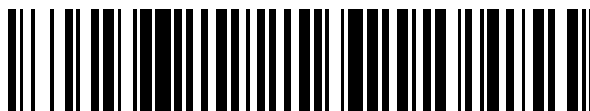


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 576**

51 Int. Cl.:

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 2/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2015** **PCT/GB2015/051501**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015** **WO15181527**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2015** **E 15725857 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018** **EP 3149792**

54 Título: **Celda de litio-azufre**

30 Prioridad:

30.05.2014 EP 14170598

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.02.2019

73 Titular/es:

OXIS ENERGY LIMITED (50.0%)
Culham Innovation Centre D5 Culham Science
Centre Abingdon
Oxfordshire OX14 3DB, GB y
ARKEMA FRANCE (50.0%)

72 Inventor/es:

DESILANI, SEBASTIAN;
COOKE, ASHLEY y
SCHMIDT, GREGORY

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 700 576 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 litio-azufre

5 La presente invención se refiere a una celda de litio-azufre.

Antecedentes de la invención

10 Una celda típica de litio-azufre comprende un ánodo (electrodo negativo) formado de metal litio o una aleación metálica de litio, y un cátodo (electrodo positivo) formado de azufre elemental u otro material electroactivo de azufre. El azufre u otro material electroactivo que contiene azufre puede mezclarse con un material conductor eléctricamente, tal como carbono, para mejorar su conductividad eléctrica. Típicamente, el carbono y el azufre son pulverizados y posteriormente mezclados con un solvente y un aglutinante para formar una suspensión. La suspensión se aplica al colector de corriente y posteriormente se seca para eliminar el solvente. La estructura resultante se calandra para formar una estructura compuesta, la cual se corta en la forma deseada para formar un cátodo. Un separador se coloca sobre el cátodo y un ánodo de litio se coloca en el separador. El electrolito se introduce en la celda para humectar el cátodo y el separador. El electrolito incluye típicamente una sal de electrolito disuelta en un solvente.

20 Las celdas de litio-azufre son celdas secundarias, y pueden recargarse mediante la aplicación de una corriente externa a la celda. Las celdas recargables de este tipo tienen una gama amplia de aplicaciones potenciales. Consideraciones importantes cuando se desarrollan celdas secundarias de litio-azufre incluyen la energía gravimétrica, el ciclo de vida y la facilidad de ensamblaje de la celda.

25 Cuando se descarga una celda de litio-azufre, el azufre en el cátodo se reduce en dos etapas. En la primera etapa, el material electroactivo de azufre (por ejemplo, azufre elemental) se reduce a especies de polisulfuro, S_n^{2-} ($n \geq 2$). Estas especies son solubles generalmente en el electrolito. En la segunda etapa de la descarga, las especies de polisulfuro se reducen a sulfuro de litio, Li_2S , el cual es insoluble. Cuando la celda se carga, el mecanismo de dos etapas se produce al revés, donde el sulfuro de litio se oxida hasta polisulfuro de litio, y posteriormente hasta litio y azufre.

30 Así como también debe ser un solvente adecuado para la sal de electrolito, un solvente para su uso en celdas de litio-azufre no debe reaccionar con el ánodo de metal de litio y actuar como un buen solvente para las especies de polisulfuro formadas tras la descarga. Como tales, los requerimientos de solvente de las celdas de litio-azufre son más complejos significativamente que los de una celda de iones de litio debido a la multidimensionalidad introducida al menos en parte por las especies intermedias formadas durante la carga y descarga de una celda de litio-azufre. Muchos solventes, tales como los carbonatos, que se emplean típicamente en las celdas de iones de litio, no son adecuados para su uso en las celdas de litio-azufre porque reaccionan con los polisulfuros formados tras la descarga, particularmente a cargas altas de azufre. Por lo tanto, el rendimiento de un solvente de electrolito en una celda de litio-azufre no puede predecirse a partir de su rendimiento como solvente de electrolito en una celda de ion litio. Una batería de litio-azufre conocida de la técnica anterior se describe en el documento GB 2 430 542 A.

40 Descripción detallada

45 Antes de que se describan ejemplos particulares de la presente invención, debe entenderse que la presente descripción no se limita a la celda, el método o el material particular descrito en la presente descripción. Además, debe entenderse que la terminología usada en la presente descripción se usa para describir ejemplos particulares solamente, y no pretende ser limitante, dado que el alcance de la protección se definirá mediante las reivindicaciones y los equivalentes de esta.

50 Al describir y reivindicar la celda y el método de la presente invención, se usará la terminología siguiente: las formas singulares "un", "una" y "la" incluyen formas plurales a menos que el contexto lo indique claramente de cualquier otra manera. De esta manera, por ejemplo, la referencia a "un ánodo" incluye la referencia a uno o más de dichos elementos.

La presente invención se define mediante la materia de la reivindicación 1 anexa. Las modalidades preferidas se definen mediante las reivindicaciones dependientes. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una celda de litio-azufre que comprende:

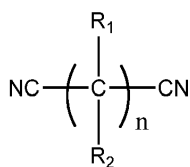
55 un ánodo que comprende metal litio o aleación de metal litio;
un cátodo que comprende una mezcla de material electroactivo de azufre y material electroconductor sólido; y
un electrolito líquido que comprende al menos una sal de litio, polisulfuros de litio y un solvente que comprende un dinitrilo, en donde los polisulfuros de litio se disuelven en el dinitrilo.

60 En modalidades de la presente invención, se ha encontrado que, mediante el uso de un dinitrilo como un solvente de electrolito, puede aumentarse la energía gravimétrica de la celda de litio-azufre. Además, se ha encontrado que los electrolitos formados mediante el uso de dinitrilos como solventes también pueden tener características de viscosidad favorables. En consecuencia, dichos electrolitos pueden aplicarse al cátodo de una manera conveniente y eficiente, lo que facilita un ensamblaje de celda eficiente y conveniente. En modalidades de la presente invención, se ha encontrado,

además, que el ciclo de vida de una celda de litio-azufre también puede mejorarse mediante el uso de un dinitrilo como solvente en la celda de litio-azufre.

En modalidades de la presente invención, se ha encontrado, además, que el rendimiento a temperatura baja de la celda de litio-azufre puede mejorarse mediante el uso de un dinitrilo como solvente. Por ejemplo, en determinadas modalidades, el electrolito puede permanecer en forma líquida a temperaturas más abajo de 0 grados C, por ejemplo, más abajo de -10 grados C (por ejemplo, hasta -30 grados C).

El dinitrilo puede tener la fórmula (I):



(I)

en donde:

n es un entero de 2 a 10, y

en cada enlace $-\text{CR}_1\text{R}_2-$, R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente de H, -OH, amina, amida, éter y un grupo alquilo de C_1 a C_6 .

Para evitar dudas, cada enlace $-\text{CR}_1\text{R}_2-$ puede ser igual o diferente. En una modalidad, uno de los enlaces $-\text{CR}_1\text{R}_2-$ es diferente del resto de los enlaces $-\text{CR}_1\text{R}_2-$ en el dinitrilo. El enlace $-\text{CR}_1\text{R}_2-$ que es diferente de los enlaces restantes $-\text{CR}_1\text{R}_2-$ puede presentarse adyacente a un grupo CN.

Donde R_1 y/o R_2 es una amina, la amina puede tener la fórmula $-\text{NR}_a\text{R}_b$, donde cada de R_a y R_b es independientemente H o un grupo hidrocarbilo. Los grupos hidrocarbilo adecuados incluyen grupos alquilo, por ejemplo, alquilo de C_1 a C_4 (por ejemplo, metilo, etilo, propilo o butilo). Por ejemplo, $-\text{NR}_a\text{R}_b$ puede ser $-\text{NH}_2$ o $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. La amina puede ser un grupo amina primaria, secundaria o terciaria.

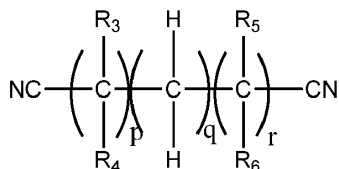
Donde R_1 y/o R_2 es una amida, la amida puede ser $-\text{NR}_a\text{C}(\text{O})\text{R}_b$, donde cada uno de R_a y R_b es independientemente H o un grupo hidrocarbilo. Los grupos hidrocarbilo adecuados incluyen grupos alquilo, por ejemplo, alquilo de C_1 a C_4 (por ejemplo, metilo, etilo, propilo o butilo). Por ejemplo, $-\text{NR}_a\text{C}(\text{O})\text{R}_b$ puede ser $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$.

Donde R_1 y/o R_2 es un grupo éter, el éter puede tener la fórmula $-\text{OR}_c$, donde R_c es un grupo hidrocarbilo. Los grupos hidrocarbilo adecuados incluyen grupos alquilo, por ejemplo, alquilo de C_1 a C_4 (por ejemplo, metilo, etilo, propilo o butilo). Por ejemplo, el grupo $-\text{OR}_c$ puede ser $-\text{OCH}_3$.

Donde R_1 y/o R_2 es un grupo alquilo, el grupo alquilo puede ser un grupo alquilo de C_1 a C_6 , por ejemplo, metilo, etilo, propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo y t-butilo, pentilo o hexilo.

En una modalidad, el dinitrilo de fórmula (I) incluye al menos 2, por ejemplo, 2 a 4 enlaces $-\text{CR}_1\text{R}_2-$ que son de la fórmula $-\text{CH}_2-$. Opcionalmente, el dinitrilo de fórmula (I) puede incluir, además, uno o dos enlaces $-\text{CR}_1\text{R}_2-$ de la fórmula $-\text{CHR}_2$. El enlace $-\text{CHR}_2-$ puede estar adyacente a un grupo -CN.

En una modalidad, el dinitrilo tiene la fórmula (II):



(II)

en donde:

p es 0 o 1,

q es un entero de 1 a 9,

r es 0 o 1, y

R_3 , R_4 , R_5 y R_6 se seleccionan cada uno independientemente de H y un grupo alquilo de C_1 a C_6 (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo y t-butilo, pentilo o hexilo, preferentemente, metilo).

Preferentemente, al menos uno de R_3 y R_4 es H, y al menos uno de R_5 y R_6 es H. Preferentemente, al menos uno de R_3 , R_4 , R_5 y R_6 es un grupo alquilo de C_1 a C_6 . En una modalidad, R_3 es H; R_5 es H; y al menos uno de R_4 y R_6 es un grupo alquilo de C_1 a C_6 . Por ejemplo, en una modalidad, R_3 es H; R_5 es H; R_4 es H y R_6 es un grupo alquilo de C_1 a C_6 .

En una modalidad, p es 0 y r es 1. En una modalidad, q es 2. Por ejemplo, p puede ser 0, r puede ser 1 y q puede ser 2.

Ejemplos de dinitrilos adecuados incluyen 2-metilglutaronitrilo, succinonitrilo y adiponitrilo.

Como se describió anteriormente, el electrolito comprende además una sal de litio. Las sales de litio adecuadas incluyen al menos una de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), hexafluoroarsenato de litio (LiAsF_6), perclorato de litio (LiClO_4), trifluorometanosulfonimida de litio ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), boro fluoruro de litio (LiBF_4), trifluorometanosulfonato de litio ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$),

y bis(oxalato)borato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$). Preferentemente, la sal de litio es trifluorometanosulfonimida de litio ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$).

La concentración de sal de litio en el electrolito es preferentemente de 0,1 a 5 M, con mayor preferencia de 0,2 a 3 M, por ejemplo, de 0,4 a 2 M (por ejemplo, de 0,5 a 1 M).

Como se discutió anteriormente, la celda de litio-azufre de la presente invención incluye un ánodo, un cátodo, un electrolito y, opcionalmente, un separador poroso. Este último puede colocarse entre el ánodo y el cátodo. El ánodo puede formarse de metal litio o una aleación de metal litio. Preferentemente el ánodo es un electrodo de lámina de metal, tal como un electrodo de lámina de litio. La lámina de aluminio se forma de metal litio o una aleación de metal litio.

El cátodo de la celda incluye una mezcla de material electroactivo de azufre y material electroconductor. Esta mezcla forma una capa electroactiva, la cual puede colocarse en contacto con el colector de corriente.

El material electroactivo de azufre puede comprender azufre elemental, compuestos orgánicos a base de azufre, compuestos inorgánicos a base de azufre y polímeros que contienen azufre. Preferentemente se usa azufre elemental.

El material electroconductor sólido puede ser cualquier material conductor adecuado. Preferentemente, este material electroconductor sólido puede formarse de carbono. Los ejemplos incluyen negro de carbono, fibra de carbono, grafeno y nanotubos de carbono. Otros materiales adecuados incluyen metal (por ejemplo, escamas, limaduras y polvos) y polímeros conductores. Preferentemente se emplea negro de carbono.

La mezcla de material electroactivo de azufre y material electroconductor puede aplicarse al colector de corriente en forma de una suspensión en un solvente (por ejemplo, agua o un solvente orgánico). El solvente puede eliminarse posteriormente y la estructura resultante se calandra para formar una estructura compuesta, que puede cortarse en la forma deseada para formar un cátodo. Un separador puede colocarse sobre el cátodo y un ánodo de litio se coloca sobre el separador. El electrolito puede introducirse después en la celda ensamblada para humectar el cátodo y el separador.

Alternativamente, después de la formación del cátodo, el electrolito puede recubrirse sobre el cátodo. El separador puede colocarse después sobre el cátodo recubierto y el ánodo se coloca sobre el separador.

Como se mencionó anteriormente, los electrolitos formados mediante el uso de dinitrilos como solventes pueden tener, además, características de viscosidad favorables. En consecuencia, dichos electrolitos pueden aplicarse al cátodo de una manera conveniente y eficiente, lo que facilita un ensamblaje de celda eficiente y conveniente. En una modalidad preferida de la invención, el electrolito se incorpora en el ensamble de la celda mediante el recubrimiento del electrolito sobre el cátodo, la colocación del separador sobre el cátodo recubierto y la colocación del ánodo sobre el separador. El recubrimiento puede llevarse a cabo de cualquier manera adecuada, por ejemplo, mediante atomización, extrusión, llenado al vacío, vertimiento y/o extensión del electrolito sobre el material activo de azufre. Después que el electrolito se incorpora al ensamble de la celda, la celda puede sellarse, por ejemplo, en un envase. El envase puede ser hermético al agua y/o hermético al aire. Los envases adecuados incluyen las bolsas.

Cuando se emplea un separador, el separador puede comprender cualquier sustrato poroso adecuado que permita a los iones moverse entre los electrodos de la celda. El separador debe colocarse entre los electrodos para evitar el contacto directo entre los electrodos. La porosidad del sustrato debe ser de al menos 30 %, preferentemente al menos de 50 %, por ejemplo, por encima de 60 %. Preferentemente, la porosidad del separador es de 40-60 %, con mayor preferencia, 45-55 %, por ejemplo, 50 %. Los separadores adecuados incluyen una malla formada de un material polimérico. Los polímeros adecuados incluyen polipropileno, nailon y polietileno. Se prefiere particularmente polipropileno no tejido. Es posible emplear un separador multicapas.

Preferentemente, el separador se selecciona entre polipropileno y polietileno no tejido.

Preferentemente, la permeabilidad del separador es menor que 300 Gurley, con mayor preferencia menor que 250 Gurley, por ejemplo, 200 Gurley.

La celda de litio-azufre de la presente invención es una celda secundaria. Cuando se descarga la celda de litio-azufre, el azufre en el cátodo se reduce en dos etapas. En la primera etapa, el material electroactivo de azufre (por ejemplo, azufre

elemental) se reduce a especies de polisulfuro, S_n^{2-} ($n \geq 2$). Estas especies son solubles generalmente en el electrolito. En la segunda etapa de la descarga, las especies de polisulfuro se reducen a sulfuro de litio, Li_2S , el cual, típicamente, se deposita sobre la superficie del ánodo.

- 5 Cuando la celda se carga, el mecanismo de dos etapas se produce al revés, donde el sulfuro de litio se oxida hasta polisulfuro de litio, y posteriormente hasta litio y azufre. El electrolito de la celda, por lo tanto, puede incluir especies de polisulfuro disueltas en el dinitrilo.

Ejemplo 1

- 10 Todos los electrolitos se prepararon mediante la disolución de la sal de bis(trifluorometilsulfonyl)imida de litio (LiTFSI) en los solventes que se enumeran en la tabla más abajo a una concentración de 0,5 M. Los electrolitos se agitaron después a 30 °C durante 1 hora o hasta que se disolvieron completamente.

- 15 Los electrolitos se incorporaron después a las celdas ensambladas en condiciones de sala seca (punto de rocío < -50 °C). El material del cátodo se compuso de azufre, negro de carbono y aglutinante de óxido de polietileno (PEO, por sus siglas en inglés) en una relación de 70:10:20 (p/p), respectivamente. El material del cátodo se fundió en una lámina de aluminio recubierta de carbono con una capacidad superficial típica de 1,9-2,0 mAh/cm². Las celdas se ensamblaron al humedecer el cátodo con el electrolito (3,5 µl/mAh/cm²), que se apiló a su vez con un separador de polipropileno (Celgard 3501) y un ánodo de lámina de litio de 100 µm de espesor.

- 20 Los rendimientos de carga y descarga de las celdas se evaluaron en modo galvanostático mediante el uso de un ciclador multicanal Maccor con un intervalo de voltaje de 1,5-2,45 V a 30 °C. Las celdas se descargaron y se cargaron a densidades de corriente de 0,2 C y 0,1 C, respectivamente.

- 25 La tabla más abajo muestra la densidad de energía gravimétrica alcanzada con cada celda. Esto se comparó con una celda de referencia formada mediante el uso de sal de bis(trifluorometilsulfonyl)imida de litio (LiTFSI) 0,5 M en sulfolano. Como puede verse a partir de la tabla, las celdas formadas mediante el uso de dinitrilos como solventes de electrolitos mostraron densidades de energía gravimétrica mejoradas significativamente en comparación con la celda de referencia y las celdas formadas mediante el uso de mononitrilos como solventes de electrolitos.

35

40

45

50

55

60

65

Composición de la celda	LiTFSI 0,5 M en sulfolano	LiTFSI 0,5 M en 2-MGN	LiTFSI 0,5 M en 3-MPN	LiTFSI 0,5 M en adiponitrilo	LiTFSI 0,5 M en 3-(dimetil)aminopropionitrilo	LiTFSI 0,5 M en benzonitrilo	LiTFSI 0,5 M en glutaronitrilo
Densidad de Energía Gravimétrica, Wh/kg	173,40	192,16	177,72	199,73	151,10	95,96	190,61
% del estándar (Densidad de Energía Gravimétrica)	100,00 %	110,82 %	102,49 %	115,18 %	87,14 %	55,34 %	109,93 %
MPN = 3-metoxipropionitrilo MGN = 2-metilglutaronitrilo							

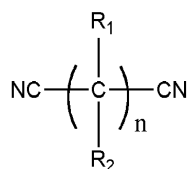
Ejemplo 2

5 Una celda de litio-azufre formada mediante el uso de LiTDI de litio (4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazolio) en 2-metilglutaronitrilo como un electrolito se sometió a ciclos a temperaturas que oscilaron de -10 a 30 grados C. Las curvas de carga-descarga a las diversas temperaturas se muestran en la Figura 1. Se formó una celda comparativa mediante el uso de sulfolano como un solvente de electrolito. Las curvas de carga-descarga comparativas se muestran en la Figura 2. Como puede verse a partir de las figuras, la celda formada mediante el uso de 2-MGN como un solvente de electrolito tiene un rendimiento superior a temperaturas bajas.

Reivindicaciones

1. Una celda de litio-azufre que comprende
un ánodo que comprende metal litio o aleación de metal litio;
un cátodo que comprende una mezcla de material electroactivo de azufre y material electroconductor sólido; y
un electrolito líquido que comprende al menos una sal de litio, polisulfuros de litio y un solvente que comprende un dinitrilo, en donde los polisulfuros de litio se disuelven en el dinitrilo.

2. Una celda como se reivindicó en la reivindicación 1, en donde el dinitrilo tiene la fórmula (I):



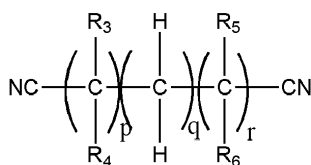
(I)

en donde:

n es un entero de 2 a 10, y

en cada enlace $-\text{CR}_1\text{R}_2-$, R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente de H, -OH, amina, amida, éter y un grupo alquilo de C_1 a C_6 .

3. Una celda como se reivindicó en la reivindicación 2, en donde el dinitrilo tiene la fórmula (II):



(II)

en donde:

p es 0 o 1,

q es un entero de 1 a 9,

r es 0 o 1, y

R_3 , R_4 , R_5 y R_6 se seleccionan cada uno independientemente de H y un grupo alquilo de C_1 a C_6 .

4. Una celda como se reivindicó en la reivindicación 3, en donde al menos uno de R_3 y R_4 es H, y al menos uno de R_5 y R_6 es H.
5. Una celda como se reivindicó en la reivindicación 3 o 4, en donde al menos uno de R_3 , R_4 , R_5 y R_6 es un grupo alquilo de C_1 a C_6 .
6. Una celda como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en donde p es 0 y r es 1.
7. Una celda como se reivindicó en la reivindicación 6, en donde q es 2.
8. Una celda como se reivindicó en la reivindicación 6 o 7, en donde al menos uno de R_5 y R_6 es H y el otro es un alquilo de C_1 a C_6 .
9. Una celda como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en donde el grupo alquilo de C_1 a C_6 es metilo.
10. Una celda como se reivindicó en la reivindicación 1, en donde el dinitrilo se selecciona de al menos uno de 2-metilglutaronitrilo, succinonitrilo y adiponitrilo.
11. Una celda como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material electroactivo de azufre comprende azufre elemental.
12. Una celda como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material electroconductor sólido comprende carbono.

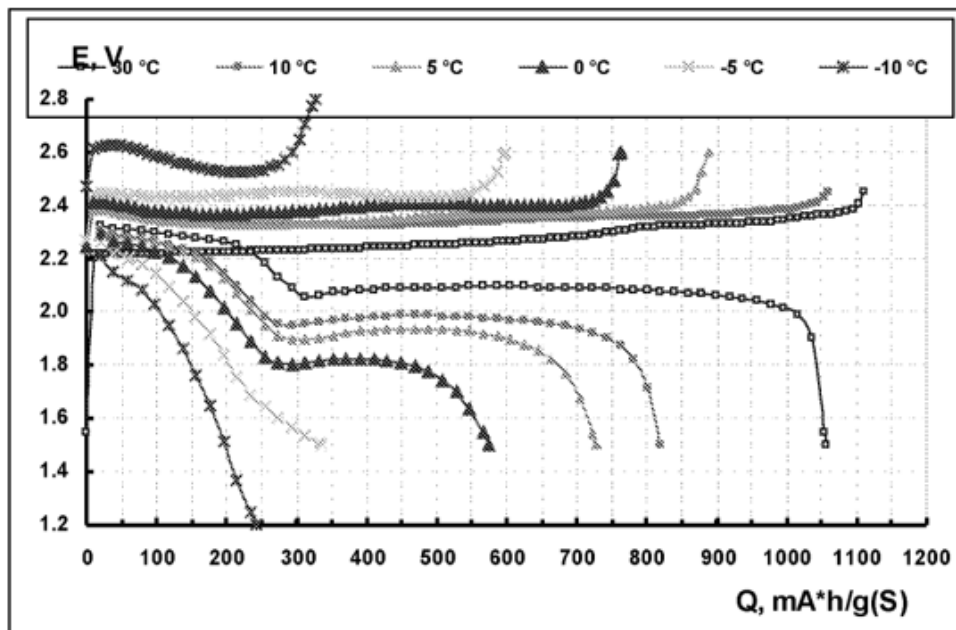


Figura 1

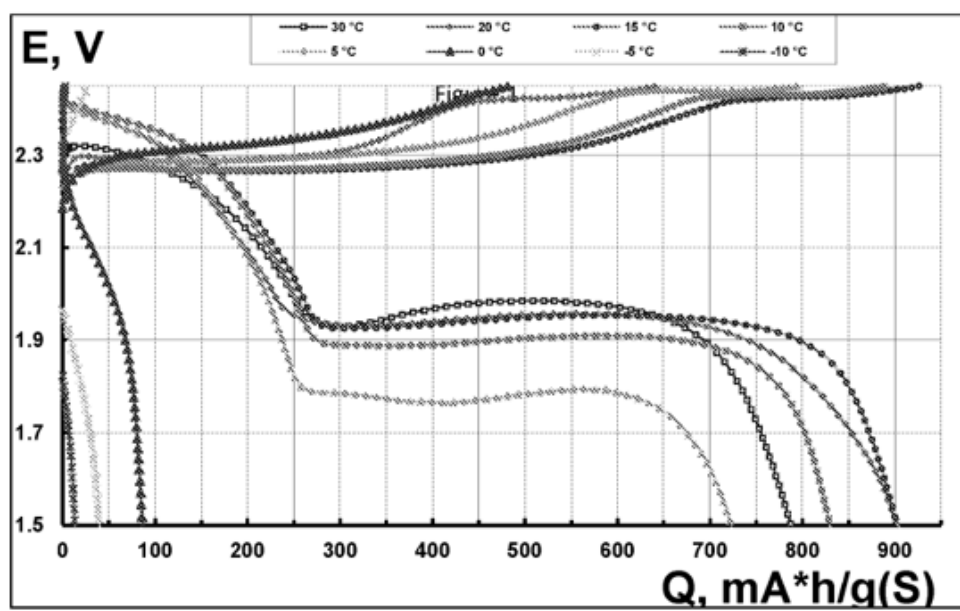


Figura 2