

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 388**

51 Int. Cl.:

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/0563 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2021** **E 21215533 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024** **EP 4199149**

54 Título: **Celda de batería recargable**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
03.12.2024

73 Titular/es:

INNOLITH TECHNOLOGY AG (100.0%)
Hirzbodenweg 95
4052 Basel, CH

72 Inventor/es:

ZINCK, LAURENT;
PSZOLLA, CHRISTIAN y
BUSCH, REBECCA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 991 388 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 de batería recargable

La invención se refiere a una celda de batería recargable que comprende sodio como metal activo.

Las celdas de batería recargables tienen gran importancia en muchos ámbitos técnicos. Muchas veces se utilizan para aplicaciones donde solamente se necesitan pequeñas celdas de batería recargables con intensidades de corriente relativamente bajas, como ocurre en el funcionamiento de teléfonos móviles, por ejemplo. No obstante, también existe una gran necesidad de celdas de batería recargables de mayor tamaño para aplicaciones de alta energía, siendo particularmente importante un almacenamiento masivo de energía en forma de celdas de batería para la propulsión eléctrica de vehículos.

Un requisito importante para este tipo de celdas de batería recargables es una elevada densidad de energía. Esto significa que la celda de batería recargable debe contener la mayor cantidad posible de energía eléctrica por unidad de peso y de volumen. Para ello, el litio ha demostrado ser especialmente ventajoso como metal activo. Sin embargo, una desventaja de las celdas de litio son los recursos limitados de litio en la Tierra. Por eso, muchos grupos de investigación en este ámbito intentan encontrar un sustituto del litio como metal activo que tenga, por un lado, las grandes ventajas del litio, pero que al mismo tiempo sea fácilmente accesible y barato. Se está investigando el sodio como un posible sustituto del litio.

Se denomina metal activo de una celda de batería recargable al metal cuyos iones dentro del electrolito migran al electrodo negativo o positivo cuando se carga o se descarga la celda, y participan allí en procesos electroquímicos. Estos procesos electroquímicos conducen directa o indirectamente a la liberación de electrones al circuito de corriente externo o a la aceptación de electrones desde el circuito de corriente externo. Como se ha mencionado más arriba, pueden ser metales activos el litio o el sodio. A las celdas de batería recargables que contienen litio o sodio como metal activo se las denomina también, respectivamente, celdas de iones de litio o celdas de iones de sodio. Las celdas de iones de litio son conocidas desde hace tiempo y están descritas exhaustivamente en el estado de la técnica. Por el contrario, las celdas de iones de sodio solamente están en el foco de la investigación desde 2010, y se describirán detalladamente aquí, a continuación. La mayoría de las actividades de investigación se han dedicado al descubrimiento de ánodos de alto rendimiento, con el fin de incrementar la densidad energética de las baterías de iones de sodio, ya que el grafito, el material utilizado principalmente en celdas de iones de litio, muestra una capacidad de almacenamiento de sodio mucho menor en comparación con el litio.

Como toda celda de batería recargable, la celda de iones de sodio presenta una carcasa en la cual están dispuestos como mínimo un electrodo positivo con un elemento de derivación, como mínimo un electrodo negativo con un elemento de derivación, y un electrolito. Tanto los electrodos positivos como los negativos de las celdas de iones de sodio conocidas en el estado de la técnica están configurados como electrodos de inserción. En el sentido de la presente invención, bajo la expresión "electrodo de inserción" se entienden electrodos que presentan una estructura cristalina a la cual se pueden incorporar y de la cual se pueden extraer iones del metal activo durante el funcionamiento de la celda de iones de sodio. Esto significa que los procesos de los electrodos pueden tener lugar no solamente en la superficie de los electrodos, sino también dentro de la estructura cristalina.

También el electrolito es un elemento funcional importante de toda celda de batería recargable. La mayoría de las veces contiene un disolvente o mezcla de disolventes y al menos una sal conductora. Los electrolitos sólidos o líquidos iónicos, por ejemplo, no contienen disolvente, sino solamente una sal conductora. El electrolito está en contacto con los electrodos positivo y negativo de la celda de batería. En el electrolito, al menos un ion (anión o catión) de la sal conductora es móvil, de manera que mediante conducción iónica puede tener lugar entre los electrodos un transporte de carga necesario para la recarga de la celda de batería recargable. A partir de una determinada tensión superior de celda de la celda de batería recargable, el electrolito se descompone electroquímicamente de manera oxidativa. Este suceso conduce a menudo a una destrucción irreversible de componentes del electrolito y, con ello, a un fallo de la celda de batería recargable. También procesos reductivos pueden descomponer el electrolito a partir de una determinada tensión inferior de celda. Para evitar estos procesos, los electrodos positivo y negativo se eligen de modo que la tensión de la celda esté por debajo, o respectivamente por encima, de la tensión de descomposición del electrolito. De este modo, el electrolito determina la ventana de tensión (en inglés, "voltage window") en cuyo intervalo se puede hacer funcionar de forma reversible, es decir, cargar y descargar repetidamente, una celda de batería recargable.

Las celdas de iones de sodio orgánicas conocidas en el estado de la técnica contienen un electrolito que consiste en un disolvente orgánico o mezcla de disolventes orgánicos y una sal conductora disuelta en el mismo. La sal conductora es una sal de sodio tal como, por ejemplo, perclorato de sodio (NaClO_4) o hexafluorofosfato de sodio (NaPF_6). La mezcla de disolventes orgánicos puede ser, por ejemplo, carbonato de propileno (PC). Las mezclas de disolventes pueden contener carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC) o carbonato de dimetilo (DMC). Se utilizan, por ejemplo, las siguientes mezclas: EC:DEC, EC:PC o EC:DMC.

Debido al uso del disolvente orgánico o de la mezcla de disolventes orgánicos, a tales celdas de iones de sodio se las denomina también celdas de iones de sodio orgánicas.

Un electrodo negativo adecuado para celdas de iones de sodio orgánicas consiste, por ejemplo, en carbono en la modificación de carbono duro (en inglés, "hard carbon"). El carbono duro tiene una capacidad de 300 mAh/g y una eficiencia de ciclo en el primer ciclo de 80 %. Los electrodos positivos de la celda de iones de sodio orgánica pueden consistir en óxidos estratificados tales como NaMeO_x , por ejemplo, o compuestos polianiónicos tales como, por ejemplo, fosfatos (NaMePO_4), pirofosfatos ($\text{Na}_2\text{MeP}_2\text{O}_7$) y fluorofosfatos ($\text{Na}_2\text{Me(PO)}_4\text{F}$), donde "Me" representa en cada caso un metal de transición.

El sodio es un metal muy electronegativo (-2,71 V frente al electrodo normal de hidrógeno, ENH), con lo cual se crea una tensión de celda muy elevada frente a un electrodo positivo. En el electrodo negativo tiene lugar la reducción del electrolito orgánico. Esta descomposición reductiva es irreversible. Ningún disolvente orgánico es termodinámicamente estable frente al sodio o frente a sodio que esté almacenado en carbono. Sin embargo, muchos disolventes forman una película de pasivación sobre la superficie de electrodo del electrodo negativo. Esta película separa espacialmente el disolvente del electrodo, pero es iónicamente conductora, y permite así el paso de iones de sodio. La película de pasivación, la denominada "interfase sólido-electrolito" (en inglés, "solid electrolyte interphase") (SEI), confiere estabilidad al sistema, permitiendo la fabricación de celdas orgánicas de ion sodio. Durante la formación de la SEI, se integra sodio en la película de pasivación. Este proceso es irreversible, observándose una pérdida de capacidad. Tal pérdida irreversible de capacidad, también denominada capacidad de capa cubriente, depende de la formulación de electrolito utilizada y de los electrodos utilizados. En celdas de iones de sodio orgánicas, la descomposición del electrolito y la formación de capas que contienen iones de sodio a menudo continúa durante el funcionamiento posterior de la celda de iones de sodio orgánica, y es responsable de la pérdida de capacidad y, por tanto, de una vida útil más corta de la celda de iones de sodio orgánica. Por lo tanto, las celdas de iones de sodio orgánicas son problemáticas en cuanto a su estabilidad y a la seguridad de funcionamiento a largo plazo. Los riesgos de seguridad a largo plazo se deben en particular también a la combustibilidad del disolvente orgánico o la mezcla de disolventes orgánicos. Cuando una celda de iones de sodio orgánica se incendia o incluso explota, el disolvente orgánico del electrolito forma un material combustible. Otro inconveniente de las celdas de iones de sodio orgánico reside en la descomposición de los componentes orgánicos de la capa SEI y la consiguiente liberación de gases tóxicos. Además, esto origina un calentamiento adicional de la celda. Para evitar tales riesgos de seguridad, se deben tomar medidas adicionales. Entre estas medidas se cuentan, en particular, un control muy preciso de los procesos de carga y descarga de la celda de iones de sodio orgánica. Sin embargo, las medidas adicionales se consideran desventajosas en caso de una posible comercialización.

Un desarrollo adicional conocido en el estado de la técnica prevé el uso de un electrolito a base de dióxido de azufre (SO_2) para celdas de batería recargables, en lugar de un electrolito orgánico. Las celdas de batería recargables que contienen un electrolito basado en SO_2 presentan, entre otras cosas, una elevada conductividad iónica. Bajo la expresión "electrolito basado en SO_2 " se ha de entender un electrolito que contiene SO_2 no solamente como aditivo en baja concentración, sino en el cual la movilidad de los iones de la sal conductora que está contenida en el electrolito y origina el transporte de carga está garantizada al menos parcialmente, en gran medida o incluso completamente, por SO_2 . Por lo tanto, el SO_2 sirve como disolvente para la sal conductora. La sal conductora puede formar con el SO_2 gaseoso un complejo de solvato líquido, donde el SO_2 queda fijado y la presión de vapor se reduce notablemente en comparación con el SO_2 puro. Se originan electrolitos con baja presión de vapor. Tales electrolitos a base de SO_2 tienen la ventaja, en comparación con los electrolitos orgánicos antes descritos, de no ser combustibles. De este modo se pueden excluir los riesgos para la seguridad derivados de la combustibilidad del electrolito.

En electrolitos basados en SO_2 se emplea principalmente la composición $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$. No obstante, también se han estudiado sales conductoras de sodio. El documento US 4.891.281 (designado [V1]) muestra estudios con, entre otras cosas, sales conductoras de litio y de sodio, por ejemplo LiAlCl_4 y NaAlCl_4 , en electrolitos basados en SO_2 . Sin embargo, del documento se deduce que electrolitos con la sal conductora NaAlCl_4 muestran una conductividad peor que electrolitos con la sal conductora LiAlCl_4 . El documento EP 2 860 799 A1 (designado [V2]) da a conocer una batería recargable de iones alcalinos con un electrolito basado en SO_2 que tiene la composición $\text{NaAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$. Un ejemplo muestra este electrolito en combinación con un ánodo metálico de sodio y un cátodo que contiene carbono, en donde el SO_2 se oxida o se reduce, como material activo de electrodo, durante el funcionamiento de la celda de batería.

Del documento EP 2 860 811 A1 (designado [V3]) surge una celda de batería con un electrolito dotado de la composición $\text{NaAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$, un cátodo que contiene cloruro metálico y un ánodo que contiene un material inorgánico que contiene sodio.

Además de las sales conductoras de tetracloroaluminato alcalino habituales en electrolitos de SO_2 (por ejemplo, $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$ o $\text{NaAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$), el documento EP 3 772 129 A1 (designado [V4]) da a conocer un nuevo grupo de sales conductoras para electrolitos basados en SO_2 . Estas sales conductoras consisten en un anión con cuatro grupos hidroxilo sustituidos agrupados en torno al átomo central boro o aluminio, y un catión constituido por el metal activo de la celda. Todos los ejemplos muestran experimentos exclusivamente con sales de litio de este tipo.

El documento EP 3 794 666 A1 (designado [V7]) da a conocer asimismo una celda de batería recargable que comprende un electrolito basado en SO_2 , y una sal de aluminato o de borato como primera sal conductora. Como metal activo se emplea exclusivamente litio.

A partir del documento US 2021/057795 A1 (designado [V8]) se conoce una batería de litio-aire que tiene un electrolito que comprende una sal de litio, una sal de sodio en forma de alquilfluoroborato de sodio y un disolvente. Sin embargo, el electrolito no es un electrolito basado en SO₂.

Un problema de los de electrolitos basados en SO₂ reside en que muchas sales conductoras, en particular también sales conductoras conocidas para celdas de iones de sodio orgánicas, no se disuelven en SO₂ y, por lo tanto, tales sales conductoras no son adecuadas para el empleo en celdas de iones de sodio recargables con un electrolito basado en SO₂.

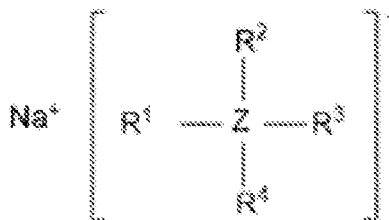
Así pues, la presente invención se basa en la misión de proporcionar una celda de batería recargable que, contrariamente a las celdas de batería recargables conocidas en el estado de la técnica:

- 10 - no prevea el uso de litio,
- contenga un electrolito basado en SO₂, que presente una buena solubilidad para sales conductoras y, así, sea un buen conductor de iones y aislante electrónico, con lo cual se pueda facilitar el transporte de iones y limitar a un mínimo la autodescarga;
- 15 - contenga un electrolito basado en SO₂, que también sea inerte frente a otros componentes de la celda de batería recargable, tales como separadores, materiales de electrodo y materiales de empaquetado de celda;
- posea una ventana electroquímica amplia, de modo que no se produzca descomposición oxidativa del electrolito en el electrodo positivo;
- presente una capa cubriente estable sobre el electrodo negativo, debiendo ser baja la capacidad de capa cubriente, y sin que se produzca ninguna descomposición reductora adicional del electrolito en el electrodo negativo durante el funcionamiento posterior;
- 20 - sea robusta frente a abusos diversos, por ejemplo eléctricos, mecánicos o térmicos;
- contenga un electrolito basado en SO₂, que contenga materias primas favorables desde el punto de vista económico y fáciles de obtener.
- el elemento de derivación del electrodo negativo pueda ser también un derivador a base de aluminio.

25 Tales celdas de batería recargables deben presentar también, en particular, muy buenos datos de energía y rendimiento eléctricos, una elevada seguridad de funcionamiento y vida útil, en particular un alto número de ciclos útiles de carga y descarga, sin que el electrolito se descomponga durante el funcionamiento de la celda de batería recargable.

30 Sorprendentemente, la misión en la cual se basa la presente invención ha sido resuelta mediante una celda de batería recargable dotada de las características de la reivindicación 1. Las reivindicaciones 2 a 20 describen perfeccionamientos ventajosos de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención. De la descripción, de los ejemplos y de los dibujos se deducirán otros perfeccionamientos ventajosos de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención.

35 Una celda de batería recargable de acuerdo con la invención contiene un metal activo, como mínimo un electrodo positivo, como mínimo un electrodo negativo, una carcasa y un electrolito, donde el metal activo es sodio. El electrolito se basa en SO₂ y contiene como mínimo una primera sal conductora que tiene la fórmula (I)



Fórmula (I)

40 En la fórmula (I) los sustituyentes R¹, R² y R³ están seleccionados, de manera independiente entre sí, del grupo consistente en un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo y un grupo químico -OR⁵. El sustituyente R⁴ está seleccionado del grupo consistente en un grupo hidroxilo y un grupo químico -OR⁵, donde el sustituyente R⁵ está seleccionado del grupo consistente en alquilo C₁-C₁₀, alquénilo C₂-C₁₀, alquínilo C₂-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₄ y heteroarilo C₅-C₁₄, donde los grupos alifáticos, cíclicos, aromáticos y heteroaromáticos pueden estar sin sustituir o sustituidos. Al menos dos de los sustituyentes R¹, R², R³ y R⁴ pueden formar juntos un ligando de quelato que está coordinado a Z.

Además, es aluminio o boro. Además, los grupos alifáticos, cíclicos, aromáticos y heteroaromáticos del sustituyente R^5 pueden sustituirse adicionalmente con

- uno o varios átomos de halógeno, en particular flúor, o
- un grupo químico que está seleccionado del grupo consistente en alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 , alquinilo C_2-C_4 , fenilo, bencilo, y alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 , alquinilo C_2-C_4 , fenilo y bencilo total o parcialmente halogenados, en particular total o parcialmente fluorados.

Bajo la formulación "ligando de quelato que está formado conjuntamente al menos por dos de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^4 y está coordinado a Z" se entenderá, en el sentido de la presente invención, que al menos dos de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden estar puenteados entre sí, conduciendo este puenteamiento de dos sustituyentes a la formación de un ligando bidentado de quelato. Por ejemplo, el ligando de quelato puede estar configurado de manera bidentada de acuerdo con la fórmula $-O-R^5-O-$. Desde el punto de vista estructural, para configurar este ligando de quelato $-O-R^5-O-$ el primer sustituyente R^1 puede ser preferiblemente un grupo OR^5 y el segundo sustituyente R^2 preferiblemente un grupo hidroxilo, que en su estado puenteados están conectados entre sí, con formación de un enlace químico, y por lo tanto tienen la fórmula $-O-R^5-O-$ antes mencionada. Tales ligandos de quelato pueden tener, por ejemplo, las siguientes fórmulas estructurales:



El ligando de quelato se coordina al átomo central Z, con formación de un complejo de quelato. En el caso del ligando bidentado de quelato $-O-R^5-O-$ los dos átomos de oxígeno se coordinan al átomo central Z. Tales complejos de quelato se pueden preparar sintéticamente como en el ejemplo 1 que se describe a continuación. La expresión "complejo de quelato" significa compuestos complejos en los cuales un ligando polidentado (posee más de un par de electrones libre) ocupa al menos dos sitios de coordinación (sitios de unión) del átomo central. El ligando de quelato también puede estar configurado de manera polidentada si tres o cuatro de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^4 están respectivamente puenteados entre sí. El electrolito a base de SO_2 utilizado en la celda de batería recargable de acuerdo con la invención contiene SO_2 no sólo como aditivo en baja concentración, sino en concentraciones con las cuales está garantizada por el SO_2 , como mínimo parcialmente, en gran medida o incluso por completo, la movilidad de los iones de la primera sal conductora, que está contenida en el electrolito y origina el transporte de carga. La primera sal conductora está disuelta en el electrolito y muestra allí una muy buena solubilidad. Se puede formar con el SO_2 gaseoso un complejo de solvato líquido en el cual queda fijado el SO_2 . En este caso, la presión de vapor del complejo de solvato líquido disminuye claramente en comparación con el SO_2 puro, y se originan electrolitos con baja presión de vapor. Sin embargo, también está dentro del marco de la invención que durante la preparación del electrolito de acuerdo con la invención, dependiendo de la estructura química de la primera sal conductora según la fórmula (I), pueda no producirse ninguna reducción de la presión de vapor. En este último caso, se prefiere que en la preparación del electrolito de acuerdo con la invención se trabaje a baja temperatura o bajo presión. El electrolito puede contener también varias sales conductoras de fórmula (I), que se diferencian entre sí por su estructura química. En el sentido de la presente invención, la expresión "alquilo C_1-C_{10} " comprende grupos hidrocarburo saturados, lineales o ramificados, con uno a diez átomos de carbono. Entre estos se cuentan, en particular, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, iso-hexilo, 2-etilhexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, iso-octilo, n-nonilo, n-decilo y similares.

En el sentido de la presente invención, la expresión "alquenilo C_2-C_{10} " comprende grupos hidrocarburo insaturados, lineales o ramificados, con dos a diez átomos de carbono, presentando los grupos hidrocarburo al menos un enlace doble C-C. Entre estos se cuentan, en particular, etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-n-butenilo, 2-n-butenilo, iso-butenilo, 1-pentenilo, 1-hexenilo, 1-heptenilo, 1-octenilo, 1-nonenilo, 1-decenilo y similares.

En el sentido de la presente invención, la expresión "alquinilo C_2-C_{10} " comprende grupos hidrocarburo insaturados, lineales o ramificados, con dos a diez átomos de carbono, teniendo los grupos hidrocarburo al menos un triple enlace C-C. Entre estos se cuentan, en particular, etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-n-butinilo, 2-n-butinilo, iso-butinilo, 1-pentinilo, 1-hexinilo, 1-heptinilo, 1-octinilo, 1-noninilo, 1-decinilo y similares.

En el sentido de la presente invención, la expresión "cicloalquilo C_3-C_{10} " comprende grupos hidrocarburo cíclicos, saturados, con tres a diez átomos de carbono. Entre estos se cuentan, en particular, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclohexilo, ciclonoililo y ciclodecanilo.

En el sentido de la presente invención, la expresión "arilo C_6-C_{14} " comprende grupos hidrocarburo aromáticos con seis a catorce átomos de carbono en el anillo. Entre estos se cuentan, en particular, fenilo (grupo C_6H_5), naftilo (grupo $C_{10}H_7$) y antracilo (grupo $C_{14}H_9$).

En el sentido de la presente invención, la expresión "heteroarilo C₅-C₁₄" comprende grupos hidrocarburo aromáticos con cinco a catorce átomos de carbono en el anillo, en donde como mínimo un átomo de hidrocarburo ha sido reemplazado o intercambiado por un átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre. Entre estos se cuentan, en particular, pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridinilo, piranilo, tiopiranilo y similares. Cada uno de los grupos hidrocarburo antes mencionados está unido a través del átomo de oxígeno al átomo central de acuerdo con la fórmula (I).

En todas las definiciones ya mencionadas de las expresiones, se encuentra asimismo dentro del sentido de la presente invención que los radicales o grupos alifáticos, cíclicos, aromáticos y heteroaromáticos puedan estar sin sustituir o sustituidos. En la sustitución, un átomo de hidrógeno o varios átomos de hidrógeno de los radicales o grupos alifáticos, cíclicos, aromáticos y heteroaromáticos es reemplazado respectivamente por un átomo, tal como por ejemplo flúor o cloro, o un grupo químico, tal como por ejemplo CF₃.

La celda de batería recargable de acuerdo con la invención utiliza como metal activo sodio, que es barato y fácilmente disponible, y ofrece con ello la primera gran ventaja frente a las celdas de iones de litio conocidas en el estado de la técnica.

Además, la celda de batería recargable de acuerdo con la invención con un electrolito de este tipo posee la ventaja frente a celdas de batería recargable dotadas de electrolitos basados en SO₂ con sales conductoras de sodio, conocidas en el estado de la técnica, de que la primera sal conductora de fórmula (I) contenida en ella presenta una mayor estabilidad a la oxidación y, en consecuencia, no muestra esencialmente ninguna descomposición a tensiones de celda elevadas. Este electrolito es estable a la oxidación, preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 3,6 voltios, más preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 3,8 voltios, más preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 4,0 voltios, más preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 4,2 voltios, más preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 4,4 voltios y de manera particularmente preferible al menos hasta un potencial superior de 4,6 voltios. Así, cuando se usa la celda recargable de acuerdo con la invención que contiene un electrolito de este tipo, dentro de los potenciales de trabajo, es decir, en el intervalo entre la tensión final de carga y la tensión final de descarga, se produce solamente una ligera o incluso nula descomposición del electrolito en ambos electrodos de la celda de batería recargable.

La vida útil de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención que contiene este electrolito está claramente prolongada en comparación con celdas de batería recargables que contienen electrolitos conocidos en el estado de la técnica.

Además, la celda de batería de acuerdo con la invención con un electrolito de este tipo también es resistente a bajas temperaturas. La conductividad del electrolito a bajas temperaturas es suficiente para el funcionamiento de una celda de batería.

Estas ventajas de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención que comprende el electrolito compensan el inconveniente que surge del hecho de que la primera sal conductora de fórmula (I) tiene un tamaño de anión significativamente mayor en comparación con las sales conductoras de sodio conocidas en el estado de la técnica. Este mayor tamaño de anión lleva a una conductividad de la primera sal conductora de acuerdo con la fórmula (I) menor en comparación con la conductividad del NaAlCl₄.

Electrodo negativo

A continuación se describen perfeccionamientos ventajosos de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, en lo que se refiere al electrodo negativo:

Un perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el material activo del electrodo negativo consista en sodio metálico y/o al menos un material almacenador de sodio que esté seleccionado del grupo consistente en materiales de inserción, materiales de adsorción, materiales formadores de aleación y materiales de conversión.

De acuerdo con un perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, el material activo del electrodo negativo es sodio metálico. Ello significa que el sodio también es el metal activo de la batería recargable. Durante la carga de la celda de batería recargable, este se deposita en el elemento de derivación del electrodo negativo. Ello significa que el electrodo negativo comprende, además del sodio metálico como material activo, también un elemento de derivación. Este elemento de derivación sirve para posibilitar la necesaria conexión electrónicamente conductora del material activo del electrodo negativo. Para ello, el elemento de derivación está en contacto con el material activo que participa en la reacción de electrodo del electrodo negativo. Cuando se descarga la celda de batería recargable, el sodio metálico se convierte en iones de sodio, que migran del electrodo negativo al electrodo positivo.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención con sodio metálico como material activo del electrodo negativo prevé que el elemento de derivación, electrónicamente conductor, del electrodo negativo comprenda, antes de la primera carga de la celda de batería recargable, sodio metálico que ha sido aplicado sobre el elemento de derivación antes del ensamblaje de la celda de batería e instalado junto con este en la celda de batería o que ha sido depositado sobre el elemento de derivación del electrodo negativo antes de la puesta

- en funcionamiento de la celda de batería, es decir, antes de la primera carga y descarga a través de un proceso previa de carga de inicialización. Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería de acuerdo con la invención con sodio metálico como material activo del electrodo negativo prevé que el elemento de derivación del electrodo negativo esté conformado al menos parcialmente por un material almacenador de sodio. En un perfeccionamiento de este tipo,
- 5 al cargar la celda de batería, primeramente se almacena en el elemento de derivación electrónicamente conductor, hecho del material almacenador de sodio, una parte del sodio resultante de la reacción de electrodo. Cuando se continúa cargando la celda de batería, se deposita sodio metálico sobre el elemento de derivación electrónicamente conductor. Durante la descarga, el sodio metálico se disuelve por completo, o solamente en parte, y entra en forma de iones en la matriz hospedante del material activo del electrodo positivo.
- 10 De acuerdo con otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, el material activo del electrodo negativo consiste al menos en un material almacenador de sodio, que está seleccionado del grupo consistente en materiales de inserción, materiales de adsorción, materiales formadores de aleación y materiales de conversión.
- En el sentido de la presente invención, bajo la expresión "materiales de inserción" se entienden materiales en los cuales se pueden insertar los iones del metal activo durante la carga de la celda de batería recargable y de los cuales se pueden extraer los iones del metal activo durante la descarga de la celda de batería recargable. Esto significa que los procesos del electrodo pueden tener lugar no solamente en la superficie del electrodo negativo, sino también en el interior del electrodo negativo.
- 15 En el sentido de la presente invención, bajo la expresión "materiales de adsorción" se entienden materiales que, contrariamente a los materiales de inserción, presentan una estructura en la cual se pueden insertar y extraer iones del metal activo durante el funcionamiento de la celda de iones de sodio, y en el caso de los materiales de adsorción los iones se sedimentan sobre la superficie. En muchos materiales, la inserción y la adsorción también tienen lugar simultáneamente.
- En el sentido de la presente invención, bajo la expresión "materiales formadores de aleación" se entienden materiales que son generalmente metales y aleaciones metálicas y sus óxidos, que forman una aleación con el metal activo, tal como sodio, por ejemplo, teniendo lugar esta formación de aleación en o sobre el electrodo negativo y siendo esencialmente reversible. Contrariamente a los materiales de inserción, en las aleaciones el metal activo no se incorpora a una estructura ya existente. Antes bien, la inserción del metal activo se realiza mediante procesos de cambio de fase que, por ejemplo cuando se utiliza sodio como metal activo, pueden conducir a un producto final binario que contenga sodio. Durante la formación de aleación puede ocurrir una expansión del material activo.
- 25 En el sentido de la presente invención, bajo la expresión "materiales de conversión" se entienden materiales que durante los procesos de electrodo experimentan una conversión o transformación química que conduce a la formación reversible de un compuesto químico entre el metal activo y el material activo.
- Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el material almacenador de sodio pueda ser preferiblemente el material de inserción que contiene carbono. En el sentido de la presente invención, bajo la expresión "materiales de inserción hechos de carbono" se entienden materiales hechos del elemento carbono, que entran bajo la expresión "materiales de inserción" definida más arriba.
- Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el material de inserción que contiene carbono esté seleccionado del grupo consistente en carbono duro (en inglés, "hard carbon"), carbono blando (en inglés, "soft carbon"), grafeno o carbonos dopados con heteroátomo. El carbono duro ("hard carbon") se puede sintetizar, por ejemplo, a partir de la carbonización de una multitud de precursores tales como, por ejemplo, biomasa, lignina, celulosa y muchos tipos de polímeros. Los materiales carbonosos procedentes de combustibles fósiles (coque, brea, etc.) se consideran generalmente blandos (grafitables) y describen el grupo del carbono blando ("soft carbon"). Carbonos dopados con heteroátomo son carbonos que contienen, en su estructura o en la superficie, átomos adicionales además de los átomos de carbono, por ejemplo nitrógeno, oxígeno, azufre o fósforo.
- 40 Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el material de inserción que contiene carbono sea carbono duro (en inglés, "hard carbon").
- Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el material de inserción que contiene carbono sea carbono blando (en inglés, "soft carbon").
- 50 Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el material de inserción que contiene carbono sea grafeno.
- Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el material de inserción que contiene carbono sea carbono dopado con heteroátomo.
- 55 Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que los iones de sodio también puedan adsorberse en la superficie.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el material almacenador de sodio del electrodo negativo consista en al menos un material de inserción exento de carbono, tal como titanatos de sodio, por ejemplo, en particular $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ o $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. En el sentido de la presente invención, bajo la expresión "materiales de inserción exentos de carbono" se entienden materiales hechos de un elemento distinto del carbono, que entran bajo la expresión "materiales de inserción" definida más arriba.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el material almacenador de sodio del electrodo negativo esté compuesto por al menos un material formador de aleación de sodio. En el sentido de la presente invención, bajo la expresión "material formador de aleación de sodio" se entienden materiales formadores de aleación tales como se han definido más arriba, que forman con sodio una aleación.

Como materiales formadores de aleación se pueden utilizar, por ejemplo, metales y aleaciones metálicas almacenadores de sodio (por ejemplo, Sn, Sb). Como alternativa, pueden ser materiales formadores de aleación sulfuros u óxidos de metales y aleaciones metálicas almacenadores de sodio (por ejemplo SnS_x , SbS_x , vidrios de óxido de Sn, Sb y similares).

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que los materiales activos anódicos formadores de aleación con sodio contengan sodio ya antes de su uso en una celda de batería. Esta medida reduce las pérdidas de capacidad, por ejemplo debidas a la formación de una capa cubriente en el primer ciclo.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el material almacenador de sodio del electrodo negativo consista en al menos un material almacenador de sodio que sea un material de conversión, como se ha definido más arriba. El material de conversión puede seleccionarse del grupo consistente en sulfuros, óxidos, seleniuros y fluoruros de los metales Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn, en particular sulfuros de hierro (FeS_x), seleniuros de hierro (FeSe_x), fluoruros de hierro (FeF_x), óxidos de hierro (FeO_x), óxidos de cobalto (CoO_x), óxidos de níquel (NiO_x) y óxidos de cobre (CuO_x).

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el electrodo negativo consista en una combinación de los materiales almacenadores de sodio descritos más arriba. Por ejemplo, se podrían utilizar una combinación de estaño (Sb) y/o sulfuro de estaño (SnS_x) y carbono duro (en inglés, "hard carbon").

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el electrodo negativo sea poroso, siendo la porosidad preferiblemente como máximo 50 %, más preferiblemente como máximo 45 %, más preferiblemente como máximo 40 %, más preferiblemente como máximo 35 %, más preferiblemente como máximo 30 %, más preferiblemente como máximo 20 % y de manera particularmente preferible como máximo 10 %. La porosidad representa el volumen de espacio hueco con respecto al volumen total del electrodo negativo, estando formado el volumen de espacio hueco por los denominados poros o espacios huecos. Esta porosidad conduce a un incremento de la superficie interna del electrodo negativo. Además, la porosidad reduce la densidad del electrodo negativo y, por lo tanto, también su peso. Preferiblemente, los poros individuales del electrodo negativo pueden estar completamente llenos con el electrolito durante el funcionamiento.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el electrodo negativo presente un elemento de derivación. Esto significa que el electrodo negativo comprenda, además del material activo o respectivamente material de inserción, también un elemento de derivación. Este elemento de derivación sirve para posibilitar la necesaria conexión electrónicamente conductora del material activo del electrodo negativo. Para ello, el elemento de derivación está en contacto con el material activo que participa en la reacción de electrodo del electrodo negativo. Este elemento de derivación puede estar configurado de manera plana en forma de una chapa metálica delgada o de una lámina metálica delgada. La lámina metálica delgada tiene preferiblemente una estructura perforada o en forma de red. El elemento de derivación plano también puede consistir en una lámina de material sintético revestida de metal. Estos revestimientos metálicos tienen un grosor en el intervalo de 0,1 μm a 20 μm . El material activo del electrodo negativo está aplicado preferiblemente sobre la superficie de la chapa metálica delgada, de la lámina metálica delgada o de la lámina de material sintético revestida de metal. El material activo puede estar aplicado sobre la cara delantera y/o sobre la cara trasera del elemento de derivación plano. Tales elementos de derivación planos tienen un grosor en el intervalo de 5 μm a 50 μm . Se prefiere un grosor del elemento de derivación plano en el intervalo de 10 μm a 30 μm . Cuando se utilizan elementos de derivación planos, el electrodo negativo puede tener un grosor total de al menos 20 μm , preferiblemente al menos 40 μm y de manera especialmente preferible al menos 60 μm . El grosor máximo asciende a 200 μm como máximo, preferiblemente a 150 μm como máximo y de manera especialmente preferible a 100 μm como máximo. Cuando se utiliza un elemento de derivación plano, la capacidad específica por unidad de superficie del electrodo negativo, referida al revestimiento de una cara, es preferiblemente al menos 0,5 mAh/cm², siendo más preferidos los siguientes valores, en este orden: 1 mAh/cm², 3 mAh/cm², 5 mAh/cm², 10 mAh/cm², 15 mAh/cm², 20 mAh/cm². Además, existe también la posibilidad de que el elemento de derivación pueda estar configurado tridimensionalmente en forma de una estructura metálica porosa, en particular en forma de una espuma metálica. La expresión "estructura metálica porosa tridimensional" designa cualquier estructura hecha de metal que no sólo se extiende, como la chapa metálica delgada o la lámina metálica, a lo largo y ancho del electrodo plano, sino también a lo largo de su dimensión de grosor. La estructura metálica porosa

tridimensional es de tal manera porosa que el material activo del electrodo negativo puede insertarse en los poros de la estructura metálica. La cantidad de material activo insertado o aplicado constituye el cargamento del electrodo negativo. Si el elemento de derivación está configurado tridimensionalmente en forma de una estructura metálica porosa, en particular en forma de una espuma metálica, entonces el electrodo negativo presenta preferiblemente un grosor de al menos 0,2 mm, preferiblemente al menos 0,3 mm, más preferiblemente al menos 0,4 mm, más preferiblemente al menos 0,5 mm y de manera particularmente preferible al menos 0,6 mm. El grosor de los electrodos es en este caso significativamente mayor en comparación con los electrodos negativos que se utilizan en las celdas de iones de sodio orgánicas. Otro diseño ventajoso prevé que la capacidad específica por unidad de superficie del electrodo negativo cuando se utiliza un elemento de descarga tridimensional, en particular en forma de una espuma metálica, ascienda preferiblemente a al menos 2,5 mAh/cm², siendo más preferidos los siguientes valores en este orden: 5 mAh/cm², 15 mAh/cm², 25 mAh/cm², 35 mAh/cm², 45 mAh/cm², 55 mAh/cm², 65 mAh/cm², 75 mAh/cm². Si el elemento de derivación está configurado tridimensionalmente en forma de una estructura metálica porosa, en particular en forma de una espuma metálica, la cantidad de material activo del electrodo negativo, es decir, el cargamento del electrodo, referida a su superficie, asciende a al menos 10 mg/cm², preferiblemente al menos 20 mg/cm², más preferiblemente al menos 40 mg/cm², más preferiblemente al menos 60 mg/cm², más preferiblemente al menos 80 mg/cm² y de manera particularmente preferible al menos 100 mg/cm². Este cargamento del electrodo negativo tiene un efecto positivo sobre los procesos de carga y descarga de la celda de batería recargable.

El elemento de derivación del electrodo negativo puede consistir, por ejemplo, en níquel o cobre. El potencial del metal activo sodio se sitúa ligeramente por encima del potencial del metal activo litio, que se utiliza, por ejemplo, en baterías de iones de litio. Así, se puede utilizar para celdas de sodio un derivador hecho de aluminio sin que el sodio, a diferencia del litio, se alee con el aluminio.

En otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería de acuerdo con la invención, el electrodo negativo presenta al menos un aglutinante. Este aglutinante es preferiblemente un aglutinante fluorado, en particular un poli(fluoruro de vinilideno) y/o un terpolímero que está conformado a partir de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno. No obstante, también puede tratarse de un aglutinante que consista en un polímero que esté constituido por unidades estructurales monómeras de un ácido carboxílico conjugado o de la sal alcalina, alcalinotérrica o de amonio de este ácido carboxílico conjugado o de una combinación de ello. Además, el aglutinante puede consistir también en un polímero basado en unidades estructurales monómeras de estireno y de butadieno. Además, el aglutinante puede ser también un aglutinante del grupo de las carboximetilcelulosas. El aglutinante se encuentra en el electrodo negativo preferiblemente en una concentración de 20 % en peso como máximo, más preferiblemente 15 % en peso como máximo, más preferiblemente 10 % en peso como máximo, más preferiblemente 7 % en peso como máximo, más preferiblemente 5 % en peso como máximo y de manera particularmente preferible 2 % en peso como máximo, referida al peso total del electrodo negativo.

En otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería de acuerdo con la invención, el electrodo negativo presenta al menos un aditivo de conductividad. El aditivo de conductividad debe tener preferiblemente un peso reducido, una gran resistencia química y una superficie específica elevada. Son ejemplos de aditivos de conductividad carbono en partículas (negro de carbono, Super P, negro de acetileno), carbono fibroso (CarbonNanoTubes CNT, (nano)fibras de carbono, grafito finamente dividido y (nanoláminas de) grafeno.

Electrolito

A continuación se describen perfeccionamientos ventajosos de la celda de batería recargable, en lo que se refiere al electrolito basado en SO₂.

Un primer perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que los sustituyentes R¹, R², R³ y R⁴ de la primera sal conductora presenten, de manera independiente entre sí, la estructura del grupo químico -OR⁵, donde R⁵ está seleccionado del grupo consistente en alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, alquinilo C₂-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₄ y heteroarilo C₅-C₁₄, donde los grupos alifáticos, cíclicos, aromáticos y heteroaromáticos pueden estar sin sustituir o sustituidos.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el sustituyente R⁵ seleccionado del grupo consistente en

- alquilo C₁-C₆, preferiblemente alquilo C₂-C₄, de manera particularmente preferible 2-propilo, metilo y etilo;
- alquenilo C₂-C₆, preferiblemente alquenilo C₂-C₄, de manera particularmente preferible etenilo y propenilo;
- alquinilo C₂-C₆, preferiblemente alquinilo C₂-C₄;
- cicloalquilo C₃-C₆;
- fenilo; y
- heteroarilo C₅-C₇;

- donde los grupos alifáticos, cíclicos, aromáticos y heteroaromáticos pueden estar sin sustituir o sustituidos.

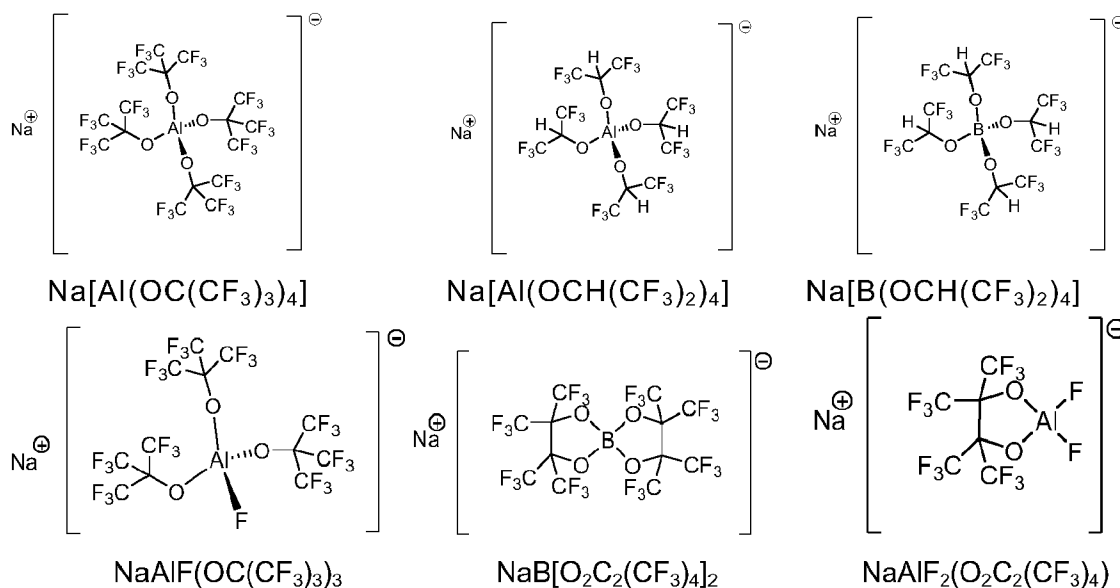
Las definiciones de las expresiones "alquilo C₁-C₆", "alquenilo C₂-C₆", "alquinilo C₂-C₆", "cicloalquilo C₃-C₆" y "heteroarilo" son las mismas que se han definido más arriba.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que, para mejorar la solubilidad de la primera sal conductora en el electrolito basado en SO₂, como mínimo un átomo individual o un grupo de átomos del sustituyente R⁵ esté sustituido por un átomo de halógeno, en particular un átomo de flúor, o por un grupo químico, estando seleccionado el grupo químico del grupo consistente en alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, fenilo, bencilo, y alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, fenilo y bencilo total y parcialmente halogenados, en particular total y parcialmente fluorados. Los grupos químicos alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, fenilo y bencilo tienen las mismas propiedades o respectivamente estructuras químicas que los grupos hidrocarburo antes descritos.

Se puede lograr una solubilidad particularmente alta de la primera sal conductora en el electrolito basado en SO₂ si, como mínimo, un grupo de átomos del sustituyente R⁵ es preferiblemente un grupo CF₃ o un grupo OSO₂CF₃.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que los sustituyentes R¹, R², R³ y R⁴ sean grupos hidroxilo (-OH). El átomo de hidrógeno (H) de estos grupos hidroxilo puede estar sustituido por un grupo químico seleccionado del grupo consistente en alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, fenilo, bencilo, y alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, fenilo y bencilo total y parcialmente halogenados, en particular total y parcialmente fluorados. Los grupos químicos alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, fenilo y bencilo tienen las mismas propiedades o respectivamente estructuras químicas que los grupos hidrocarburo antes descritos y entran dentro de las definiciones expuestas más arriba.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que la primera sal conductora esté seleccionada del grupo consistente en



Para adaptar la conductividad y/u otras propiedades del electrolito a un valor deseado, en otro diseño ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, el electrolito presenta como mínimo una segunda sal conductora, diferente de la primera sal conductora según la fórmula (I). Esto significa que, además de la primera sal conductora, el electrolito puede contener una o también varias segundas sales conductoras que difieren de la primera sal conductora en su composición química y su estructura química.

En otro diseño ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, la segunda sal conductora es un compuesto de metal alcalino, en particular un compuesto de sodio. El compuesto de metal alcalino o el compuesto de sodio están seleccionados del grupo consistente en un aluminato, un halogenuro, un oxalato, un borato, un fosfato, un arseniato y un galato. Preferiblemente, la segunda sal conductora es un tetrahalogenoaluminato de sodio, en particular NaAlCl₄.

Por otra parte, en otro diseño ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención el electrolito contiene como mínimo un aditivo. Este aditivo está seleccionado preferiblemente del grupo consistente en carbonato de vinileno y sus derivados, carbonato de viniletileno y sus derivados, carbonato de metiletileno y sus derivados, (bisoxalato)borato de sodio, difluoro(oxalato)borato de sodio, tetrafluoro(oxalato)fosfato de sodio, oxalato de sodio, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, carbonatos de exometileno cíclicos, sultonones, sulfonatos cíclicos y acíclicos, sulfitos

5 acíclicos, sulfinatos cíclicos y acíclicos, ésteres orgánicos de ácidos inorgánicos, alcanos acíclicos y cíclicos, los cuales alcanos acíclicos y cíclicos tienen un punto de ebullición a 1 bar de al menos 36 °C, compuestos aromáticos, sulfonilimidas cíclicas y acíclicas halogenadas, ésteres de fosfato cíclicos y acíclicos halogenados, fosfinas cíclicas y acíclicas halogenadas, fosfitos cíclicos y acíclicos halogenados, fosfacenos cíclicos y acíclicos halogenados, sililaminas cíclicas y acíclicas halogenadas, ésteres halogenados cíclicos y acíclicos halogenados, amidas cíclicas y acíclicas halogenadas, anhídridos cíclicos y acíclicos halogenados y heterociclos orgánicos halogenados.

En otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable, el electrolito presenta la siguiente composición, referida al peso total de la composición de electrolito:

- (i) de 5 a 99,4 % en peso de dióxido de azufre,
- 10 (ii) de 0,6 a 95 % en peso de la primera sal conductora,
- (iii) de 0 a 25 % en peso de la segunda sal conductora y
- (iv) de 0 a 10 % en peso del aditivo.

15 Como ya se ha mencionado antes, el electrolito puede contener no sólo una primera sal conductora según la fórmula (I) y una segunda sal conductora, sino también varias primeras sales conductoras según la fórmula (I) y varias segundas sales conductoras. En este último caso, los porcentajes antes mencionados incluyen también varias primeras sales conductoras y varias segundas sales conductoras. La concentración de cantidad de materia de la primera sal conductora se sitúa en el intervalo de 0,01 mol/l a 10 mol/l, preferiblemente de 0,05 mol/l a 10 mol/l, más preferiblemente de 0,1 mol/l a 6 mol/l y de manera particularmente preferible de 0,2 mol/l a 3,5 mol/l, referida al volumen total del electrolito.

20 Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el electrolito contenga al menos 0,1 moles de SO₂, preferiblemente al menos 1 mol de SO₂, más preferiblemente al menos 5 moles de SO₂, más preferiblemente al menos 10 moles de SO₂ y de manera particularmente preferible al menos 20 moles de SO₂ por cada mol de sal conductora. El electrolito también puede contener proporciones molares de SO₂ muy elevadas, pudiendo especificarse el valor límite superior preferido en 2600 moles de SO₂ por cada mol de sal conductora, y siendo adicionalmente preferidos límites superiores de, en este orden, 1500, 1000, 500 y 100 moles de SO₂ por cada mol de sal conductora. La expresión "por cada mol de sal conductora" se refiere a todas las sales conductoras que estén contenidas en el electrolito. Electrolitos basados en SO₂ con tal relación de concentraciones entre SO₂ y la sal conductora ofrecen la ventaja de que pueden disolver una mayor cantidad de sal conductora en comparación con los electrolitos conocidos en el estado de la técnica, que se basan, por ejemplo, en una mezcla de disolventes orgánicos. En el marco de la invención se ha constatado que, sorprendentemente, resulta ventajoso un electrolito con una concentración relativamente baja de sal conductora a pesar de la mayor presión de vapor asociada con ello, en particular en lo que respecta a su estabilidad a lo largo de muchos ciclos de carga y descarga de la celda de batería recargable. La concentración de SO₂ en el electrolito afecta su conductividad. Así, mediante la elección de la concentración de SO₂ se puede adaptar la conductividad del electrolito al uso previsto de una celda de batería recargable hecha funcionar con este electrolito. El contenido total de SO₂ y la primera sal conductora puede ser superior a 50 por ciento en peso (% en peso) del peso del electrolito, preferiblemente superior a 60 % en peso, más preferiblemente superior a 70 % en peso, más preferiblemente superior a 80 % en peso, más preferiblemente superior a 85 % en peso, más preferiblemente superior a 90 % en peso, más preferiblemente superior a 95 % en peso o más preferiblemente superior a 99 % en peso.

40 El electrolito puede contener al menos 5 % en peso de SO₂, referido a la cantidad total del electrolito contenido en la celda de la batería recargable, siendo adicionalmente preferidos valores de 20 % en peso de SO₂, 40 % en peso de SO₂ y 60 % en peso de SO₂. El electrolito puede contener también hasta 95 % en peso de SO₂, siendo preferidos valores máximos de 80 % en peso de SO₂ y 90 % en peso de SO₂, en este orden.

45 Está dentro del marco de la invención que el electrolito tenga preferiblemente solo un porcentaje pequeño o incluso nulo de al menos un disolvente orgánico. Preferiblemente, la proporción de disolventes orgánicos en el electrolito, que se presenta por ejemplo en forma de un disolvente o de una mezcla de varios disolventes, puede ascender como máximo a 50 % en peso del peso del electrolito. Son particularmente preferibles proporciones inferiores, de 40 % en peso como máximo, de 30 % en peso como máximo, de 20 % en peso como máximo, de 15 % en peso como máximo, de 10 % en peso como máximo, de 5 % en peso como máximo o de 1 % en peso como máximo, del peso del electrolito.

50 Se prefiere adicionalmente que el electrolito esté exento de disolventes orgánicos. Debido a la solamente baja proporción de disolventes orgánicos o incluso a su ausencia total, el electrolito es poco o nada combustible. Esto incrementa la seguridad de funcionamiento de una celda de batería recargable hecha funcionar con uno de tales electrolitos basados en SO₂.

En otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable, el electrolito presenta la siguiente composición, referida al peso total de la composición de electrolito:

- (i) de 5 a 99,4 % en peso de dióxido de azufre,
- (ii) de 0,6 a 95 % en peso de la primera sal conductora,
- 5 (iii) de 0 a 25 % en peso de la segunda sal conductora,
- (iv) de 0 a 10 % en peso del aditivo y
- (v) de 0 a 50 % en peso de un disolvente orgánico.

Electrodo positivo

10 A continuación se describen perfeccionamientos ventajosos de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, en lo que se refiere al electrodo positivo:

Un primer perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que se pueda cargar el electrodo positivo preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 3,6 voltios, más preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 3,8 voltios, más preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 4,0 voltios, más preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 4,2 voltios, más preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 4,4 voltios y de manera particularmente preferible hasta un potencial superior de 4,6 voltios.

En otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, el electrodo positivo contiene al menos un material activo. Este puede almacenar iones del metal activo sodio y liberar y tomar de nuevo, durante el funcionamiento de la celda de batería, los iones del metal activo sodio.

20 En otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, el electrodo positivo contiene como mínimo un compuesto de intercalación. En el sentido de la presente invención, bajo la expresión "compuesto de intercalación" debe entenderse una subcategoría de los materiales de inserción antes descritos. Este compuesto de intercalación funciona como matriz hospedante, que tiene posiciones vacantes que están conectadas entre sí. Los iones del metal activo se pueden difundir hacia estas posiciones vacantes durante el proceso de descarga de la celda de batería recargable, y quedan insertados allí. A lo largo de esta incorporación de los iones del metal activo, se dan pocos cambios estructurales, o ninguno, en la matriz hospedante.

30 En otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, el electrodo positivo contiene en calidad de material activo como mínimo un compuesto de conversión. En el sentido de la presente invención, bajo la expresión "compuestos de conversión" se entienden materiales que durante la actividad electroquímica forman otros materiales; es decir, durante la carga y la descarga de la celda de batería se rompen y se vuelven a formar enlaces químicos. Durante la absorción o liberación de los iones del metal activo se producen cambios estructurales en la matriz del compuesto de conversión.

En otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, el material activo tiene la composición $\text{Na}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$, en donde

- 35 - M' es al menos un metal que está seleccionado del grupo consistente en los elementos Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn;
- M'' es al menos un elemento que está seleccionado del grupo consistente en los elementos de los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16 del sistema periódico de los elementos;
- x e y son, de manera independiente entre sí, números mayores que 0;
- 40 - z es un número mayor que o igual a 0; y
- a es un número mayor que 0

En la composición $\text{Na}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$, los índices y y z se refieren a la totalidad de los metales y elementos que están representados por M' o respectivamente M'' . Si, por ejemplo, M' comprende dos metales M'^1 y M'^2 , entonces para el índice y se aplica: $y=y_1+y_2$, donde y_1 e y_2 representan los índices de los metales M'^1 y M'^2 . Los índices x , y , z y a deben elegirse de manera que prevalezca una neutralidad de carga dentro de la composición. Son ejemplos de compuestos en los cuales M' comprende dos metales, óxidos de sodio, níquel, manganeso y cobalto con la composición $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_z\text{O}_2$, con $\text{M}'^1=\text{Ni}$, $\text{M}'^2=\text{Mn}$ y $\text{M}''=\text{Co}$. Son ejemplos de compuestos en los cuales $z=0$, es decir, que no contienen ningún otro metal o elemento M'' , óxidos de cobalto y sodio $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{O}_a$.

Si, por ejemplo, M'' comprende dos elementos, por un lado un metal M''^1 y por otro lado fósforo como M''^2 , entonces para el índice z se aplica: $z=z_1+z_2$, donde z_1 y z_2 representan los índices del metal M''^1 y del fósforo (M''^2). Los índices x , y , z y a deben elegirse de manera que prevalezca una neutralidad de carga dentro de la composición. Son ejemplos de compuestos en los cuales M'' comprende un metal M''^1 y fósforo como M''^2 , fosfatos de sodio, hierro y manganeso $Na_xFe_yMn_{z_1}P_{z_2}O_4$ con $M'=Fe$, $M''^1=Mn$ y $M''^2=P$ y $z_2=1$. En otra composición M'' puede comprender dos no metales, por ejemplo flúor como M''^1 y azufre como M''^2 . Son ejemplos de tales compuestos fluorosulfatos de sodio y hierro $Na_xFe_yF_{z_1}S_{z_2}O_4$ con $M'=Fe$, $M''^1=F$ y $M''^2=S$.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que los compuestos $Na_xM'_yM''^zO_a$ tengan las estructuras de óxidos estratificados. M' o M'' pueden ser dos o más metales $M''^1M''^2M''^3$, etc. o $M''^1M''^2M''^3$, etc. Son ejemplos de tales compuestos $NaNi_{0.5}Mn_{0.2}Ti_{0.3}O_2$, $Na_{0.90}Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}O_2$, $Na_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$, $Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$, Na_xMnO_2 , $NaFe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$, $Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3})O_2$, y $Na[Ni_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ti_{0.2}]O_2$. Se prefieren compuestos en los cuales M' consiste en los metales níquel y manganeso y M'' es cobalto, de modo que el compuesto tiene la fórmula $Na_xNi_{y_1}Mn_{y_2}Co_zO_a$, donde y_1 e y_2 son, de manera independiente entre sí, números mayores que 0. Puede tratarse de composiciones con la fórmula $Na_x[Ni_{y_1}Mn_{y_2}Co_z]O_2$, es decir, óxidos de sodio, níquel, manganeso y cobalto (NMC), que tienen la estructura de óxidos estratificados. Son ejemplos de estos materiales activos a base de óxido de sodio, níquel, manganeso y cobalto $Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ y $Na_{0.6}[Ni_{0.25}Mn_{0.5}Co_{0.25}]O_2$.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que la composición tenga la fórmula $Na_xM'_yM''^zO_4$. Estos compuestos son estructuras de espinela. Por ejemplo, M' puede ser cobalto y M'' puede ser manganeso. En este caso, el material activo es óxido de sodio, cobalto y manganeso ($NaCoMnO_4$).

En otro perfeccionamiento ventajoso, el compuesto tiene la composición $Na_xM'_yM''^zO_a$, donde M''^1 y M''^2 son en cada caso al menos un elemento que está seleccionado del grupo consistente en los elementos de los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16 del sistema periódico de los elementos y donde M''^2 , junto con O_a , forman al menos una unidad estructural de polianión. La unidad estructural de polianión puede consistir, por ejemplo, en estructuras con las composiciones $(M''^2O_4)^{n-}$, $(M''^2_mO_{3m+1})^{n-}$ o $(M''^2O_3)^{n-}$, donde m y n son, de manera independiente entre sí, números mayores que 0. Son ejemplos de tales aniones $(SO_4)^{2-}$, $(PO_4)^{3-}$, $(SiO_4)^{2-}$, $(AsO_4)^{3-}$, $(MoO_4)^{2-}$, $(WO_4)^{2-}$, $(P_2O_7)^{4-}$, $(CO_3)^{2-}$ y $(BO_3)^{3-}$.

Si M''^2 es el elemento fósforo, el compuesto con la composición $Na_xM'_yM''^zO_a$ se cuenta entre los denominados fosfatos metálicos de sodio. Son ejemplos de estos compuestos $Na_3V_2(PO_4)_3$, $NaVPO_4F$, $Na_2CoP_2O_7$, $Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$, Na_2MnPO_4F y $Na_2MnP_2O_7$. Si M''^2 es el elemento azufre, el compuesto con la composición $Na_xM'_yM''^zO_a$ se cuenta entre los denominados sulfatos metálicos de sodio. Son ejemplos de estos compuestos $NaFeSO_4F$ y $NaFe_2(PO_4)(SO_4)_2$. El segundo compuesto es un compuesto con dos unidades estructurales de polianión. Si M''^2 es el elemento silicio, el compuesto con la composición $Na_xM'_yM''^zO_a$ se cuenta entre los denominados silicatos metálicos de sodio. Un ejemplo de estos compuestos es Na_2FeSiO_4 .

En otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, el material activo tiene la composición $Na_xM'_y[Fe(CN)_6]_a \cdot nH_2O$, donde M' es al menos un metal que está seleccionado del grupo consistente en los elementos Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn. M' puede ser dos o más metales M''^1 , M''^2 , M''^3 , etc. Entonces para el índice y se aplica: $y=y_1+y_2$, donde y_1 e y_2 representan los índices de los metales M''^1 y M''^2 . n es un número mayor que o igual a cero. x , todos los índices y (y_1 , y_2 , etc.) y a son, de manera independiente entre sí, números mayores que 0. Este tipo de compuestos son los hexacianoferratos, también conocidos bajo las denominaciones "azul de Prusia" (en inglés, "prussian blue") y "blanco de Prusia" ("prussian white"). Son ejemplos de tales compuestos $Na_2NiFe(CN)_6$, $FeFe(CN)_6 \cdot 4H_2O$, $Na_{0.61}FeFe(CN)_6$, $Na_{1.89}Mn[Fe(CN)_6]_{0.97}$ y $NaNi_{0.3}Mn_{0.7}Fe(CN)_6$.

En otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, el electrodo positivo contiene en calidad de material activo como mínimo un material activo que constituye un compuesto de conversión. Durante la absorción del metal activo, por ejemplo sodio, los compuestos de conversión experimentan una reacción redox de cuerpo sólido en la cual se modifica la estructura cristalina del material. Esto sucede con rotura y recombinación de enlaces químicos. Reacciones completamente reversibles de compuestos de conversión pueden ocurrir, por ejemplo, de las siguientes maneras:

Tipo A: $MX_z + y Na \leftrightarrow M + z Na_{(y/z)}X$

Tipo B: $X + y Na \leftrightarrow Na_yX$

Los compuestos de conversión están seleccionados del grupo consistente en sulfuros, óxidos, seleniuros y fluoruros de los metales Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn, en particular sulfuros de hierro (FeS_x), seleniuros de hierro ($FeSe_x$), fluoruros de hierro (FeF_x), óxidos de hierro (FeO_x), óxidos de cobalto (CoO_x), óxidos de níquel (NiO_x) y óxidos de cobre (CuO_x).

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el electrodo positivo contenga al menos un compuesto metálico. Este compuesto metálico está seleccionado del grupo consistente en un óxido metálico, un halogenuro metálico y un fosfato metálico. Preferiblemente, el metal de este compuesto metálico es un metal de transición con los ordinales 22 a 28 del sistema periódico de los elementos, en particular cobalto, níquel, manganeso o hierro.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que el electrodo positivo contenga al menos un compuesto metálico que tenga la estructura química de un óxido estratificado, una espinela, un compuesto polianiónico o un compuesto de conversión.

Está dentro del alcance de la invención que el electrodo positivo contenga como material activo al menos uno de los compuestos descritos o una combinación de los compuestos. Se entiende por una combinación de los compuestos un electrodo positivo que contenga al menos dos de los materiales descritos.

Otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería de acuerdo con la invención prevé que el electrodo positivo presente un elemento de derivación. Esto significa que el electrodo positivo comprenda, además del material activo, también un elemento de derivación. Este elemento de derivación sirve para posibilitar la necesaria conexión electrónicamente conductora del material activo del electrodo positivo. Para ello, el elemento de derivación está en contacto con el material activo que participa en la reacción de electrodo del electrodo positivo. Este elemento de derivación puede estar configurado de manera plana en forma de una chapa metálica delgada o de una lámina metálica delgada. La lámina metálica delgada tiene preferiblemente una estructura perforada o en forma de red. El elemento de derivación plano también puede consistir en una lámina de material sintético revestida de metal. Estos revestimientos metálicos tienen un grosor en el intervalo de 0,1 μm a 20 μm . El material activo del electrodo positivo se aplica preferiblemente sobre la superficie de la lámina metálica delgada, de la lámina metálica delgada o de la película de material sintético revestida de metal. El material activo puede estar aplicado sobre la cara delantera y/o sobre la cara trasera del elemento de derivación plano. Tales elementos de derivación planos tienen un grosor en el intervalo de 5 μm a 50 μm . Se prefiere un grosor del elemento de derivación plano en el intervalo de 10 μm a 30 μm . Cuando se utilizan elementos de derivación planos, el electrodo positivo puede tener un grosor total de al menos 20 μm , preferiblemente al menos 40 μm y de manera particularmente preferible al menos 60 μm . El grosor máximo asciende a 200 μm como máximo, preferiblemente 150 μm como máximo y de manera particularmente preferible 100 μm como máximo. Cuando se utiliza un elemento de derivación plano, la capacidad específica por unidad de superficie del electrodo positivo, referida al revestimiento de una cara, es preferiblemente al menos 0,5 mAh/cm², siendo más preferidos los siguientes valores, en este orden: 1 mAh/cm², 3 mAh/cm², 5 mAh/cm², 10 mAh/cm², 15 mAh/cm², 20 mAh/cm².

Además, existe también la posibilidad de que el elemento de derivación del electrodo positivo esté configurado tridimensionalmente en forma de una estructura metálica porosa, en particular en forma de una espuma metálica. La estructura metálica porosa tridimensional es de tal manera porosa que el material activo del electrodo positivo puede insertarse en los poros de la estructura metálica. La cantidad de material activo insertado o aplicado constituye el cargamento del electrodo positivo. Si el elemento de derivación está configurado tridimensionalmente en forma de una estructura metálica porosa, en particular en forma de una espuma metálica, entonces el electrodo positivo presenta preferiblemente un grosor de al menos 0,2 mm, preferiblemente al menos 0,3 mm, más preferiblemente al menos 0,4 mm, más preferiblemente al menos 0,5 mm y de manera particularmente preferible al menos 0,6 mm. Otro diseño ventajoso prevé que la capacidad específica por unidad de superficie del electrodo positivo cuando se utiliza un elemento de derivación tridimensional, en particular en forma de una espuma metálica, ascienda preferiblemente a al menos 2,5 mAh/cm², siendo más preferidos los siguientes valores en este orden: 5 mAh/cm², 15 mAh/cm², 25 mAh/cm², 35 mAh/cm², 45 mAh/cm², 55 mAh/cm², 65 mAh/cm², 75 mAh/cm². Si el elemento de derivación está configurado tridimensionalmente en forma de una estructura metálica porosa, en particular en forma de una espuma metálica, la cantidad de material activo del electrodo positivo, es decir, el cargamento del electrodo, referida a su superficie, asciende a al menos 10 mg/cm², preferiblemente al menos 20 mg/cm², más preferiblemente al menos 40 mg/cm², más preferiblemente al menos 60 mg/cm², más preferiblemente al menos 80 mg/cm² y de manera particularmente preferible al menos 100 mg/cm². Este cargamento del electrodo positivo tiene un efecto positivo sobre los procesos de carga y descarga de la celda de batería recargable.

En otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería de acuerdo con la invención, el electrodo positivo presenta al menos un aglutinante. Este aglutinante es preferiblemente un aglutinante fluorado, en particular un poli(fluoruro de vinilideno) y/o un terpolímero que está conformado a partir de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno. No obstante, también puede tratarse de un aglutinante que consista en un polímero que esté constituido por unidades estructurales monómeras de un ácido carboxílico conjugado o de la sal alcalina, alcalinotérrea o de amonio de este ácido carboxílico conjugado o de una combinación de ello. Además, el aglutinante puede consistir también en un polímero basado en unidades estructurales monómeras de estireno y butadieno. Además, el aglutinante puede ser también un aglutinante del grupo de las carboximetilcelulosas. El aglutinante se encuentra en el electrodo positivo preferiblemente en una concentración de 20 % en peso como máximo, más preferiblemente 15 % en peso como máximo, más preferiblemente 10 % en peso como máximo, más preferiblemente 7 % en peso como máximo, más preferiblemente 5 % en peso como máximo y de manera particularmente preferible 2 % en peso como máximo, referida al peso total del electrodo positivo.

Construcción de la celda de batería recargable

A continuación se describen perfeccionamientos ventajosos de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, en lo que se refiere a su construcción:

- 5 Para mejorar adicionalmente la función de la celda de batería recargable, otro perfeccionamiento ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención prevé que la celda de batería recargable comprenda varios electrodos negativos y varios electrodos de alto voltaje, que estén dispuestos apilados alternadamente en la carcasa. En este caso, los electrodos positivos y los electrodos negativos están preferiblemente separados eléctricamente entre sí mediante separadores. No obstante, la celda de batería recargable también puede estar configurada como celda enrollada, en la cual los electrodos estén constituidos por capas delgadas, enrolladas junto con un material separador.
- 10 Por una parte, los separadores separan espacial y eléctricamente el electrodo positivo y el electrodo negativo y, por otra parte, son permeables, entre otras cosas, a los iones del metal activo. De esta manera se originan grandes superficies electroquímicamente activas, que permiten un rendimiento de corriente correspondientemente elevado.

- El separador puede estar conformado por un fieltro, una membrana, un tejido, un tejido de punto, un material orgánico, un material inorgánico o una combinación de ello. Los separadores orgánicos pueden consistir en poliolefinas sin
- 15 sustituir (por ejemplo, polipropileno o polietileno), poliolefinas desde parcial hasta completamente sustituidas con halógeno (por ejemplo, desde parcial hasta completamente sustituidas con flúor, en particular PVDF, ETFE, PTFE), poliésteres, poliamidas o polisulfonas. Los separadores que contienen una combinación de materiales orgánicos e inorgánicos son, por ejemplo, materiales textiles de fibra de vidrio, en donde las fibras de vidrio están dotadas de un revestimiento polimérico adecuado. El revestimiento contiene preferiblemente un polímero con contenido de flúor tal
- 20 como, por ejemplo, politetrafluoroetileno (PTFE), etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), perfluoroetilenopropileno (FEP), THV (terpolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoroetileno y fluoruro de vinilideno), un polímero de perfluoroalcoxi (PFA), aminosilano, polipropileno o polietileno (PE). El separador también puede estar presente plegado en la carcasa de la celda de batería recargable, por ejemplo en forma de un denominado "plegado en Z". En este plegado en Z se pliega a modo de Z, a lo largo de a los electrodos o en torno a los mismos, un separador en forma de tira. Además, el
- 25 separador también puede estar configurado como papel separador.

También está dentro del marco de la invención que el separador pueda estar configurado como envoltura, estando envuelto por la envoltura cada uno de los electrodos de alto voltaje o cada uno de los electrodos negativos. La envoltura puede estar conformada por un vellón, una membrana, un tejido, un tejido de punto, un material orgánico, un material inorgánico o una combinación de ello.

- 30 Una envoltura del electrodo positivo conduce a una migración y distribución de iones más uniforme en la celda de batería recargable. Cuanto más uniforme sea la distribución de iones, especialmente en el electrodo negativo, mayor puede ser el cargamento posible del electrodo negativo con material activo y, por ello, la capacidad útil de la celda de batería recargable. Al mismo tiempo se evitan riesgos que puedan estar asociados a un cargamento desigual y una segregación consiguiente del metal activo. Estas ventajas son particularmente efectivas cuando los electrodos
- 35 positivos de la celda de batería recargable están envueltos con la envoltura.

Preferiblemente, las medidas superficiales de los electrodos y de la envoltura pueden estar armonizadas entre sí de manera que las medidas externas de la envoltura de los electrodos y las medidas externas de los electrodos no envueltos coincidan al menos en una dimensión.

- 40 Preferiblemente, la extensión superficial de la envoltura puede ser mayor que la superficie del electrodo. En este caso, la envoltura se extiende más allá de un límite del electrodo. De este modo, se pueden unir entre sí en el borde del electrodo positivo, mediante una unión de borde, dos capas de la envoltura que cubran el electrodo por las dos caras.

En otro diseño ventajoso de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, los electrodos negativos presentan una envoltura, mientras que los electrodos positivos no tienen ninguna envoltura.

- 45 A continuación, mediante figuras, ejemplos y experimentos, se describen con más detalle y se explican otras propiedades ventajosas de la invención.

- La figura 1: muestra un primer ejemplo de realización de una celda de batería recargable de acuerdo con la invención, en una representación en corte transversal;
- la figura 2: muestra una micrografía electrónica de la estructura porosa tridimensional de la espuma metálica del primer ejemplo de realización de la figura 1, como representación detallada;
- 50 la figura 3: muestra un segundo ejemplo de realización de una celda de batería recargable de acuerdo con la invención, en una representación en corte transversal;
- la figura 4: muestra un detalle del segundo ejemplo de realización de la figura 3;
- la figura 5: muestra un tercer ejemplo de realización de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, en una representación en despiece ordenado;

- la figura 6: muestra un tercer ejemplo de realización de la celda de batería recargable de acuerdo con la invención, en una representación en despiece ordenado;
- la figura 7: muestra el potencial en [V], en función de la capacidad, de una celda de ensayo con una disposición de tres electrodos cuando se cargan y descargan los electrodos negativos dotados de carbono duro como material de electrodo activo;
- la figura 8: muestra el potencial en [V], en función del tiempo, de una celda de ensayo con una disposición de tres electrodos cuando se cargan y descargan varias veces los electrodos negativos dotados de sodio metálico como material de electrodo activo;
- la figura 9: muestra el curso del potencial en voltios, como función de la capacidad, para el ciclo 1 y el ciclo 2 de una celda de ensayo con una disposición de tres electrodos dotados de óxido de sodio y cobalto como material activo del electrodo positivo;
- la figura 10: muestra la conductividad en [mS/cm] del electrolito Na1 y del electrolito de referencia, en función de la concentración de las sales conductoras.

La figura 1 muestra un primer ejemplo de realización de una celda 2 de batería recargable de acuerdo con la invención, en representación en corte transversal. Esta celda 2 de batería está configurada como celda prismática y presenta, entre otras cosas, una carcasa 1. Esta carcasa 1 encierra una disposición 3 de electrodos que comprende tres electrodos positivos 4 y cuatro electrodos negativos 5. Los electrodos positivos 4 y los electrodos negativos 5 están dispuestos apilados alternadamente en la disposición 3 de electrodos. No obstante, la carcasa 1 también puede alojar más electrodos positivos 4 y/o electrodos negativos 5. En general, se prefiere que el número de electrodos negativos 5 sea mayor en uno que el número de electrodos positivos 4. El resultado de ello es que las caras terminales externas de la pila de electrodos están formadas por las superficies de los electrodos negativos 5. Por mediación de conexiones 6, 7 de electrodos, los electrodos 4, 5 están conectados a contactos 9, 10 de conexión correspondientes, de la celda 2 de batería. Por lo tanto, la celda 2 de batería recargable está llena de electrolito basado SO_2 , de manera que el electrolito penetra lo más completamente posible en todos los poros o cavidades, particularmente dentro de los electrodos 4, 5. En la figura 1 no es visible el electrolito. En el presente ejemplo de realización, los electrodos positivos 4 contienen como material activo un compuesto de intercalación. Este compuesto de intercalación es NaCoO_2 .

En el presente ejemplo de realización, los electrodos 4, 5 están configurados de manera plana, es decir, como capas de un grosor pequeño con respecto a su extensión superficial. Están separados entre sí respectivamente por separadores 11. La carcasa 1 de la celda 2 de batería recargable está configurada esencialmente en forma de paralelepípedo, donde los electrodos 4, 5 y las paredes de la carcasa 1 que se muestran en representación en corte se extienden perpendicularmente al plano del dibujo y están conformados de manera esencialmente recta y plana.

Los electrodos 4, 5 presentan además un elemento de derivación, que sirve para posibilitar la necesaria conexión electrónicamente conductora del material activo del electrodo respectivo. Este elemento de derivación está en contacto con el material activo que participa en la reacción del electrodo 4, 5 respectivo (no representado en la figura 1). El elemento de derivación está configurado en forma de una espuma metálica porosa 18. La espuma metálica 18 se extiende a lo largo de la dimensión del grosor de los electrodos 4, 5. El material activo de los electrodos positivos 4 y de los electrodos negativos 5 está insertado en los poros de esta espuma metálica 18 de modo que llena sus poros de manera uniforme en todo el grosor de la estructura metálica. Para mejorar la resistencia mecánica, los electrodos positivos 4 contienen un aglutinante. Este aglutinante es un fluoropolímero. Los electrodos negativos 5 contienen carbono como material activo en una forma adecuada como material de inserción para alojar iones de sodio. La estructura del electrodo negativo 5 es similar a la del electrodo positivo 4.

La figura 2 muestra una micrografía electrónica de la estructura porosa tridimensional de la espuma metálica 18 del primer ejemplo de realización de la figura 1. Gracias a la escala indicada se reconocerá que los poros P tienen, por término medio, un diámetro superior a $100\text{ }\mu\text{m}$, es decir, son relativamente grandes. Esta espuma metálica es una espuma metálica hecha de níquel.

La figura 3 muestra un segundo ejemplo de realización de una celda 20 de batería recargable de acuerdo con la invención, en representación en corte transversal. Este segundo ejemplo de realización difiere del primer ejemplo de realización mostrado en la figura 1 en que la disposición de electrodos comprende un electrodo positivo 23 y dos electrodos negativos 22. Están separados entre sí respectivamente por separadores 21, y rodeados por una carcasa 28. El electrodo positivo 23 presenta un elemento 26 de derivación en forma de una lámina metálica plana, sobre la que está aplicado por ambas caras el material activo 24 del electrodo positivo 23. Los electrodos negativos 22 comprenden asimismo un elemento 27 de derivación en forma de una lámina metálica plana, sobre la que está aplicado por ambas caras el material activo 25 del electrodo negativo 22. Como alternativa, los elementos de derivación planos de los electrodos del borde, es decir, los electrodos que cierran la pila de electrodos, pueden estar revestidos con material activo solamente por una cara. La cara no revestida mira hacia la pared de la carcasa 28. Los electrodos 22, 23 están conectados, a través de conexiones 29, 30 de electrodos, con los correspondientes contactos 31, 32 de conexión de la celda 20 de batería recargable.

La figura 4 muestra la lámina metálica plana que sirve en cada caso como elemento 26, 27 de derivación para los electrodos positivos 23 y los electrodos negativos 22 en el segundo ejemplo de realización de la figura 3. Esta lámina metálica presenta una estructura perforada o en forma de red, con un grosor de 20 µm.

La figura 5 muestra un tercer ejemplo de realización de una celda 40 de batería recargable de acuerdo con la invención, en una representación en despiece ordenado. Este tercer ejemplo de realización se diferencia de los dos ejemplos de realización antes explicados en que el electrodo positivo 44 está envuelto por una envoltura 13. En este caso, una extensión superficial de la envoltura 13 es mayor que una extensión superficial del electrodo positivo 44, cuyo límite 14 está trazado como línea discontinua en la figura 5. Dos capas 15, 16 de la envoltura 13, que cubren por ambas caras el electrodo positivo 44, están conectadas entre sí en el borde periférico del electrodo positivo 44 mediante una conexión 17 de borde. Los dos electrodos negativos 45 no están envueltos. Los electrodos 44 y 45 pueden hacer contacto a través de las conexiones 46 y 47 de electrodo.

La figura 6 muestra un tercer ejemplo de realización de una celda 101 de batería recargable de acuerdo con la invención, en representación en despiece ordenado. Se muestran los elementos de construcción esenciales de una celda 101 de batería con una disposición enrollada de electrodo. En una carcasa cilíndrica 102 con una pieza 103 de cubierta se encuentra una disposición 105 de electrodos, que está enrollada desde un material de partida en forma de banda. La banda consta de varias capas, entre las que se cuentan un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador que discurre entre los electrodos, que aísla eléctrica y mecánicamente los electrodos entre sí, pero que es suficientemente poroso, o respectivamente conductor de iones, para permitir el intercambio iónico requerido. De esta manera se crean grandes superficies electroquímicamente efectivas, que permiten un rendimiento de corriente correspondientemente alto. El electrodo positivo presenta un elemento de derivación en forma de una lámina metálica plana, sobre la que se ha aplicado por ambas caras una mezcla homogénea del material activo del electrodo positivo. El electrodo negativo comprende igualmente un elemento de derivación en forma de una lámina metálica plana, sobre la que se ha aplicado por ambas caras una mezcla homogénea del material activo del electrodo negativo.

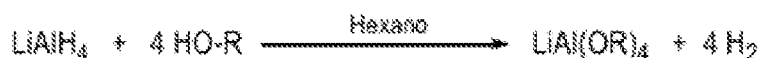
El espacio hueco de la carcasa 102, en la medida en que no está ocupado por la disposición 105 de electrodos, está relleno con un electrolito, no representado. Los electrodos positivo y negativo de la disposición 105 de electrodos están conectados a través de correspondientes terminales de conexión, 106 para el electrodo positivo y 107 para el electrodo negativo, con los contactos de conexión, 108 para el electrodo positivo y 109 para el electrodo negativo, que posibilitan la conexión eléctrica de la celda 101 de batería recargable. Como alternativa a la conexión eléctrica del electrodo negativo mostrada en la figura 6 mediante el terminal 107 de conexión y el contacto 109 de conexión, la conexión eléctrica del electrodo negativo también puede efectuarse a través de la carcasa 102.

Ejemplo 1: Preparación de un electrolito de referencia

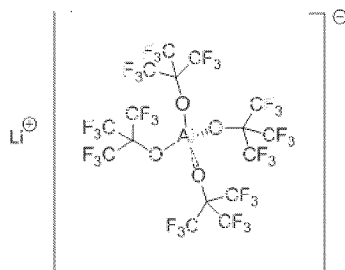
Para los experimentos que se describen a continuación, se preparó un electrolito de referencia basado en SO₂. Para ello, en primer lugar se preparó como sal conductora el compuesto Li1 que se representa a continuación, de acuerdo con un procedimiento de preparación descrito en el siguiente documento [V5]:

[V5], I. Krossing, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 490;

Este compuesto 1 proviene de la familia de los polifluoroalcoxialuminatos, y se preparó en hexano de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción, partiendo de LiAlH₄ y el alcohol R-OH correspondiente con R¹=R²=R³=R⁴.



Con ello se formó el compuesto Li1 representado a continuación, con la siguiente fórmula molecular o estructural:



Li [Al(OC(CF₃)₃)₄]

Compuesto Li1

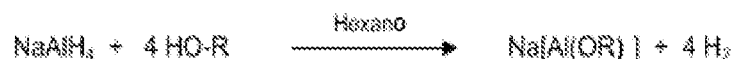
Para preparar el electrolito de referencia, se disolvió en SO₂ este compuesto Li1. La concentración de la sal conductora en el electrolito de referencia ascendía a 0,6 mol/l.

Ejemplo 2: Preparación de un ejemplo de realización de un electrolito a base de SO₂ para una celda de batería

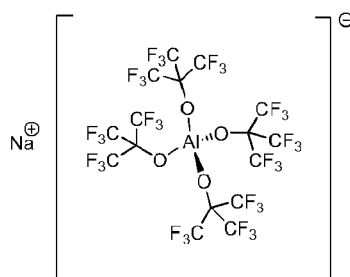
Para los experimentos que se describen a continuación, se preparó un ejemplo de realización del electrolito a base de SO₂. Para ello, se preparó en primer lugar como sal conductora según la fórmula (I) el compuesto Na1 que se representa más abajo, de acuerdo con un procedimiento de preparación descrito en el siguiente documento [V6]:

5 [V6] PJ Malinowski *et al.*, *Dalton Trans.*, 2020, 49, 7766-7773

La sal conductora según la fórmula (I) se preparó en hexano de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción, partiendo de NaAlH₄ y el alcohol R-OH correspondiente con R = R²=R³=R⁴.



Con ello se formó el compuesto Na1 representado a continuación, con la fórmula molecular o estructural:



Compuesto Na1

Después se disolvió en SO₂ a baja temperatura, o bajo presión, el compuesto Na1 de acuerdo con los pasos de procedimiento 1 a 4 que se enumeran a continuación:

- 1) colocación del respectivo compuesto Na1 en un matraz de presión con tubo ascendente,
- 2) aplicación de vacío en el matraz de presión,
- 3) introducción de una corriente de SO₂ líquido y
- 4) repetición de los pasos 2 + 3 hasta que se haya añadido la cantidad deseada de SO₂.

Así se originó el electrolito Na1. La concentración de los compuestos Na1 en el electrolito ascendió a 0,6 mol/l (concentración de cantidad de materia basada en 1 litro del electrolito), salvo que se indique otra cosa en la descripción del experimento. Los experimentos que se describen a continuación se llevaron a cabo con el electrolito Na1 y con el electrolito de referencia.

Experimento 1: Comportamiento de electrodos negativos hechos de carbono duro (en inglés, "hard carbon")

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda de ensayo con una disposición de tres electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia) con sodio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia. El electrodo de trabajo era un electrodo con un material activo hecho de carbono duro (en inglés, "hard carbon"). La composición del electrodo era 96 % en peso de carbono duro (en inglés, "hard carbon") y 4 % en peso, en total, de los aglutinantes CMC y SBR. El elemento de derivación era una lámina hecha de aluminio. Se llenaron las semiceldas con el electrolito Na1.

Con una velocidad de carga/descarga de 0,1 C, se cargó varias veces la semicelda hasta un potencial de 0,005 voltios y se descargó hasta un potencial de 1,5 voltios. La figura 7 muestra los potenciales de la curva de carga y de la curva de descarga para el quinto ciclo de la semicelda. La curva discontinua corresponde a los potenciales de la curva de carga y la curva continua corresponde a los potenciales de la curva de descarga.

Las curvas de carga y de descarga muestran un comportamiento típico de batería con una buena eficiencia de ciclo, por encima de 95 %.

Experimento 2: Comportamiento de electrodos negativos hechos de sodio metálico

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda de ensayo con una disposición de tres electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia) con sodio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia. El electrodo de trabajo era una lámina hecha de aluminio. Se llenaron las semiceldas con el electrolito Na1.

Se llevaron a cabo una deposición (carga) y disolución (descarga) repetidas de sodio metálico. Para ello se depositaron inicialmente $0,25 \text{ mAh/cm}^2$ de sodio. A continuación se produjo la descarga hasta un potencial de 0,5 voltios. La velocidad de carga y descarga fue en cada caso de $0,1 \text{ mA/cm}^2$. La figura 8 muestra la curva de potencial de cinco ciclos de carga/descarga a lo largo del tiempo.

- 5 La deposición y disolución de sodio metálico muestra un curso uniforme a lo largo de los cinco ciclos.

Experimento 3: Celdas de ensayo con óxido de cobalto sódico de la composición $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$ como material activo de electrodo

- 10 Con el fin de ensayar óxido de sodio y cobalto como material activo de electrodo para el electrodo positivo en el electrolito Na1, en un experimento se preparó una celda de ensayo con una disposición de tres electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia). El material activo del electrodo positivo (cátodo) consistía en óxido de sodio y cobalto con la composición $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$. La composición del electrodo positivo en su conjunto era 94 % en peso de $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$ y 4 % en peso del aglutinante PVDF y 2 % en peso de negro de carbono. El elemento de derivación era una lámina hecha de aluminio. El contraelectrodo y el electrodo de referencia estaban hechos de sodio metálico. Se llenó la celda de ensayo con el electrolito Na1.

- 15 Se cargó la celda de ensayo, con una velocidad de carga de 0,1 C, hasta un potencial superior de 4,2 V. Después se efectuó la descarga con una velocidad de descarga de 0,1 C hasta un potencial de descarga de 2,0 voltios. La figura 9 muestra el curso del potencial para los dos primeros ciclos de carga/descarga, en voltios [V], en función de la carga en % de la carga máxima.

- 20 Las curvas de potencial muestran un comportamiento de carga y descarga estable. La forma de las curvas es típica de este tipo de material de electrodo.

Experimento 4: Determinación de la conductividad del electrolito Na1 en comparación con el electrolito de referencia

- 25 Para determinar la conductividad, se preparó el electrolito Na1 con diversas concentraciones del compuesto Na1. Para cada concentración del compuesto se determinó la conductividad del electrolito utilizando un procedimiento de medida conductivo. Una vez atemperado, se mantuvo un sensor de cuatro electrodos tocando la solución y se midió en un rango de medida de 0,02 - 500 mS/cm.

Se realizaron mediciones idénticas con el electrolito de referencia.

La figura 10 muestra la conductividad del electrolito Na1 en función de la concentración del compuesto Na1. Con fines comparativos, se representa la conductividad del electrolito de referencia en función de la concentración del compuesto de Li correspondiente (véase [V4]).

- 30 Se observa un máximo de conductividad a una concentración del compuesto Na1 de 0,6 mol/l, con un alto valor de conductividad de aproximadamente 48 mS/cm. En comparación, el electrolito de referencia tiene un máximo de conductividad, a una concentración del compuesto Li1 de 0,6 mol/l - 0,7 mol/l, de aproximadamente 38 mS/cm.

- 35 Así, el electrolito Na1 con la sal conductora Na1 tiene mejor conductividad que el electrolito de referencia con el correspondiente compuesto de litio Li1. Esto ha sido extremadamente sorprendente, ya que por un lado el compuesto de litio ha mostrado, en electrolitos basados en SO_2 del estado de la técnica, una mejor conductividad que el compuesto de sodio, como ya se ha descrito más arriba (véase [V1] US 4.891.281). Por otro lado, el ion sodio es de mayor tamaño que el ion litio, por lo que se espera una mejor conductividad para los electrolitos de litio. Los resultados de los experimentos, resumidos en la tabla 1, muestran los resultados sorprendentes en lo que respecta a las conductividades.

- 40 Tabla 1: Conductividades

Sal conductora	Conductividad [mS/cm]	Fuente
$\text{LiAlCl}_4 \cdot 3,5 \text{ SO}_2$	100	[V1]
$\text{NaAlCl}_4 \cdot 2,8 \text{ SO}_2$	80	[V1]
Electrolito de referencia (sal conductora Li1)	38	máximo de la figura 10
Electrolito Na1 (sal conductora Na1)	47	máximo de la figura 10

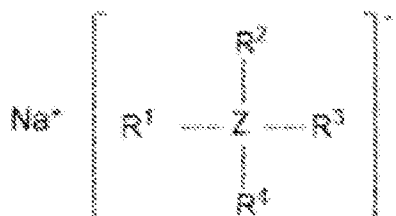
En comparación, los electrolitos orgánicos conocidos en el estado de la técnica tales como, por ejemplo, LP30 (LiPF_6 1 M / EC-DMC (1:1 en peso)), tienen una conductividad de solo aproximadamente 10 mS/cm.

REIVINDICACIONES

1. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable que contiene un metal activo, como mínimo un electrodo positivo (4, 23, 44), como mínimo un electrodo negativo (5, 22, 45), una carcasa (1, 28, 102) y un electrolito,

donde el metal activo es sodio,

5 y donde el electrolito se basa en SO_2 y contiene como mínimo una primera sal conductora que tiene la fórmula (I),



Fórmula (I)

donde

10 - los sustituyentes R^1 , R^2 y R^3 están seleccionados, de manera independiente entre sí, del grupo consistente en un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo y un grupo químico $-\text{OR}^5$; el sustituyente R^4 está seleccionado del grupo consistente en un grupo hidroxilo y un grupo químico $-\text{OR}^5$;

- el sustituyente R^5 está seleccionado del grupo consistente en alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, alquino $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ y heteroarilo $\text{C}_5\text{-C}_{14}$, donde los grupos alifáticos, cíclicos, aromáticos y heteroaromáticos pueden estar sin sustituir o sustituidos;

- Z es aluminio o boro;

15 - al menos dos de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden formar juntos un ligando de quelato que está coordinado a Z; y

20 - los grupos alifáticos, cíclicos, aromáticos y heteroaromáticos del sustituyente R^5 pueden sustituirse adicionalmente con uno o varios átomos de halógeno, en particular flúor, o un grupo químico que está seleccionado del grupo consistente en alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_4$, alquino $\text{C}_2\text{-C}_4$, fenilo, bencilo, y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_4$, alquino $\text{C}_2\text{-C}_4$, fenilo y bencilo total o parcialmente halogenados, en particular total o parcialmente fluorados.

2. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según la reivindicación 1, donde el metal activo sodio está almacenado en el electrodo negativo como:

- sodio metálico; y/o

25 - en al menos un material almacenador de sodio, que está seleccionado del grupo consistente en materiales de inserción, materiales de adsorción, materiales formadores de aleación y materiales de conversión.

3. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según la reivindicación 2, en la cual el material almacenador de sodio es un material de inserción que contiene carbono, que está seleccionado del grupo consistente en carbono duro (en inglés, "hard carbon"), carbono blando (en inglés, "soft carbon"), grafeno y carbonos dopados con heteroátomo.

30 4. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según la reivindicación 2, en la cual el material almacenador de sodio es un material de inserción exento de carbono, preferiblemente un titanato de sodio, en particular $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ o $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

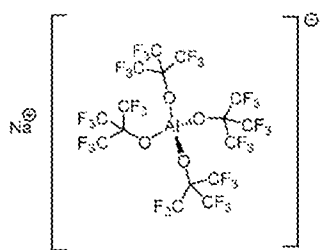
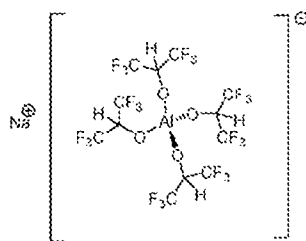
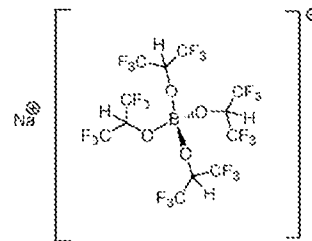
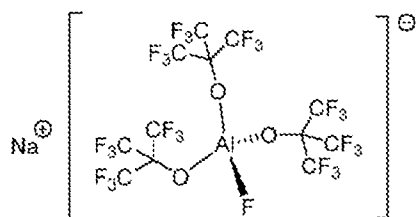
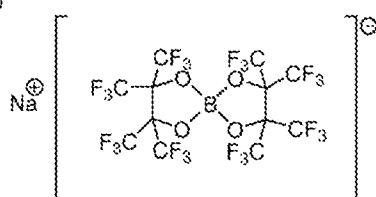
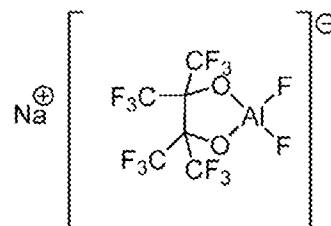
5. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según la reivindicación 2, en la cual el material de almacenamiento de sodio es un material formador de aleación de sodio que está seleccionado del grupo consistente en:

- metales y aleaciones metálicas almacenadores de sodio, preferiblemente Sn, Sb, o

35 - sulfuros y óxidos de los metales y aleaciones metálicas almacenadoras de sodio, preferiblemente SnS_x , SbS_x , vidrios de óxido de Sn, Sb.

40 6. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según la reivindicación 2, en la cual el material almacenador de sodio es un material de conversión que está seleccionado del grupo consistente en sulfuros, óxidos, seleniuros y fluoruros de los metales Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn, preferiblemente sulfuros de hierro (FeS_x), seleniuros de hierro (FeSe_x), fluoruros de hierro (FeF_x), óxidos de hierro (FeO_x), óxidos de cobalto (CoO_x), óxidos de níquel (NiO_x) y óxidos de cobre (CuO_x).

7. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según la reivindicación 2, en la cual el electrodo negativo (5, 22, 45) presenta como mínimo un material de ánodo formador de aleación de sodio en combinación con, como mínimo, un material de inserción que contiene carbono.
8. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según una de las reivindicaciones precedentes,
- 5 en la cual el electrodo positivo (4, 23, 44) contiene en calidad de material activo como mínimo un compuesto que tiene preferiblemente la composición $\text{Na}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$, en donde
- M' es al menos un metal que está seleccionado del grupo consistente en los elementos Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn;
 - M'' es al menos un elemento que está seleccionado del grupo consistente en los elementos de los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16 del sistema periódico de los elementos;
 - x e y son, de manera independiente entre sí, números mayores que 0;
 - z es un número mayor que o igual a 0; y
 - a es un número mayor que 0.
- 10 9. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según una de las reivindicaciones precedentes,
- 15 en la cual el electrodo positivo (4, 23, 44) se puede cargar al menos hasta un potencial superior de 3,6 voltios, más preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 3,8 voltios, más preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 4,0 voltios, más preferiblemente al menos hasta un potencial superior de 4,2 voltios y de manera particularmente preferible al menos hasta un potencial superior de 4,4 voltios, en la celda de batería recargable.
10. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según una de las reivindicaciones precedentes,
- 20 en la cual los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^4 de la primera sal conductora presentan, de manera independiente entre sí, la estructura del grupo químico $-\text{OR}^5$, donde R^5 está seleccionado del grupo consistente en alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ y heteroarilo $\text{C}_5\text{-C}_{14}$, donde los grupos alifáticos, cíclicos, aromáticos y heteroaromáticos pueden estar sin sustituir o sustituidos.
11. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según una de las reivindicaciones precedentes,
- 25 en la cual el sustituyente R^5 está seleccionado del grupo consistente en
- alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, preferiblemente alquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$, de manera particularmente preferible 2-propilo, metilo y etilo;
 - alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_6$, preferiblemente alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_4$, de manera particularmente preferible etenilo y propenilo;
 - alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_6$, preferiblemente alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_4$;
 - cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$;
 - fenilo; y
 - heteroarilo $\text{C}_5\text{-C}_7$;
 - donde los grupos alifáticos, cíclicos, aromáticos y heteroaromáticos pueden estar sin sustituir o sustituidos.
12. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según una de las reivindicaciones 10 a 11,
- en la cual el sustituyente R^5 está sustituido como mínimo con un grupo CF_3 o un grupo OSO_2CF_3 .
- 35 13. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según una de las reivindicaciones precedentes,
- en la cual donde el ligando de quelato es bidentado, en particular de acuerdo con la fórmula $\text{O-R}^5\text{-O}$, o multidentado.
14. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según una de las reivindicaciones precedentes,
- en la cual la primera sal conductora está seleccionada del grupo consistente en

Na[Al(OC(CF₃)₃)₄]Na[Al(OCH(CF₃)₂)₄]Na[B(OCH(CF₃)₂)₄]NaAlF(OC(CF₃)₃)₃NaB[O₂C₂(CF₃)₄]₂NaAlF₂(O₂C₂(CF₃)₄)

15. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según una de las reivindicaciones precedentes,

en la cual el electrolito presenta la composición

de 5 a 99,4 % en peso de dióxido de azufre,

5 de 0,6 a 95 % en peso de la primera sal conductora,

de 0 a 25 % en peso de la segunda sal conductora y

de 0 a 10 % en peso de un aditivo,

referida en el peso total de la composición de electrolito.

16. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según una de las reivindicaciones precedentes,

10 en la cual la concentración de cantidad de materia de la primera sal conductora está en el intervalo de 0,01 mol/l a 10 mol/l, preferiblemente de 0,05 mol/l a 10 mol/l, más preferiblemente de 0,1 mol/l a 6 mol/l y de manera particularmente preferible de 0,2 mol/l a 3,5 mol/l, referida al volumen total del electrolito.

17. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según una de las reivindicaciones precedentes,

15 en la cual el electrolito contiene al menos 0,1 moles de SO₂, preferiblemente al menos 1 mol de SO₂, más preferiblemente al menos 5 moles de SO₂, más preferiblemente al menos 10 moles de SO₂ y de manera particularmente preferible al menos 20 moles de SO₂ por cada mol de sal conductora.

18. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según una de las reivindicaciones precedentes,

20 en la cual la totalidad de disolventes orgánicos en el electrolito es 50 % en peso como máximo, preferiblemente 40 % en peso como máximo, más preferiblemente 30 % en peso como máximo, más preferiblemente 20 % en peso como máximo, más preferiblemente 15 % en peso como máximo, más preferiblemente 10 % en peso como máximo, más preferiblemente 5 % en peso como máximo, más preferiblemente 1 % en peso como máximo, y de manera particularmente preferible el electrolito está exento de disolventes orgánicos.

19. Celda (2, 20, 40, 101) de batería recargable según una de las reivindicaciones precedentes,

en la cual el elemento de derivación del electrodo negativo (5, 22, 45) está conformado de níquel, cobre o aluminio.

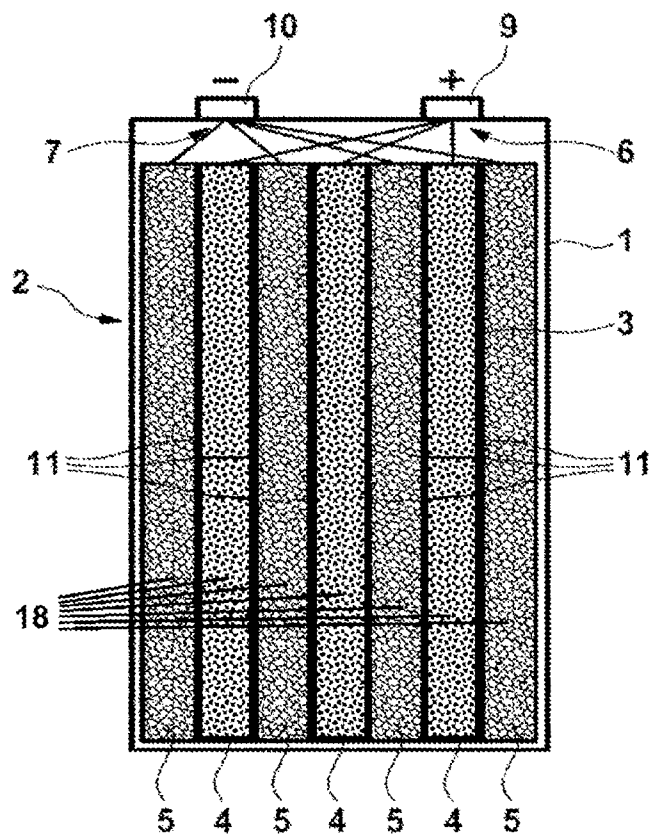


FIG. 1

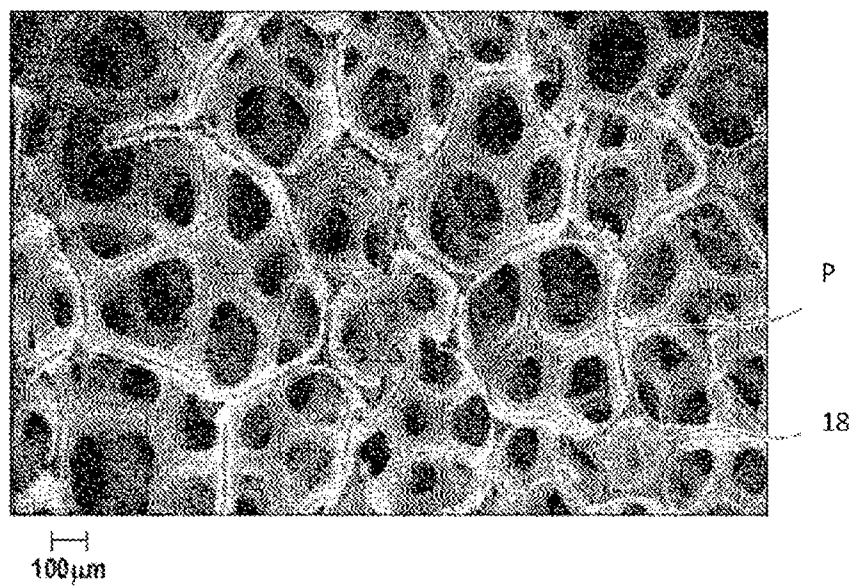


FIG. 2

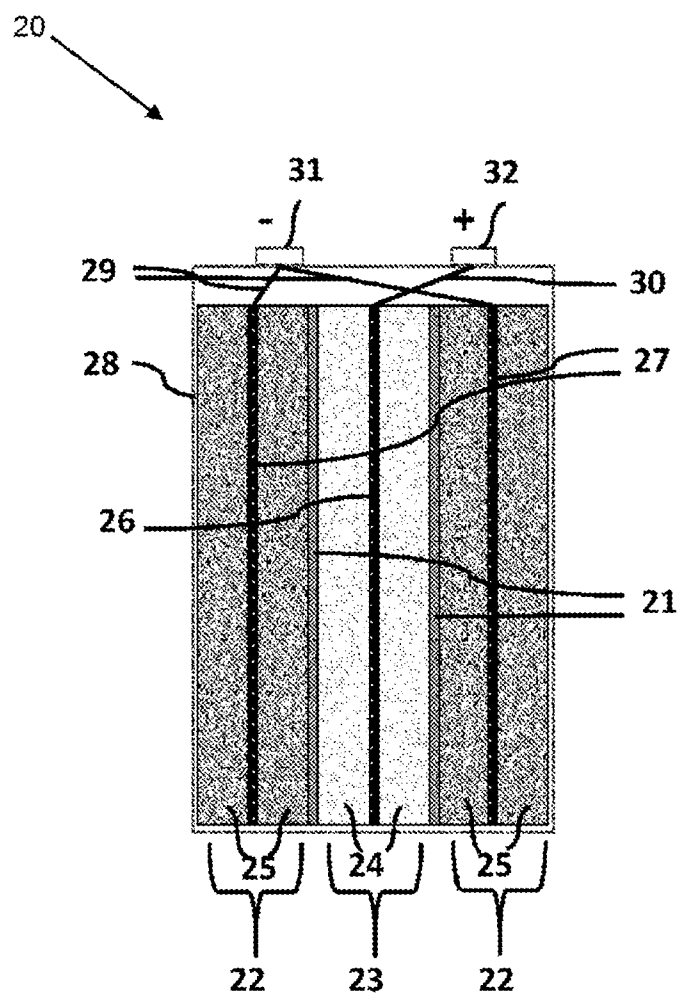


FIG. 3

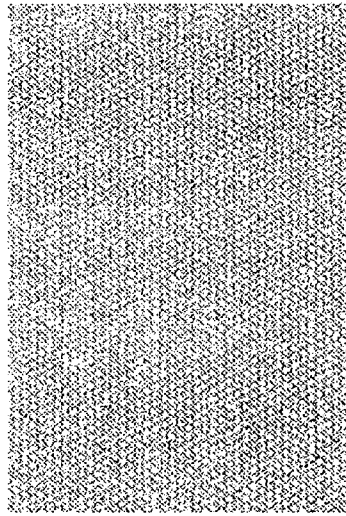


FIG. 4

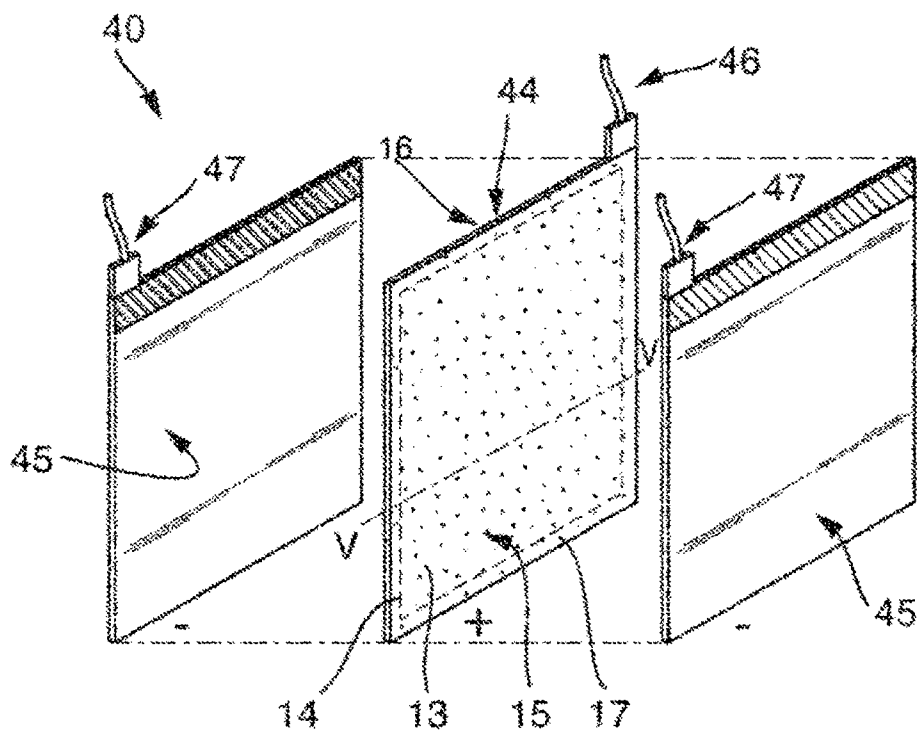


FIG. 5

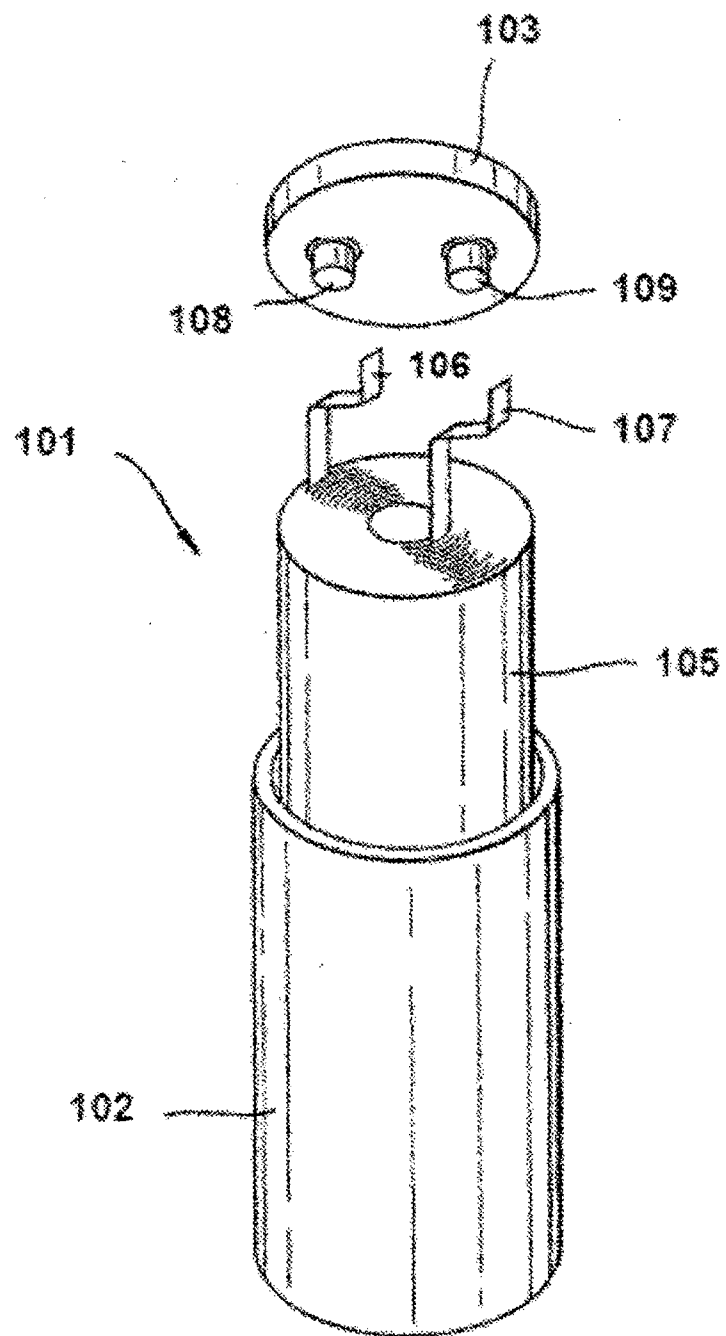


FIG. 6

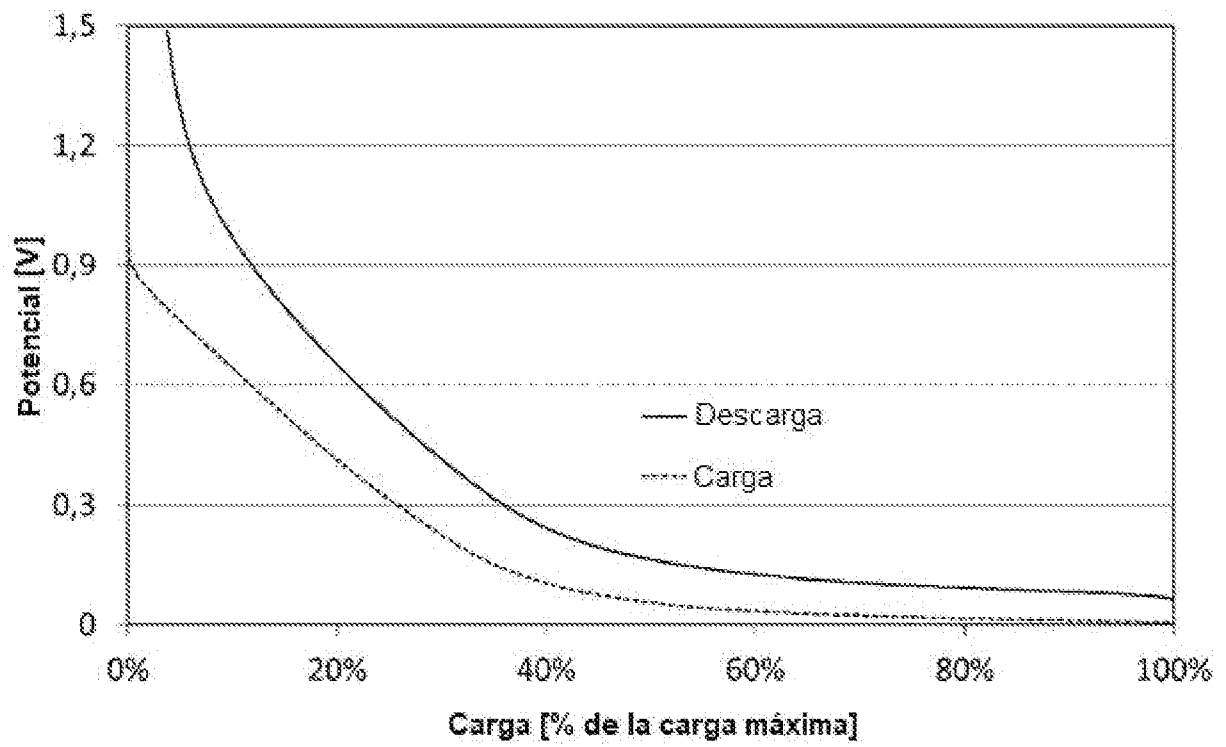


FIG. 7

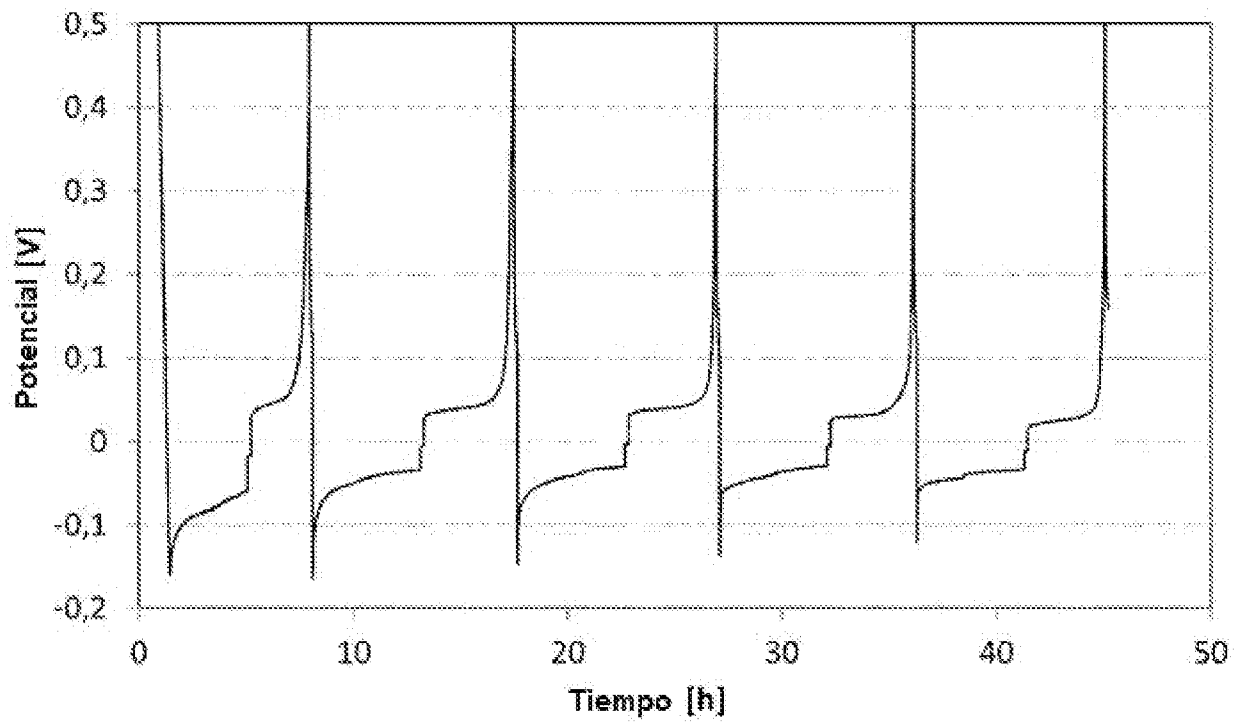


FIG. 8

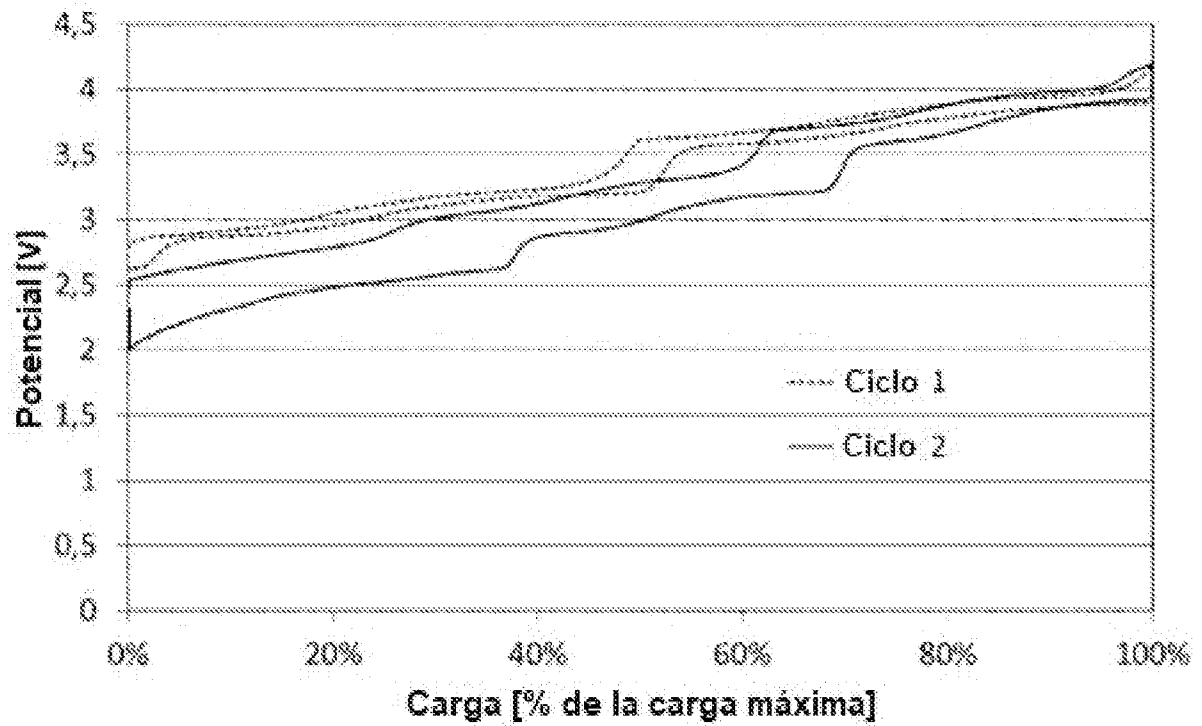


FIG. 9

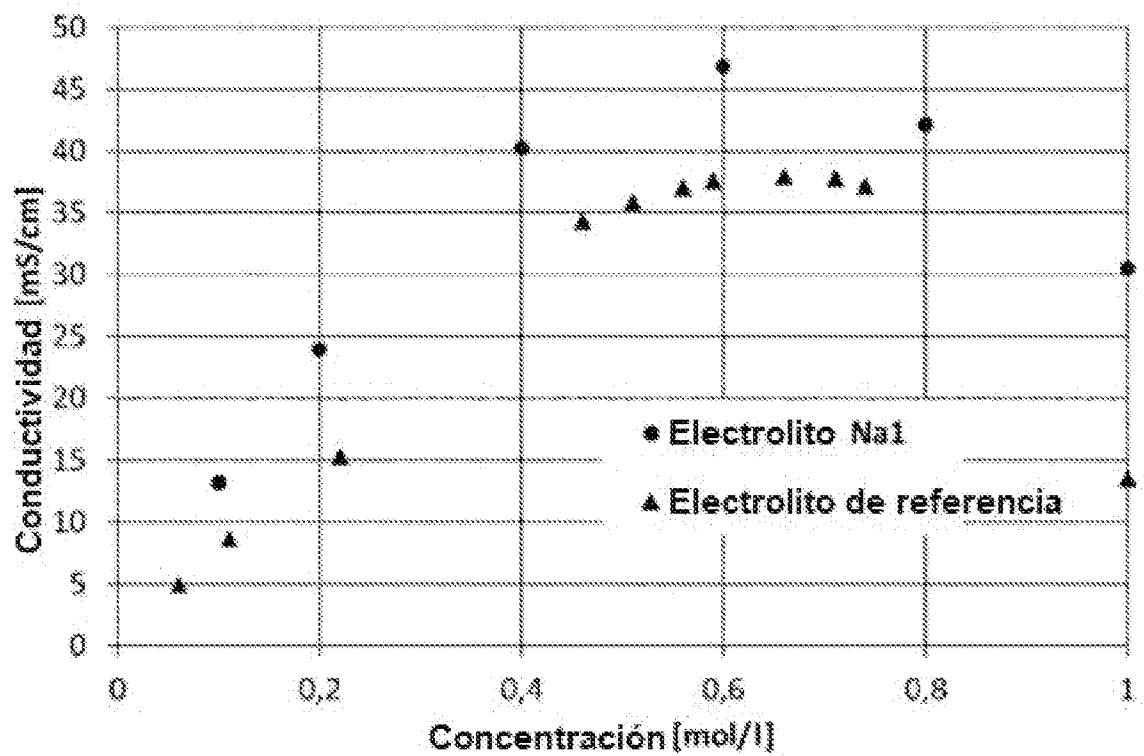


FIG. 10