del grupo 12 de la tabla periódica o aluminio. Se denomina metal activo de una celda de batería al metal cuyos iones migran dentro del electrolito durante la carga o la descarga de la celda al electrodo negativo o positivo y en éste participan en procesos electroquímicos, que llevan directa o indirectamente a la emisión de electrones al circuito de corriente externo o a la toma de electrones del circuito de corriente externo. Preferiblemente, el metal activo es litio, sodio, calcio, cinc o aluminio, prefiriéndose especialmente el litio.

Las celdas de litio con un electrolito basado en SO₂ se denominan celdas de litio-SO₂. En este documento se hace referencia al litio como metal activo a modo de ejemplo (pero sin restringir la generalidad).

10 Electrodo negativo

Los electrodos negativos son electrodos de inserción. Por lo tanto, se componen de un material de electrodo en el que los iones del metal activo se depositan durante la carga de la celda y lo abandonan durante la descarga de la celda. Preferiblemente, contienen como masa activa del electrodo negativo carbono, con especial preferencia contienen carbono de la modificación grafito.

15 Preferiblemente, el elemento de conducción del electrodo negativo, al igual que el elemento de conducción del electrodo positivo, está configurado en forma de una estructura metálica porosa tridimensional, en particular en forma de una espuma metálica, extendiéndose preferiblemente la estructura metálica porosa en esencia por todo el espesor del electrodo positivo y/o del electrodo negativo. El elemento de conducción y la masa activa del electrodo negativo constituyen el electrodo negativo de inserción.

20 Capa separadora polimérica orgánica

El polímero orgánico en el que se basa la capa separadora polimérica orgánica puede, por ejemplo, seleccionarse del grupo que consiste en:

- Poliolefinas (PP, PE) y sus representantes de alta densidad (HD, por sus siglas en inglés), por ejemplo, PE-HD (HDPE) con cadenas poliméricas débilmente ramificadas y por lo tanto una alta densidad entre 0,94 g/cm³ y 0,97 g/cm³.
- Poliolefinas parcial a completamente sustituidas con halógeno (por ejemplo, parcial a totalmente sustituidas con flúor; por ejemplo, PVDF, ETFE, PTFE).
- Poliésteres
- Poliamidas
- Polisulfonas

Poliolefina es un término genérico para polímeros producidos mediante polimerización a partir de alquenos como, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno o isobuteno, como, por ejemplo, polietileno y polipropileno. Las poliolefinas son hidrocarburos saturados.

35 Las poliolefinas parcial a completamente sustituidas con halógeno son poliolefinas en las que los átomos de hidrógeno están parcial o completamente sustituidos por átomos de halógeno. Preferiblemente, las poliolefinas se sustituyen parcial o completamente con flúor. Ejemplos de poliolefinas sustituidas con flúor son fluoruro de polivinilideno (PVDF, por sus siglas en inglés), etileno-tetrafluoretileno (ETFE) o politetrafluoretileno (PTFE).

Como alternativa y también preferiblemente, la capa separadora polimérica puede no comprender compuestos de flúor. Por lo tanto, preferiblemente está libre de flúor.

40 Los poliésteres son polímeros con funciones éster $[-CO-O-]$ en su cadena principal. Ejemplos de poliésteres son policarbonatos (PC) o el tereftalato de polietileno (PET, por sus siglas en inglés).

Las poliamidas (abreviatura PA) son polímeros lineales con enlaces amida que se repiten periódicamente a lo largo de la cadena principal.

45 Las polisulfonas son una clase de termoplásticos de alto rendimiento. Contienen una subunidad arilo-SO₂-arilo. Ejemplos de polisulfonas son polisulfona (PSU), polietersulfona (PES) y polifenilensulfona (PPSU, por sus siglas en inglés).

Preferiblemente, la capa separadora polimérica orgánica es una poliolefina, más preferiblemente un polipropileno.

50 El espesor de la capa separadora polimérica orgánica debería ser preferiblemente como máximo de 0,2 mm. Sin embargo, se prefieren especialmente espesores menores, de como máximo 0,15 mm, más preferiblemente como máximo 0,1 mm, más preferiblemente como máximo 0,09 mm, más preferiblemente como máximo 0,08 mm, más

preferiblemente como máximo 0,07 mm, más preferiblemente como máximo 0,06 mm, más preferiblemente como máximo 0,05 mm, más preferiblemente como máximo 0,04 mm, más preferiblemente como máximo 0,03 mm y muy preferiblemente como máximo 0,02 mm.

5 Tanto el peso o la necesidad de volumen como la estabilidad mecánica de la capa polimérica orgánica deberían ser óptimos. Cuanto menor es el espesor de la capa separadora polimérica orgánica, tanto menores son el peso y la necesidad de volumen del separador. De este modo, es posible un aumento de la densidad de energía gravimétrica y volumétrica de la celda de batería. Al mismo tiempo, la capa separadora polimérica debería tener una estabilidad mecánica adaptada a los electrodos utilizados o a la estructura de la celda.

10 La energía superficial de la capa separadora polimérica es preferiblemente al menos 5 mN/m mayor, más preferiblemente al menos 10 mN/m mayor, más preferiblemente al menos 15 mN/m mayor, muy preferiblemente al menos 20 mN/m mayor, que la energía superficial del electrolito.

La adaptación de la energía superficial de la capa separadora polimérica y de la energía superficial del electrolito puede realizarse haciendo que el electrolito y/o la capa separadora polimérica contengan moléculas funcionales que influyan en la energía superficial respectiva.

15 La capa separadora polimérica orgánica puede ser una membrana polimérica orgánica. Esta membrana microporosa puede producirse con espesores muy pequeños, por ejemplo, con espesores de 0,02 mm. En combinación con un electrodo positivo con una alta carga de material activo, por ejemplo, una carga de 100 mg/cm², es posible, en virtud del poco peso y de la poca necesidad de volumen del separador, alcanzar altas densidades de energía gravimétricas y volumétricas.

20 Adicionalmente, estas membranas tienen la propiedad de entrar en el intervalo de fusión a temperaturas elevadas. A estas temperaturas, los poros se cierran. Por lo tanto, ya no es posible un transporte de iones. Esto es deseable, dado que a temperaturas elevadas aparecen estados críticos para la seguridad. Mediante el, así llamado, mecanismo "shut down" se interrumpe el transporte de corriente dentro de la celda y por lo tanto se impide un mayor calentamiento.

25 Cuando la capa separadora polimérica es una membrana polimérica orgánica, el separador comprende en una forma de realización preferida, adicionalmente a la membrana polimérica orgánica, al menos una capa de vellón, teniendo la membrana polimérica orgánica una primera y una segunda superficies y teniendo la capa de vellón una primera y una segunda superficies de capa de vellón. Una de las superficies de la membrana polimérica orgánica está en contacto con una de las superficies de capa de vellón, siendo la capa de vellón preferiblemente un polímero, más preferiblemente una poliolefina y muy preferiblemente polipropileno.

30 Por lo tanto, el separador puede componerse de un material compuesto, estando la membrana polimérica orgánica y la capa de vellón unidas firmemente entre sí de tal forma que sus superficies en contacto están unidas de manera no desprendible.

35 En una forma de realización preferida, el espesor de la capa de vellón entre la primera y la segunda superficies de capa de vellón es mayor que el espesor de la membrana polimérica orgánica entre la primera y la segunda superficies, preferiblemente al menos dos veces mayor, con especial preferencia al menos tres veces mayor, con especial preferencia al menos cuatro veces mayor, muy preferiblemente al menos cinco veces mayor.

40 Cuando la capa separadora polimérica es una membrana polimérica orgánica, el separador comprende en otra forma de realización preferida, adicionalmente a la membrana polimérica orgánica, al menos una capa que contiene un material inorgánico, teniendo la membrana polimérica orgánica una primera y una segunda superficies y teniendo la capa que contiene un material inorgánico una primera y una segunda superficies de capa, y estando una de las superficies de la membrana polimérica orgánica en contacto con una de las superficies de capa de la capa que contiene un material inorgánico.

45 El material inorgánico que contiene la capa es preferiblemente un material cerámico como, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de silicio o dióxido de titanio. Adicionalmente al material inorgánico, la capa puede contener también ligantes, también con base orgánica, por ejemplo, PDVF, PTFE o THV.

También esta forma de realización puede ser un material compuesto, estando la membrana polimérica orgánica y la capa que contiene un material inorgánico unidas firmemente entre sí de tal forma que sus superficies en contacto están unidas de manera no desprendible.

50 La combinación de una membrana separadora polimérica orgánica y una capa que contiene un material inorgánico se distingue por una buena humectabilidad con solución electrolítica basada en SO₂.

También son posibles cualesquiera combinaciones de la membrana polimérica orgánica, la capa de vellón y la capa que contiene un material inorgánico. Así, pueden formarse separadores con estructuras multicapa.

La capa separadora polimérica orgánica puede ser un vellón polimérico orgánico. Los vellones poliméricos son materiales poliméricos no tejidos (*non woven*, en inglés) con una estructura de poros lineal. Los vellones poliméricos pueden reducirse en su espesor, por ejemplo, mediante prensado antes del procesamiento.

5 Una ventaja de los vellones poliméricos es la fácil humectabilidad con electrolito basado en SO₂. En virtud de la estructura de poros lineal, el electrolito penetra mejor en el vellón que en otras estructuras del polímero. Otra ventaja de los vellones poliméricos es su bajo precio en comparación con las membranas poliméricas.

10 El vellón polimérico contiene preferiblemente un material cerámico como, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de silicio o dióxido de titanio. Adicionalmente al material inorgánico, el vellón polimérico puede contener ligantes, también con base orgánica, por ejemplo, PDVF, PTFE o THV. Tanto el material cerámico como el ligante pueden estar presentes como una capa en la superficie y/o estar introducidos en la estructura porosa de capas del vellón polimérico.

15 En una forma de realización preferida, al menos uno de los electrodos está envuelto por una envoltura, compuesta de la capa separadora polimérica orgánica. En este contexto, la extensión superficial de la envoltura compuesta de la capa separadora polimérica orgánica es mayor que la extensión superficial del electrodo, de manera que la capa separadora polimérica orgánica se extiende más allá del límite del electrodo. Dos capas de la capa separadora polimérica orgánica que cubren el electrodo por ambos lados están unidas entre sí en el borde del electrodo mediante una unión marginal. Posibles uniones marginales son, por ejemplo, soldadura, pegado o fusión.

Electrolito

20 Según la invención, se utiliza un electrolito que contiene SO₂, preferiblemente un electrolito basado en SO₂ (*SO₂ based electrolyte*, en inglés). Con este concepto se designa en el marco de la invención un electrolito que no contiene dióxido de azufre como aditivo en una baja concentración, sino en el que la movilidad de los iones de la sal conductora que está contenida en el electrolito y que causa el transporte de carga está garantizada al menos parcialmente por el SO₂. El SO₂ es el disolvente para la sal conductora.

25 Preferiblemente, el electrolito contiene al menos un 20 por ciento en peso (“% en peso”) de SO₂, prefiriéndose más los valores de un 35 % en peso de SO₂, un 45 % en peso de SO₂, un 55 % en peso de SO₂ y un 65 % en peso de SO₂, en este orden, en cada caso en relación con la cantidad total del electrolito contenido en la celda. El electrolito puede también contener hasta un 95 % en peso de SO₂, prefiriéndose valores máximos de un 75 % en peso de SO₂, un 85 % en peso de SO₂ y un 90 % en peso de SO₂, en este orden.

30 El electrolito contiene una concentración relativamente alta de SO₂ en comparación con la cantidad de sal conductora, prefiriéndose especialmente valores mínimos de 1,5 moles de SO₂, 2 moles de SO₂, 2,5 moles de SO₂, 3 moles de SO₂, 4 moles de SO₂, 4,5 moles de SO₂, 5 moles de SO₂ y 6 moles de SO₂, en este orden, por mol de sal conductora.

El contenido de sal conductora en el electrolito es preferiblemente menor de un 70 % en peso en relación con el peso del electrolito, más preferiblemente menor de un 60 % en peso, menor de un 50 % en peso, menor de un 40 % en peso, menor de un 30 % en peso, menor de un 20 % en peso o menor de un 10 % en peso.

35 Un electrolito con una concentración relativamente baja de sal conductora y la alta concentración de SO₂ asociada a la misma es ventajoso a pesar de la mayor presión de vapor asociada a ello, en particular por lo que se refiere a la estabilidad a lo largo de muchos ciclos de carga y descarga.

40 Preferiblemente, la concentración de SO₂ es de como máximo 220 moles de SO₂ por mol de sal conductora, preferiblemente como máximo 200 moles de SO₂, más preferiblemente como máximo 100 moles de SO₂, más preferiblemente como máximo 50 moles de SO₂, más preferiblemente como máximo 30 moles de SO₂, más preferiblemente como máximo 25 moles de SO₂ y con especial preferencia como máximo 20 moles de SO₂, en cada caso por mol de sal conductora. En la elección de la concentración de SO₂ debería tenerse en cuenta también la conductividad de la solución electrolítica respectiva. Cuanto menor es la concentración de SO₂ descrita en este párrafo, tanto mayor es la conductividad.

45 El contenido total de SO₂ y sal conductora es preferiblemente mayor de un 50 % en peso en relación con el peso del electrolito, más preferiblemente mayor de un 60 % en peso, mayor de un 70 % en peso, mayor de un 80 % en peso, mayor de un 85 % en peso, mayor de un 90 % en peso, mayor de un 95 % en peso o mayor de un 99 % en peso.

50 Preferiblemente, el electrolito presenta sólo cantidades menores o pequeñas de material orgánico, siendo la proporción de material orgánico en el electrolito, que, por ejemplo, está presente en forma de uno o varios disolventes o aditivos (codisolvente), de como máximo un 50 por ciento en peso (% en peso) en relación con el peso del electrolito. Se prefieren proporciones menores, de como máximo un 40 % en peso, de como máximo un 30 % en peso, de como máximo un 20 % en peso, de como máximo un 15 % en peso, de como máximo un 10 % en peso, de como máximo un 5 % en peso, de como máximo un 1 % en peso, en relación con el peso del electrolito. Más preferiblemente, el electrolito está libre de disolventes orgánicos.

55 Los disolventes orgánicos son inflamables y por lo tanto frecuentemente un riesgo de seguridad para una celda de batería. Cuanto menor es el contenido de disolvente orgánico, tanto menor es el peligro de un fuego.

Según otra forma de realización preferida, el material orgánico tiene un punto de inflamación (*flash point*, en inglés) inferior a 200 °C, prefiriéndose más los valores de 150, 100, 50, 25 y 10 °C, en este orden.

5 Según otra forma de realización preferida, el electrolito contiene dos o más materiales orgánicos, teniendo los materiales orgánicos preferiblemente en total un punto de inflamación medio (calculado a partir de la relación de pesos) inferior a 200 °C, prefiriéndose más los valores de 150, 100, 50, 25 y 10 °C, en este orden.

10 Con especial preferencia, el electrolito está en esencia libre de materiales orgánicos, debiendo entenderse “en esencia” en el sentido de que la cantidad de materiales orgánicos eventualmente presentes sea tan pequeña que no constituyan ningún riesgo de seguridad. Preferiblemente, el material orgánico no es un aditivo, sino solamente una impureza, por ejemplo, debida a un revestimiento de carbono del material activo del electrodo positivo o de otros materiales que contengan carbono, por ejemplo, del electrodo negativo. Preferiblemente, el electrolito no contiene más de 500 ppm de material orgánico.

La cantidad de carga electroquímica del SO₂ (dióxido de azufre) contenido en la celda, calculada con un Faraday por mol de SO₂ (dióxido de azufre), es preferiblemente mayor que la cantidad de carga del metal activo teóricamente almacenable desde el punto de vista electroquímico en el electrodo positivo.

15 En el caso de una celda de metal alcalino, se utiliza como sal conductora preferiblemente un tetrahalogenoaluminato, con especial preferencia un tetracloroaluminato del metal alcalino, por ejemplo, LiAlCl₄. Otras sales conductoras preferidas son aluminatos, halogenuros, oxalatos, boratos, fosfatos, arseniatos y galatos de un metal alcalino, en particular de litio.

20 A continuación se explica la invención más detalladamente por medio de las figuras. Las particularidades representadas y descritas pueden utilizarse individualmente o en combinación, para crear configuraciones preferidas de la invención. Se muestran:

Figura 1 una representación en sección transversal de una celda de batería según la invención;

Figura 2 una representación en perspectiva de un electrodo positivo y dos electrodos negativos de una pila de electrodos de una forma de realización preferida;

25 Figura 3 la dependencia de la capacidad de descarga y de la resistencia eléctrica del número de ciclos de unas celdas A1 y B1 de ensayo;

Figura 4a la dependencia de la capacidad de descarga y de la resistencia eléctrica del número de ciclos de unas celdas A2 y B1 de ensayo;

Figura 4b la dependencia de la tensión de la capacidad del electrodo negativo de las celdas A2 y B1 de ensayo;

30 Figura 5 la dependencia de la capacidad de descarga y de la resistencia eléctrica del número de ciclos de unas celdas A3 y B1 de ensayo;

Figura 6 la dependencia de la capacidad de descarga y de la resistencia eléctrica del número de ciclos de unas celdas A4 y B1 de ensayo;

Figura 7 la dependencia de la resistencia eléctrica del número de ciclos de las celdas A1 – A5 de ensayo.

35 La descripción exacta de las celdas A1 a A5 y B1 (celda de referencia) de ensayo se desprende de la Tabla 1.

40 La carcasa 1 de la celda recargable 2 de batería representada en la Figura 1 encierra una disposición de electrodos, que incluye varios (en el caso representado tres) electrodos positivos 4 y varios (en el caso representado cuatro) electrodos negativos 5. Los electrodos están respectivamente separados unos de otros por unos separadores 11. Los electrodos 4, 5 están, como es habitual, conectados mediante unas conexiones 6, 7 de electrodo a unos contactos 9, 10 de conexión correspondientes de la batería. La celda está llenada con un electrolito basado en SO₂, no representado en el dibujo, de tal manera que el electrolito penetre lo más completamente posible en todos los poros, en particular dentro de los electrodos 4, 5 y dentro de los separadores 11. El electrolito puede ser líquido o en forma de gel.

45 Los electrodos 4, 5 están configurados planos en la manera habitual, es decir, como capas con un espesor pequeño en relación con su extensión superficial. Los electrodos 4, 5 presentan, como es habitual, un elemento de conducción que se compone de metal y que sirve para posibilitar la conexión electrónicamente conductora necesaria del material activo del electrodo respectivo. El elemento de conducción está en contacto con el material activo involucrado en la reacción de electrodo del electrodo respectivo. La carcasa 1 de la celda prismática representada tiene en esencia forma de paralelepípedo, y los electrodos y las paredes representadas en la sección transversal de la Figura 1 se extienden perpendicularmente al plano del dibujo y en esencia rectos y planos. Sin embargo, la celda según la invención también puede estar configurada como una celda enrollada.

50

Los electrodos positivos y negativos 4 y 5 son electrodos de inserción. Se componen de un material de electrodo, en el que los iones del metal activo se depositan durante la carga de la celda y que los iones del metal activo abandonan durante la descarga de la celda.

5 En la Figura 2 están representados dos electrodos negativos 5 y un electrodo positivo 4. Cada uno de los electrodos tiene un hilo 6 o 7 de conexión para la conexión a los contactos eléctricos 9 o 10 de conexión correspondientes de la celda.

10 En la forma de realización preferida representada, el electrodo positivo 4 (preferiblemente todos los electrodos positivos de la celda) está envuelto por una envoltura 13 compuesta de una capa separadora polimérica orgánica (bolsa de separador polimérico). En este contexto, la extensión superficial de la envoltura es mayor que la extensión superficial del electrodo, cuyo límite 14 está dibujado en la Figura 2 como una línea de trazos. Dos capas 15 y 16 de la capa separadora polimérica orgánica que cubren el electrodo por ambos lados están unidas entre sí en el borde del electrodo 11 mediante una unión marginal 17. La unión marginal 17 se extiende preferiblemente a lo largo de al menos dos, más preferiblemente tres, de los cuatro bordes de la bolsa 13 de separador polimérico o del electrodo 4 que se halla dentro de la misma, concretamente su borde inferior y sus bordes laterales que se extienden hacia arriba.

15 Preferiblemente, la unión marginal es ininterrumpida, por ejemplo, continua, en los bordes en los que está presente. Sin embargo, dependiendo del caso de aplicación, también puede estar interrumpida. La unión marginal puede realizarse mediante una soldadura o fusión de las dos capas 15 y 16 de la capa separadora polimérica orgánica que cubren el electrodo por ambos lados. También sería posible aplicar materiales adhesivos adecuados en forma sólida o líquida.

20 Los electrodos 4, 5 están dispuestos de manera alterna en la pila de electrodos. En general, se prefiere que los electrodos no envueltos (preferiblemente los electrodos negativos) sean uno más que los electrodos con una bolsa de separador polimérico (preferiblemente los electrodos positivos). Esto tiene como consecuencia que las superficies frontales exteriores de la pila de electrodos estén formadas por las superficies no envueltas de los electrodos (preferiblemente de los electrodos negativos).

25 Experimentos

Todos los experimentos se llevaron a cabo en celdas de batería formadas por 12 electrodos negativos con un material activo de carbono, con un electrolito basado en $6xSO_2$ (celdas A1, A2, A4 y A5) o un electrolito basado en $4,5 SO_2$ (celda A3) con $LiAlCl_4$ como sal conductora ($LiAlCl_4 \times 6 SO_2$ o $LiAlCl_4 \times 4,5 SO_2$), y 11 electrodos positivos con fosfato de hierro y litio (FHL) como material activo.

30 Los electrodos positivos tenían una carga de material activo, o sea, de FHL, de aproximadamente 100 mg/cm^2 . La capacidad nominal de las celdas era de aproximadamente 1.000 mAh.

Las celdas se diferenciaban respectivamente en el tipo del separador utilizado. Las celdas con un separador polimérico orgánico se describen con la letra A y un número correspondiente. Las celdas de referencia están designadas con B1.

Tabla 1: Descripción de las celdas de ensayo

Celda de ensayo		Celda de referencia	
A1	Celda con separador de membrana de polipropileno, 25 μm , sin tratamiento previo	B1	Celda con separador de tejido de vidrio, 120 μm
A2	Celda con separador de membrana de polipropileno, 25 μm , enfriada antes del servicio	B1	Celda con separador de tejido de vidrio, 120 μm
A3	Celda con separador de vellón de polipropileno, 75 μm , vellón calandrado	B1	Celda con separador de tejido de vidrio, 120 μm
A4	Celda con separador de membrana de polipropileno, 25 μm , separador tratado con plasma	B1	Celda con separador de tejido de vidrio, 120 μm
A5	Celda con separador de membrana de polipropileno, 25 μm , separador revestido con agente tensioactivo		

35 Se llevaron a cabo varios experimentos de sometimiento a ciclos. En este contexto, la carga de las celdas se realizó con 1 C, de manera correspondiente a una corriente de 1A hasta una tensión al final de la carga de 3,6 voltios y una

caída de la corriente de carga a 200 mA. Después se descargaron las celdas con la misma intensidad de corriente hasta alcanzar un potencial de 2,5 V. Entre la carga y la descarga se insertó en cada caso una pausa de diez minutos.

Las capacidades Q_D de descarga obtenidas se expresan en % de la capacidad nominal Q_N . La capacidad nominal Q_N se obtiene restando de la capacidad teórica Q_{th} del electrodo positivo la capacidad consumida en los primeros ciclos para la formación de la capa de cubrición en el electrodo negativo.

5

En cada medición se investigaron dos tipos de celdas, que se diferenciaban en el separador utilizado. Las curvas mostradas son respectivamente el valor medio de cuatro mediciones idénticas.

Experimento 1

La Figura 3 muestra los resultados del Experimento 1, en el que se comparan celdas (B1) con un separador de tejido de fibra de vidrio (TFV) (estado de la técnica) con celdas (A1) que contenían un separador de membrana polimérica de polipropileno (PP). El separador comercial de PP se empleó tal como se entregó. Las celdas con separador de PP no se sometieron a ningún tratamiento adicional después de llenarlas con electrolito.

10

Las celdas se cargaron y descargaron a lo largo de varios ciclos como se ha descrito anteriormente. La Figura 3 muestra la capacidad Q_D de descarga en % de la capacidad nominal Q_N y la resistencia interior R_i para ambas celdas en función del número # de ciclos (ciclos de carga/descarga).

15

La capacidad nominal Q_N de las celdas B1 con separador de TFV se extiende desde aproximadamente un 87 % inicial hasta un valor de aproximadamente un 75 % en el ciclo número 45.

Las celdas A1 con separador de PP alcanzan sólo aproximadamente un 60 % de la capacidad nominal Q_N y caen en los ciclos finales hasta aproximadamente un 50 %.

Después de un primer valor de 0,04 ohmios, la resistencia de la celda B1 con separador de TFV permanece constante en aproximadamente 0,025 ohmios. La celda A1 con separador de PP de comparación tiene una resistencia interior R_i considerablemente mayor. Los valores (R_i) son al principio casi diez veces mayores y están en 0,19 ohmios. Sólo después de diez ciclos se ajusta un curso lineal que comienza aproximadamente en 0,04 ohmios, que cae hasta el ciclo número 38 a 0,035 ohmios, pero después aumenta de nuevo de forma irregular a 0,04 ohmios.

20

Estos resultados reflejan la mala compatibilidad de los separadores de membrana polimérica con una solución electrolítica basada en SO_2 . Así, probablemente la humectación del separador con solución electrolítica basada en SO_2 es mala, de manera que también se inhiben la penetración del separador y el llenado de los poros de los electrodos negativos y positivos porosos con electrolito. Resultan altas resistencias interiores R_i . El transporte de iones está inhibido, la capacidad Q_D de descarga es muy baja.

25

Sin embargo, en el marco de la invención se comprobó sorprendentemente que, con un tratamiento correspondiente de los separadores poliméricos (como se ha descrito anteriormente), pueden vencerse las propiedades negativas de un separador polimérico y estos separadores pueden emplearse ventajosamente en combinación con electrodos positivos con una alta carga de material activo en una celda con electrolito basado en SO_2 .

30

Experimento 2

Las Figuras 4a y 4b muestran los resultados de otro experimento, en el que se emplearon celdas B1 de referencia idénticas a las del Experimento 1. A diferencia del Experimento 1, las celdas A2 con separador polimérico se almacenaron a -25 °C durante aproximadamente 4 horas después de llenarlas con electrolito.

35

La Figura 4a muestra la capacidad Q_D de descarga en % de la capacidad nominal Q_N y la resistencia interior R_i para ambas celdas A2, B1 en función del número de ciclos (ciclos de carga/descarga).

El curso de la capacidad de ambas celdas A2 y B1 es casi idéntico. Desde aproximadamente un 80 % inicial de la capacidad nominal Q_N , la capacidad Q_D de descarga cae a un valor de aproximadamente un 48 % en el ciclo número 1.000.

40

La celda A2 con separador polimérico muestra un excelente comportamiento a largo plazo. Se alcanzan 1.000 ciclos sin una caída extraordinaria de la capacidad.

Después de un primer valor de 0,027 ohmios, la resistencia R_i de la celda B1 con separador de TFV permanece constante en aproximadamente 0,022 ohmios. La celda A2 con separador de PP de comparación tiene sorprendentemente una menor resistencia interior R_i . Los valores R_i están al principio en 0,024 ohmios. Después, se ajusta un curso lineal (constante) en aproximadamente 0,018 ohmios.

45

Durante la primera carga de la celda A2 de batería de iones de litio descrita, se forma en el electrodo negativo una capa de cubrición. Para la formación de la capa de cubrición se consumen iones de litio, que luego ya no están disponibles para la celda A2 como capacidad durante el funcionamiento posterior.

50

La Figura 4b muestra el primer ciclo de carga de una celda de batería. Se muestra el curso de la tensión U [V] de las dos celdas A2 y B1 de batería en función de la capacidad Q en % en relación con la capacidad teórica Q_{th} del electrodo negativo. La intercalación de iones de litio comienza a aproximadamente 3,2 voltios, previamente se consumen iones de litio para formar la capa de cubrición.

- 5 En el caso representado, la capacidad relativa a la capa de cubrición es de aproximadamente un 16 % de la capacidad teórica Q_{th} del electrodo negativo. No existe ninguna diferencia entre las celdas B1 con separador de TFV y las celdas A2 con separador de PP.

10 La celda A2 de batería según la invención presenta sorprendentemente una capacidad relativa a la capa de cubrición que es comparable a una celda B1, que utiliza un separador de fibra de vidrio. Para el experto en la técnica, era de esperar que, si en la celda A2 se hallan componentes orgánicos, como, por ejemplo, en el caso de un separador polimérico, éstos se redujesen electroquímicamente y formasen capas de cubrición adicionales con iones de litio, de manera que resultase una capacidad relativa a la capa de cubrición elevada en relación con el estado de la técnica.

Experimentos 3 y 4

- 15 En estos experimentos se investigaron otros separadores poliméricos. Se compararon celdas con un separador de vellón polimérico (A3; Figura 5) y celdas con un separador de membrana polimérica (A4, Figura 6), que previamente había sido tratado con plasma, con celdas B1 de referencia del estado de la técnica, que contenían separadores de fibra de vidrio.

Las Figuras 5 y 6 muestran la capacidad Q_D de descarga en % de la capacidad nominal Q_N y la resistencia interior R_i para las celdas respectivas en función del número de ciclos (ciclos de carga/descarga).

- 20 En ambas mediciones aparece una imagen similar para las celdas A3 y A4 de ensayo con separador polimérico. Las capacidades Q_D de descarga son mayores en comparación con las celdas B1 del estado de la técnica. Al mismo tiempo, aparecen valores R_i de resistencia reducidos. Estos valores llevan a una celda de batería mejorada con respecto al estado de la técnica.

Experimento 5

- 25 La Figura 7 muestra los valores R_i de resistencia de las celdas A1 – A5 en los primeros 5 ciclos. Para una mejor comparación, los valores R_i de resistencia se han normalizado a una superficie de electrodo de 1 cm². Puede verse claramente que la celda A1, que presenta un separador de PP comercial, presenta un valor R_i de resistencia 4-5 veces mayor en el primer ciclo. Incluso en los ciclos siguientes, la resistencia R_i sigue siendo dos veces mayor que en las otras celdas A2 – A5. Los separadores de las celdas A2 – A5 se modificaron de formas muy distintas. La Tabla 1 ofrece una vista de conjunto. Todas las curvas de medición muestran valores de resistencia de 0,3 – 0,6 ohmios/cm², en el primer ciclo, a 0,2 – 0,4 ohmios/cm², en los demás ciclos.

Experimento 6

- 35 Se considera 1 cm² de la unidad electrodo positivo/separador con un espesor del electrodo positivo de 600 µm y una carga de material activo LiFePO₄ de 100 mg/cm². Para esta unidad se calcularon las densidades de energía gravimétricas y volumétricas con una tensión media de descarga de 3,2 voltios, tanto en el caso de la utilización de un separador de tejido de fibra de vidrio con un espesor de 120 µm como en el caso de la utilización de una membrana polimérica orgánica según la invención con un espesor de 20 µm. La Tabla 2 ofrece una vista de conjunto de los valores calculados.

Tabla 2: Densidades de energía

Separador	Densidad de energía gravimétrica [Wh/kg]	Mejora con respecto a la celda con fibra de vidrio	Densidad de energía volumétrica [Wh/l]	Mejora con respecto a la celda con fibra de vidrio
Tejido de fibra de vidrio 120 µm; estado de la técnica	332,8		761,6	
Membrana polimérica orgánica 20 µm	358,5	+ 8 %	873,6	+ 15 %

- 40 La utilización de una membrana polimérica orgánica aumenta en el caso considerado la densidad de energía gravimétrica en un 8 % y la densidad de energía volumétrica incluso en un 15 %.

REIVINDICACIONES

1. Celda recargable de batería con un electrodo positivo (4), con un electrodo negativo (5), con un electrolito que comprende una sal conductora y con un separador (11), que está dispuesto entre el electrodo positivo (4) y el electrodo negativo (5),
 - 5 en donde
 - el electrodo negativo (5) es un electrodo de inserción,
 - el electrodo positivo (4) es un electrodo de inserción, y
 - el electrolito está basado en SO₂, y
 - el separador (11) comprende una capa separadora (15, 16), que es una
 - 10 - capa separadora polimérica orgánica,
 - la capa separadora polimérica presenta una energía superficial y el electrolito presenta una energía superficial, siendo la energía superficial de la capa separadora polimérica mayor o igual que la energía superficial del electrolito, y
 - el espesor de la capa separadora polimérica orgánica en relación con la carga de material activo por
 - 15 unidad de superficie en el electrodo positivo de inserción es inferior a 0,25 mm³/mg.
2. Celda de batería según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el espesor de la capa separadora polimérica orgánica en relación con la carga de material activo por unidad de superficie en el electrodo positivo de inserción es inferior a 0,20 mm³/mg, preferiblemente inferior a 0,15 mm³/mg, preferiblemente inferior a 0,10 mm³/mg, con especial preferencia inferior a 0,05 mm³/mg.
- 20 3. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** la carga de material activo en el electrodo positivo de inserción, en relación con su superficie, es de al menos 30 mg/cm², preferiblemente al menos 40 mg/cm², más preferiblemente al menos 60 mg/cm², más preferiblemente al menos 80 mg/cm², más preferiblemente al menos 100 mg/cm², más preferiblemente al menos 120 mg/cm² y con especial preferencia al menos 140 mg/cm².
- 25 4. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el espesor de la capa separadora polimérica orgánica es de como máximo 0,2 mm, preferiblemente como máximo 0,15 mm, más preferiblemente como máximo 0,1 mm, más preferiblemente como máximo 0,09 mm, más preferiblemente como máximo 0,08 mm, más preferiblemente como máximo 0,07 mm, más preferiblemente como máximo 0,06 mm, más preferiblemente como máximo 0,05 mm, más preferiblemente como máximo 0,04 mm, más preferiblemente como máximo 0,03 mm y con especial preferencia como máximo 0,02 mm.
- 30 5. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el electrodo positivo (5) tiene un espesor de al menos 0,25 mm, preferiblemente al menos 0,3 mm, más preferiblemente al menos 0,4 mm, más preferiblemente al menos 0,5 mm y con especial preferencia al menos 0,6 mm.
- 35 6. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** la capa separadora polimérica se compone de una poliolefina, de una poliolefina parcial a completamente sustituida con halógeno, de un poliéster, de una poliamida o de una polisulfona, prefiriéndose la poliolefina y prefiriéndose más el polipropileno.
- 40 7. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** la energía superficial de la capa separadora polimérica es al menos igual de grande que la energía superficial del electrolito y preferiblemente es al menos 5 mN/m mayor, más preferiblemente al menos 10 mN/m mayor, más preferiblemente al menos 15 mN/m mayor, muy preferiblemente al menos 20 mN/m mayor, que la energía superficial del electrolito.
- 45 8. Celda de batería según la reivindicación 7, **caracterizada por que** la adaptación de la energía superficial de la capa separadora polimérica y de la energía superficial del electrolito se realiza haciendo que la capa separadora polimérica contenga moléculas funcionales que influyan en la energía superficial de la capa separadora polimérica.
9. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** la capa separadora polimérica no comprende compuestos de flúor.
- 50 10. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** la capa separadora polimérica es una membrana polimérica orgánica, comprendiendo preferiblemente el separador (11) de forma adicional a la membrana polimérica orgánica al menos otra capa, en donde

- la membrana polimérica orgánica tiene una primera y una segunda superficies,
 - la otra capa tiene una primera y una segunda superficies de capa,
 - una de las superficies de la membrana polimérica orgánica está en contacto con una de las otras superficies de capa,
- 5 - siendo la otra capa preferiblemente una capa de vellón polimérica, que se compone preferiblemente de poliolefina y muy preferiblemente de polipropileno,
- y/o
- 10 una capa que contiene un material inorgánico, siendo el material inorgánico preferiblemente una cerámica, que se compone preferiblemente de óxido de aluminio, óxido de silicio o dióxido de titanio.
11. Celda de batería según la reivindicación 10, **caracterizada por que** el separador (11) es un material compuesto, estando la membrana polimérica orgánica y la otra capa unidas firmemente entre sí de tal forma que sus superficies en contacto están unidas de manera no desprendible.
12. Celda de batería según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** la capa separadora polimérica es un vellón polimérico orgánico.
13. Celda de batería según la reivindicación 12, **caracterizada por que** el vellón polimérico orgánico contiene un material cerámico, preferiblemente óxido de aluminio, óxido de silicio o dióxido de titanio, y preferiblemente de forma adicional un ligante, estando tanto el material cerámico como el ligante presentes en forma de capa en la superficie y/o introducidos en la estructura porosa de capas del vellón polimérico.
14. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el electrodo positivo de inserción comprende un material activo de composición
- $$A_a M_b (X_c Y_d)_e Z_f$$
- en donde
- A es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal del grupo 12 de la tabla periódica, preferiblemente sodio, calcio, cinc o aluminio, con especial preferencia litio;
- M comprende un metal o varios metales, seleccionados del grupo que consiste en los metales de transición y/o los metales que no son de transición y/o los metaloides;
- $(X_c Y_d)_e$ es al menos un primer anión;
- Z es al menos un segundo anión; siendo $a \geq 0$; $b > 0$; $c > 0$; $d \geq 0$; $e > 0$ y $f \geq 0$ y
- estando elegidos a, b, c, d, e y f de manera que se obtenga una electroneutralidad,
- en donde,
- preferiblemente M está seleccionado entre uno o varios de los metales titanio, vanadio, niobio, tántalo, hafnio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, hierro, osmio, cobalto, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, cinc, cadmio, aluminio, escandio, itrio, circonio, tecnecio, renio, rutenio, rodio, iridio, mercurio, galio, indio, estaño, plomo, bismuto, selenio, magnesio, calcio, berilio, estroncio y bario, boro, silicio, germanio, arsénico, antimonio y telurio, preferiblemente X comprende uno o varios elementos seleccionados entre los elementos titanio, vanadio, cromo, arsénico, molibdeno, tungsteno, niobio, manganeso, aluminio, selenio, boro, oxígeno, carbono, silicio, nitrógeno, flúor, cloro, bromo y yodo, preferiblemente es fósforo y más preferiblemente es azufre,
- preferiblemente Y está seleccionado entre uno o varios halógenos, grupos que contienen azufre, grupos que contienen oxígeno o mezclas de los mismos, preferiblemente Z está seleccionado entre uno o varios halógenos, grupos que contienen hidróxido y mezclas de los mismos,
- preferiblemente $(X_c Y_d)_e$ comprende PO_4 o P_2O_7 .
15. Celda de batería según la reivindicación 14, **caracterizada por que** M comprende el metal Fe, siendo $(X_c Y_d)_e$ preferiblemente PO_4 o P_2O_7 y siendo con especial preferencia f igual a 0.

16. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el electrodo negativo de inserción comprende como material activo carbono para la absorción de iones.
- 5 17. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el electrodo positivo (4) y/o el electrodo negativo (5) presenta o presentan un elemento de conducción con una estructura metálica porosa tridimensional, en particular en forma de una espuma metálica, extendiéndose preferiblemente la estructura metálica porosa en esencia por todo el espesor del electrodo positivo y/o del electrodo negativo.
- 10 18. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el electrolito comprende al menos 1,5 moles de SO₂, preferiblemente al menos 2 moles de SO₂, más preferiblemente al menos 2,5 moles de SO₂, más preferiblemente al menos 3 moles de SO₂, más preferiblemente al menos 4 moles de SO₂, más preferiblemente al menos 4,5 moles de SO₂, más preferiblemente al menos 5 moles de SO₂ y con especial preferencia al menos 6 moles de SO₂, por mol de sal conductora.
- 15 19. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el contenido de SO₂ en el electrolito es mayor de un 20 % en peso en relación con el peso del electrolito, preferiblemente mayor de un 35 % en peso, mayor de un 45 % en peso, mayor de un 55 % en peso, mayor de un 65 % en peso, mayor de un 75 % en peso, mayor de un 85 % en peso, mayor de un 90 % en peso o mayor de un 95 % en peso, en relación con el peso del electrolito.
- 20 20. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el electrolito comprende disolventes orgánicos, siendo el contenido de disolventes orgánicos menor de un 50 % en peso en relación con el peso del electrolito, preferiblemente menor de un 40 % en peso, menor de un 30 % en peso, menor de un 20 % en peso, menor de un 15 % en peso, menor de un 10 % en peso, menor de un 5 % en peso o menor de un 1 % en peso, en relación con el peso del electrolito, o estando el electrolito más preferiblemente libre de disolventes orgánicos.

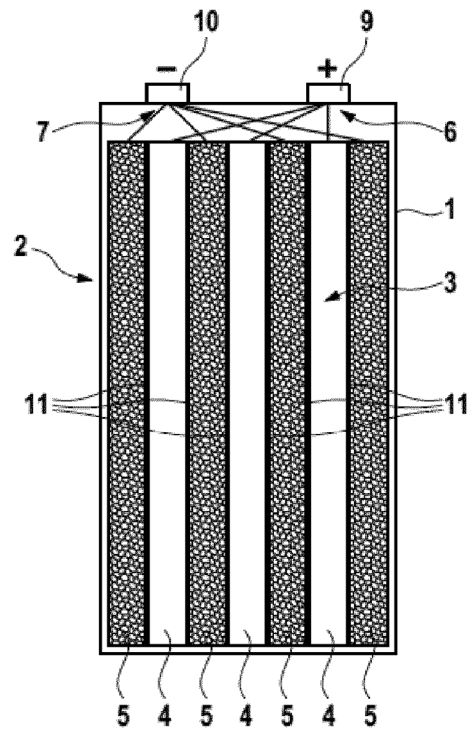


Fig.1

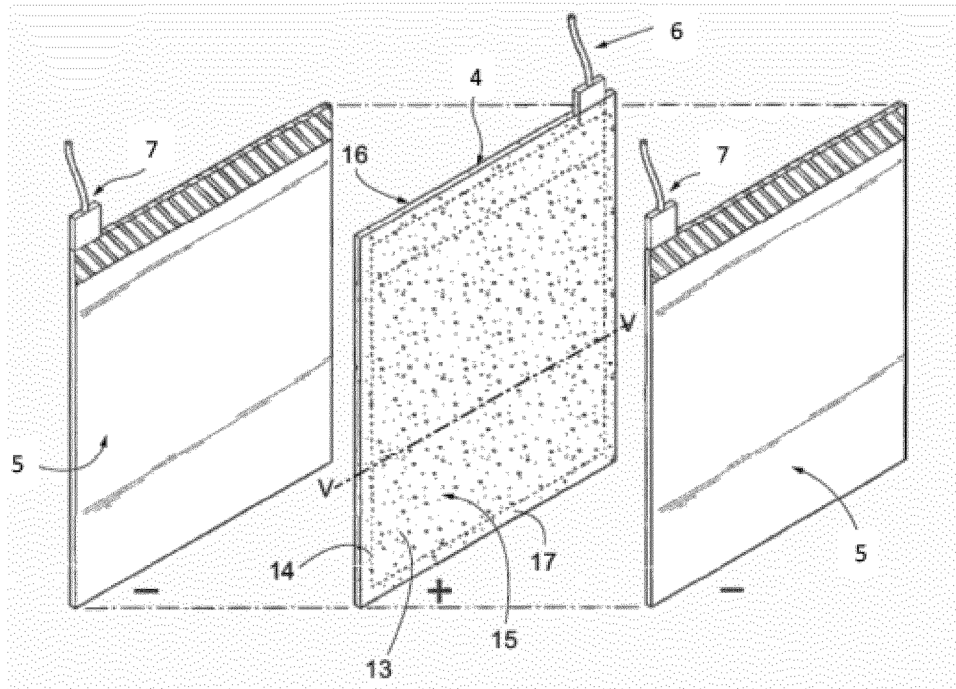


Fig.2

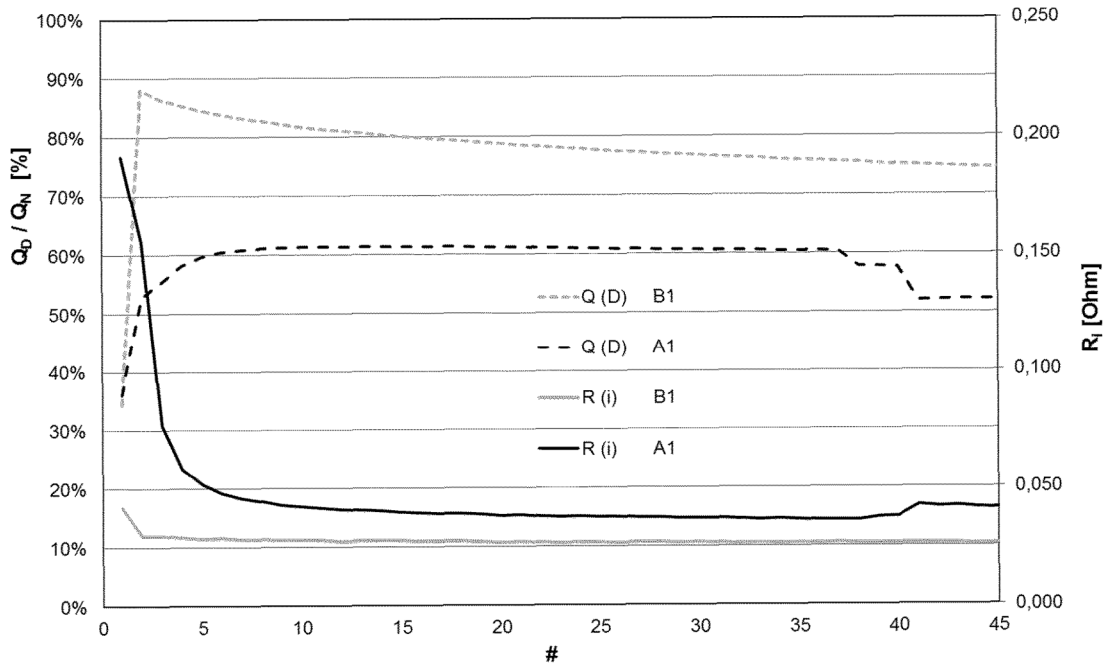


Fig.3

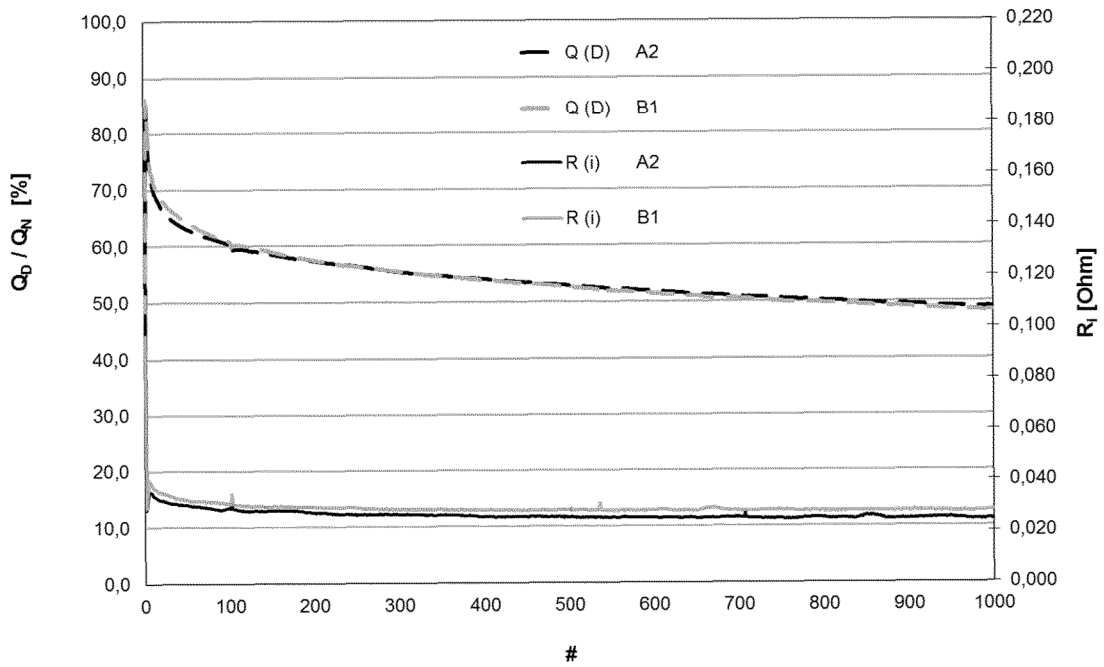


Fig.4a

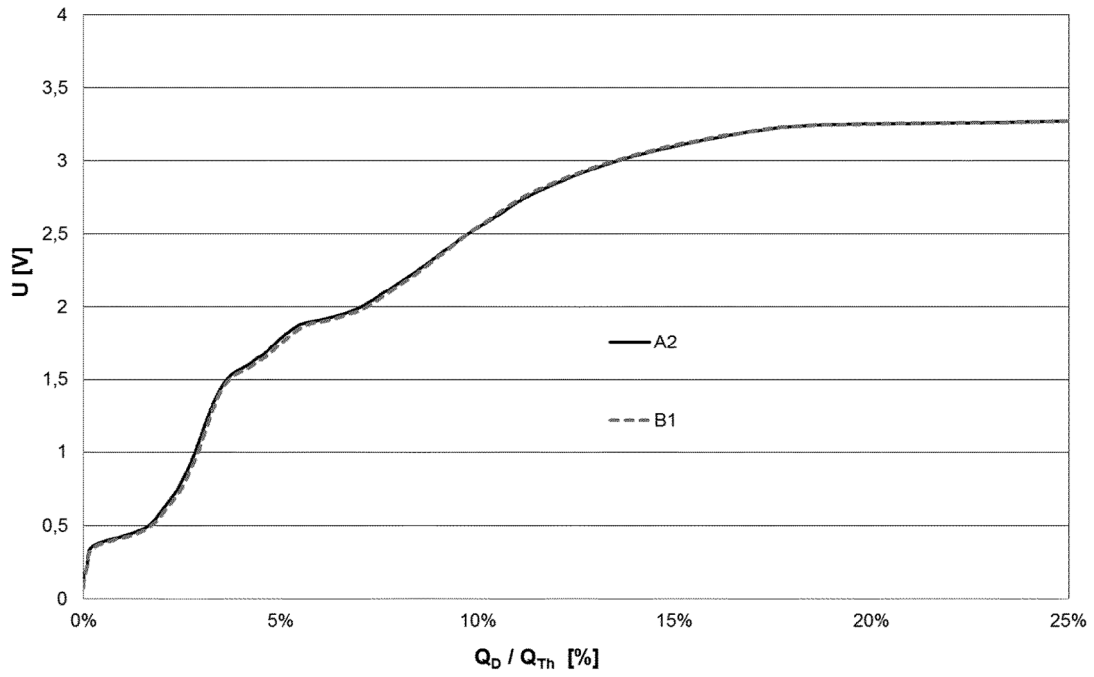


Fig. 4b

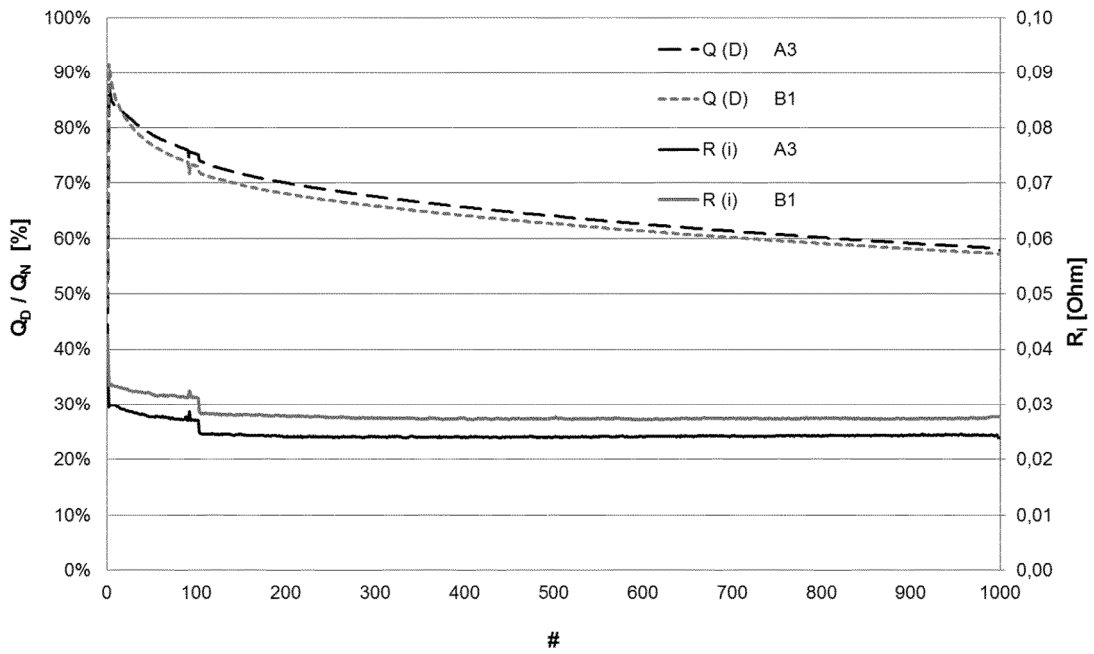


Fig. 5

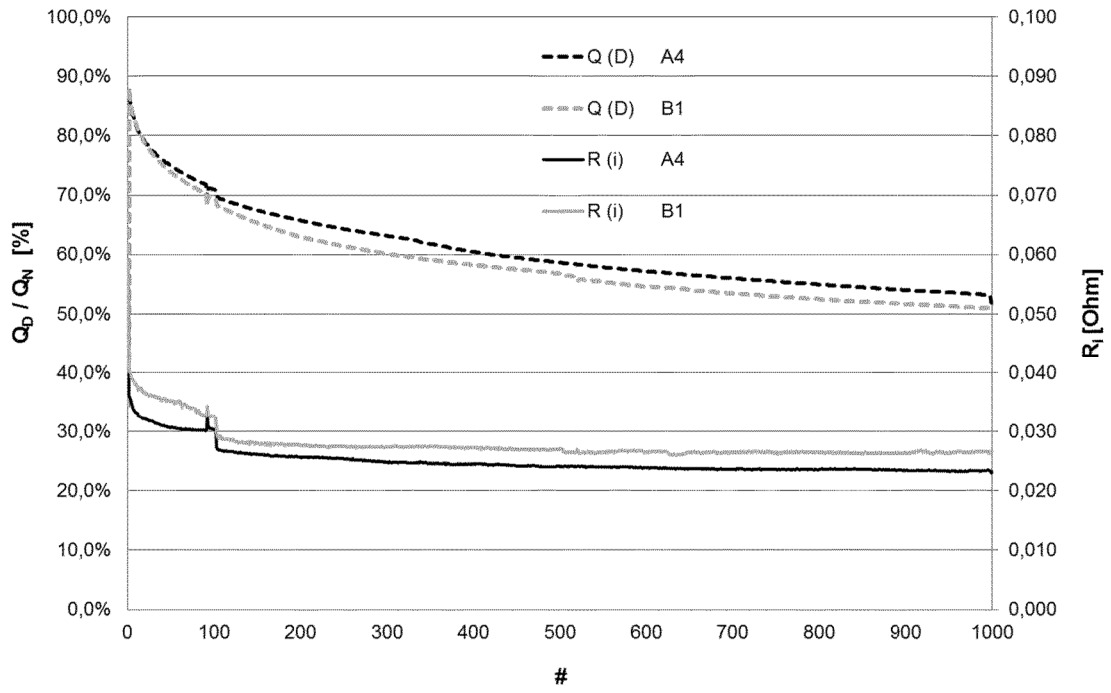


Fig. 6

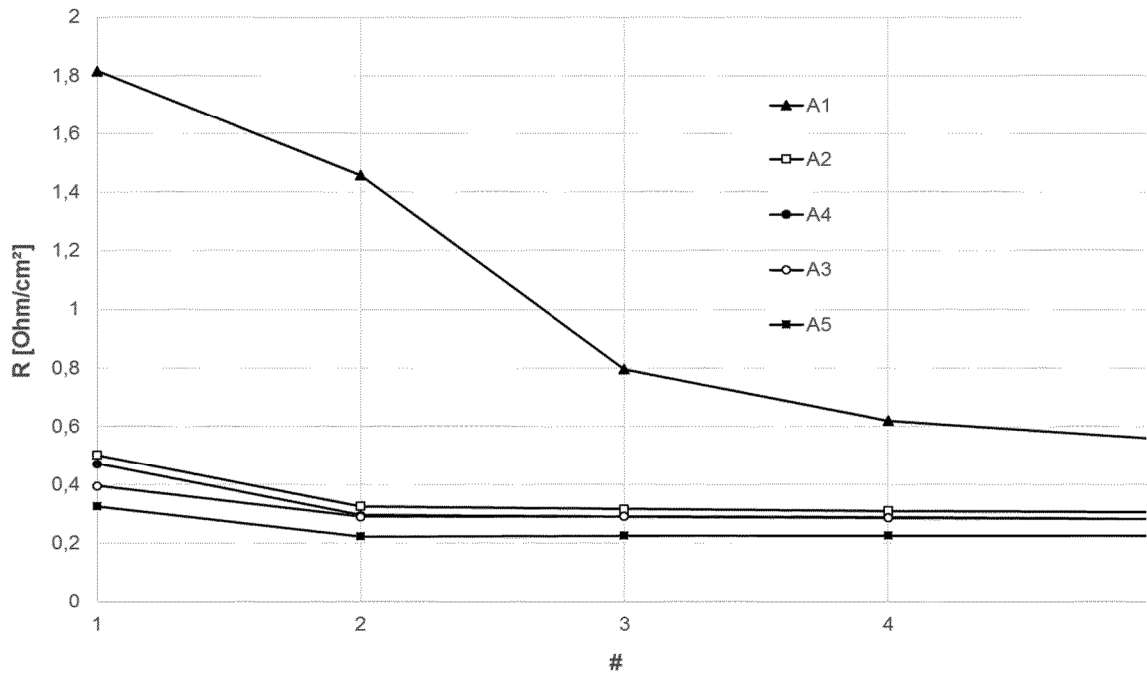


Fig. 7