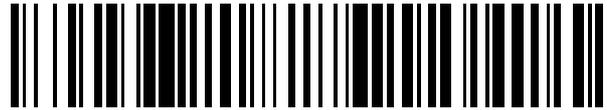


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 106**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/04** (2006.01)  
**H01M 4/136** (2010.01)  
**H01M 4/38** (2006.01)  
**H01M 4/58** (2010.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)  
**H01M 10/052** (2010.01)  
**H01M 4/1397** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2015 PCT/GB2015/054103**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16102942**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2015 E 15816848 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3238291**

54 Título: **Un cátodo para una batería Li/S**

30 Prioridad:

**22.12.2014 GB 201422981**  
**18.09.2015 GB 201516603**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.02.2021**

73 Titular/es:

**OXIS ENERGY LIMITED (100.0%)**  
**E1 Culham Science Centre**  
**Abingdon, Oxfordshire OX14 3DB, GB**

72 Inventor/es:

**AINSWORTH, DAVID;**  
**ROWLANDS, STEPHEN E;**  
**KREIS, JUSTYNA KATARZYNA y**  
**URRUTIA MUÑOZ, LISSET AMPARO**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 804 106 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

Un cátodo para una batería Li/S

La presente invención se refiere a un cátodo para una batería de litio-azufre.

Antecedentes

5 Una celda de litio-azufre típica comprende un ánodo (electrodo negativo) formado de metal de litio o una aleación de metal de litio, y un cátodo (electrodo positivo) formado de azufre elemental u otro material de azufre electroactivo. El azufre u otro material electroactivo que contiene azufre se puede mezclar con un material eléctricamente conductor (por ejemplo, negro de carbón) para mejorar su conductividad eléctrica.

10 En un método conocido de fabricación de cátodos, el carbono y el azufre se muelen para formar una mezcla física, que se mezcla con solvente y aglutinante para formar una suspensión. La suspensión se aplica a un colector de corriente y luego se seca para eliminar el solvente. La estructura resultante se puede calandrar para formar un precursor de electrodo de material compuesto, que se corta en la forma deseada para formar un cátodo. Se coloca un separador sobre el cátodo y se coloca un ánodo de litio sobre el separador. Se introduce electrolito en la celda para humedecer el cátodo y el separador.

15 Cuando se descarga una celda de litio-azufre, se reduce el azufre en el cátodo. Como el azufre no es conductor, la reducción del azufre se limita normalmente a la superficie de las partículas de azufre que están en contacto con el material electroconductor o el colector de corriente. Se han realizado varios intentos para mejorar el contacto eléctrico entre las partículas de azufre no conductoras y el material electroconductor. Por ejemplo, la cantidad de material electroconductor (por ejemplo, negro de carbón) en el electrodo se puede aumentar para mejorar el contacto eléctrico  
20 entre el material electroconductor y las partículas de azufre. Con este enfoque, sin embargo, la energía específica de la celda de litio-azufre disminuye, a medida que aumenta el peso total de la celda. También se han hecho intentos para moler el azufre y el material electroconductor juntos para formar una mezcla de partículas finas para mejorar el área de contacto entre las partículas de material electroconductor y el azufre. Sin embargo, el molido excesivo puede ser perjudicial para la porosidad de la estructura general del electrodo.

25 Se han realizado intentos para utilizar nanotubos de carbono (CNT) como materiales electroconductores. Sin embargo, puede ser difícil dispersar CNT de manera efectiva en toda la estructura del electrodo, por ejemplo, debido a su tamaño, fragilidad y, en algunos casos, su estructura enredada. Sin una dispersión efectiva, la transferencia de carga entre el electrodo positivo y el electrolito es deficiente.

30 El documento US 2013/183548 A1 divulga una composición que comprende: aproximadamente 1 a 17.5 % en peso de aglutinante polimérico; y aproximadamente 50 a 99 % en peso de material compuesto de carbono-azufre, el material compuesto de carbono-azufre que comprende polvo de carbono caracterizado por tener un área superficial de aproximadamente 50 a 4.000 metros cuadrados por gramo y un volumen de poros de aproximadamente 0.5 a 6 centímetros cúbicos por gramo, en el que el polvo de carbono comprende carbono que tiene una estructura macromolecular ordenada en al menos dos dimensiones y caracterizada por tener láminas de carbono bidimensionales  
35 que se apilan en capas de carbono, y aproximadamente 5 a 95 % en peso de compuesto de azufre en el material compuesto de carbono-azufre.

40 El documento US 2012/119158 A1 divulga un método para producir un material conductor de azufre/carbono de material compuesto obtenido únicamente de un azufre inicial y un carbono inicial que incluye las siguientes etapas sucesivas entre 50% y 90% en peso de azufre inicial y entre 50 % y 10% en peso de carbono inicial que tiene una superficie específica menor o igual a 200 m<sup>2</sup>/g se colocan en un reactor a presión atmosférica, la suma de las proporciones respectivamente del azufre inicial y el carbono alcanza el 100%, el reactor se sella herméticamente a presión atmosférica, y se forma el material conductor de azufre/carbono de material compuesto, en forma de polvo, mediante tratamiento térmico al calentar dicho reactor a una temperatura de calentamiento comprendida entre 115 ° C y 400 ° C sin regulación externa de la presión dentro del reactor y mantener dicho reactor a dicha temperatura de  
45 calentamiento durante un tiempo predeterminado.

50 El documento WO 2011/147924 A1 divulga un material compuesto sólido para uso en el cátodo de una celda que produce corriente eléctrica de litio-azufre en el que el material compuesto sólido comprende del 1 al 75% en peso de grafito expandido, del 25 al 99% en peso de azufre, 0 a 50% en peso de uno o más agentes conductores adicionales distintos del grafito expandido, y 0 a 50% en peso de uno o más aglutinante, en base a la cantidad total del material compuesto sólido.

55 El documento WO 2012/131628 A1 divulga un material de carbono poroso en partículas que comprende una fase de carbono y al menos una fase de poro dispuesta en la fase de carbono, formando la fase de carbono de las partículas, con la fase de poro, esencialmente co-continua, dominios de fase irregular, la distancia entre dominios adyacentes de la fase de poro es esencialmente no más de 50 nm.

55 Descripción

Al describir y reivindicar el electrodo, la celda y el método de la presente invención, se utilizará la siguiente terminología: las formas singulares “un”, “una” y “el” incluyen formas plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a “un ánodo” incluye referencia a uno o más de dichos elementos.

5 En un aspecto, la presente invención proporciona un cátodo para una batería de litio-azufre, de acuerdo con las reivindicaciones 1, dicho cátodo comprende una mezcla de partículas depositada sobre un colector de corriente, dicha mezcla de partículas comprende una mezcla de (i) partículas de material compuesto formadas de un material compuesto que comprende material de azufre electroactivo unido por fusión a material de carbono electroconductor, y (ii) partículas de relleno de carbono conductor (por ejemplo negro de carbón), en las que las partículas de relleno de carbono conductor forman 1 a 15 % en peso del peso total de las partículas de material compuesto y partículas de relleno de carbono conductor, y en las que el material de carbono electroconductor se selecciona de nanotubos de carbono y grafeno, en los que las partículas de relleno de carbono conductor son partículas de negro de carbón, y en las que el material compuesto comprende 12 a 14 % en peso de material de carbono electroconductor en base al peso total del material compuesto.

15 El material de carbono electroconductor es nanopartículas a base de carbono seleccionadas de nanotubos de carbono y grafeno. Ejemplos de dichas nanopartículas incluyen nanofibras de carbono y nanografito. Preferiblemente, el material de carbono electroconductor comprende nanotubos de carbono. El material de carbono electroconductor en el material compuesto puede comprender adicionalmente negro de carbón, que se puede unir por fusión o integrar por fusión con el azufre electroactivo.

20 Se ha descubierto que, al unir por fusión o integrar por fusión el material de azufre electroactivo al material de carbono electroconductor, es posible formar un material compuesto por el cual el material de carbono electroconductor está en contacto íntimo con el material electroactivo. Por ejemplo, al unir por fusión o al integrar por fusión un material de carbono electroconductor (por ejemplo, nanotubos de carbono) con el material de azufre electroactivo, es posible formar un material compuesto en el que el material electroconductor forma una estructura porosa alrededor y el material de azufre electroactivo. El material de azufre electroactivo está en contacto eléctrico íntimo con la estructura. Sin embargo, se ha encontrado que, para mantener un contacto eléctrico deseable durante el ciclo de la celda de litio-azufre, es necesario mezclar partículas de un relleno de carbono conductor (por ejemplo, negro de carbono) con las partículas de material compuesto. Sin desear limitarse a ninguna teoría, se considera que las partículas de relleno de carbono conductor (por ejemplo, negro de carbón) mantienen contacto eléctrico con cualquier azufre que se desprenda del material compuesto luego del ciclo. Por lo tanto, al formular el cátodo utilizando una mezcla de material compuesto y partículas de relleno de carbono conductor, se pueden obtener mejoras en el ciclo y la capacidad.

El negro de carbón se emplea como las partículas conductoras de relleno de carbono. Estas partículas se mezclan con las partículas de material compuesto como una mezcla física; no están unidos por fusión o integrados por fusión para formar un material compuesto con las partículas de material compuesto.

35 Preferiblemente, las partículas de relleno de carbono conductor forman 3 a 10 % en peso del peso total de las partículas de material compuesto y partículas de relleno de carbono conductor. Por ejemplo, las partículas de relleno de carbono conductor (por ejemplo, negro de carbón) forman 4 a 8 % en peso de las partículas de material compuesto y partículas de relleno de carbono conductor. En un ejemplo, las partículas de relleno de carbono conductor (por ejemplo, negro de carbón) forman 5 a 7 % en peso de las partículas de material compuesto y partículas de relleno de carbono conductor.

45 Se ha encontrado que, con el fin de optimizar las propiedades electroquímicas del cátodo, el contenido del material de carbono electroconductor (por ejemplo, nanotubos de carbono) en el cátodo se debe mantener dentro de 10 a 15 % en peso de material de carbono electroconductor en base al peso total del material compuesto. De acuerdo con lo anterior, también se describe en este documento un cátodo para una batería de litio-azufre, dicho cátodo que comprende una mezcla de partículas depositada sobre un colector de corriente, dicha mezcla de partículas comprende una mezcla de (i) partículas de material compuesto formadas de un material compuesto que comprende material de azufre electroactivo unido por fusión a material de carbono electroconductor, y (ii) partículas de relleno de carbono conductor, en las que las partículas de material compuesto comprenden 10 a 15 % en peso de material de carbono electroconductor en base al peso total del material compuesto.

50 De acuerdo con la invención, el material compuesto comprende 12 a 14 % en peso de material de carbono electroconductor (por ejemplo, nanotubos de carbono) en base al peso total del material compuesto.

La presente invención también proporciona un proceso para formar un cátodo como se describe en este documento, cuyo proceso comprende:

55 a. formar partículas de material compuesto formadas de un material compuesto que comprende material de azufre electroactivo unido por fusión a material de carbono electroconductor,

b. moler dichas partículas de material compuesto con partículas de relleno de carbono conductor para formar una mezcla de partículas, y

c. depositar dicha mezcla de partículas sobre un colector de corriente.

La mezcla de partículas se puede moler a un tamaño de partícula de 30-50 mm por ejemplo antes de ser depositado sobre el colector de corriente.

5 La mezcla de partículas se puede aplicar al colector de corriente en la forma de una lechada en un solvente (por ejemplo, agua o un solvente orgánico). El solvente se puede eliminar y la estructura resultante se puede calandrar para formar una estructura de material compuesto, que se puede cortar en la forma deseada para formar un cátodo.

10 Como se mencionó anteriormente, el cátodo de la presente invención comprende un material compuesto que comprende un material de azufre electroactivo. El material electroactivo de azufre puede formar 70 a 90 % en peso de material electroactivo de azufre en base al peso total del material compuesto. Por ejemplo, el material electroactivo de azufre puede formar 80 a 85 % en peso del peso total del material compuesto. 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. Otros ejemplos incluyen polisulfuros aniónicos de metal alcalino, preferiblemente los polisulfuros de litio representados por la fórmula  $\text{Li}_2\text{S}_n$  (con  $n \geq 1$ ). En una realización preferida, se utiliza azufre elemental.

15 El material electroactivo de azufre puede formar 50 a 80 % en peso del peso total del cátodo, por ejemplo, 60 a 70 % en peso del peso total del cátodo.

El cátodo puede comprender 70 - 95 % en peso de partículas de material compuesto, por ejemplo, 75 a 90 % en peso de partículas de material compuesto.

20 El cátodo puede incluir adicionalmente un aglutinante para aglutinar las partículas de material compuesto y negro de carbón juntos para formar la composición catódica que se deposita sobre el colector de corriente. El cátodo puede comprender 2 a 10 % en peso del aglutinante en base al peso total del aglutinante, partículas de material compuesto y partículas de relleno de carbono conductor.

25 El aglutinante se puede seleccionar de polímeros halogenados y más preferiblemente aún de polímeros fluorados. Se pueden mencionar, a modo de ejemplo, poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), preferiblemente en forma  $\alpha$ , poli (trifluoroetileno) (PVF3), politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de fluoruro de vinilideno con hexafluoropropileno (HFP) o trifluoroetileno (VF3) o tetrafluoroetileno (TFE) o clorotrifluoroetileno (CTFE), copolímeros de fluoroetileno/propileno (FEP), copolímeros de etileno con fluoroetileno/propileno (FEP) o tetrafluoroetileno (TFE) o clorotrifluoroetileno (CTFE), éter vinílico de perfluoropropilo (PPVE), éter vinílico de perfluoroetilo (PEVE) y copolímeros de etileno con éter vinílico de perfluorometilo (PMVE), gelatina, caucho (por ejemplo, caucho de estireno butadieno) o sus mezclas.

30 También se pueden mencionar los poliéteres, tales como poli (óxido de etileno), polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrametilenglicoles (PTMG), politetrametilen éter glicoles (PTMEG) y similares.

Preferiblemente, el aglutinante es PVDF o un poli(óxido de etileno).

35 Otros ejemplos incluyen poliacrilonitrilo, poliuretano, copolímero de PVDF-acrílico; ácido poliacrílico y alcohol polivinílico.

40 En una realización preferida, el aglutinante es gelatina, una celulosa (por ejemplo, carboximetil celulosa) o un caucho, por ejemplo, caucho de estireno butadieno. En una realización más preferida, el aglutinante comprende PEO y al menos uno de gelatina, una celulosa (por ejemplo, carboximetil celulosa) y un caucho (por ejemplo, caucho de estireno butadieno). En una realización, el cátodo comprende 1 a 5 % en peso de PEO y 1 a 5 % en peso de un aglutinante seleccionado de gelatina, una celulosa (por ejemplo, carboximetil celulosa) o/y un caucho (por ejemplo, caucho de estireno butadieno). Dichos aglutinantes pueden mejorar el ciclo de vida de la celda. El uso de dichos aglutinantes también puede permitir que la cantidad total de aglutinante se reduzca, por ejemplo, a niveles de 10% en peso del peso total del cátodo o menos.

45 El cátodo descrito en este documento se puede utilizar en una celda de litio-azufre. De acuerdo con lo anterior, un aspecto adicional de la presente invención proporciona una celda de litio-azufre que comprende: un ánodo que comprende litio metálico o aleación de litio metálico; un cátodo como se describe en el presente documento; y un electrolito que comprende al menos una sal de litio y al menos un solvente orgánico. Opcionalmente, se puede colocar un separador entre el cátodo y el ánodo. Por ejemplo, cuando se ensambla la celda, se puede colocar un separador en el cátodo y un ánodo de litio colocado en el separador. El electrolito se puede introducir luego en la celda ensamblada para humedecer el cátodo y el separador. Alternativamente, el electrolito se puede aplicar al separador, por ejemplo, mediante recubrimiento o pulverización antes de colocar el ánodo de litio en el separador.

50 El ánodo se puede formar de metal litio o una aleación de metal litio. Preferiblemente, el ánodo es un electrodo de lámina metálica, tal como un electrodo de lámina de litio. La lámina de litio se puede formar de metal de litio o aleación de metal de litio.

Como se discutió anteriormente, la celda comprende un electrolito. El electrolito está presente o dispuesto entre los electrodos, lo que permite transferir la carga entre el ánodo y el cátodo. Preferiblemente, el electrolito humedece los poros del cátodo, así como, por ejemplo, los poros del separador.

5 Los solventes orgánicos adecuados para uso en el electrolito son tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, etilmetilcarbonato, metilpropilcarbonato, metilpropilpropionato, etilpropilpropionato, acetato de metilo, dimetoxietano, 1,3-dioxolano, diglima (éter de 2-metoxietilo), tetraglima, carbonato de etileno, carbonato de propileno, butirolactona, dioxolano, hexametilfosfoamida, piridina, sulfóxido de dimetilo, fosfato de tributilo, fosfato de trimetilo, N,N,N,N-tetraetilsulfamida y sulfona y sus mezclas. Preferiblemente, el solvente orgánico es una sulfona o una mezcla de sulfonas. Ejemplos de sulfonas son dimetilsulfona y sulfolano. El sulfolano se puede emplear como el único solvente o en integración, por ejemplo, con otras sulfonas. En una realización, el electrolito comprende trifluorometanosulfonato de litio y sulfolano.

El solvente orgánico utilizado en el electrolito debería ser capaz de disolver las especies de polisulfuro, por ejemplo, de la fórmula  $S_n^{2-}$ , en la que  $n = 2$  a 12, que se forman cuando el material de azufre electroactivo se reduce durante la descarga de la celda.

15 Cuando hay un separador presente en la celda de la presente invención, el separador puede comprender cualquier sustrato o membrana porosa adecuada que permita que los iones se muevan entre los electrodos de la celda. El separador se debe colocar entre los electrodos para evitar el contacto directo entre los electrodos. La porosidad del sustrato debe ser al menos 30%, preferiblemente al menos 50%, por ejemplo, superior al 60%. Los separadores adecuados incluyen una malla formada de un material polimérico. Los polímeros adecuados incluyen polipropileno, nylon y polietileno. Se prefiere particularmente el polipropileno no tejido. Es posible emplear un separador de capas múltiples.

Las partículas de material compuesto empleadas para formar el cátodo de la presente invención se describirán ahora con más detalle.

25 Las partículas de material compuesto se pueden formar en un dispositivo de integración utilizando un método que comprende:

la introducción, en un dispositivo de integración, de al menos un material de azufre electroactivo, de material de carbono electroconductor y opcionalmente de un modificador de reología;

la fusión del material a base de azufre electroactivo;

30 el amasado del material a base de azufre electroactivo y el material de carbono electroconductor fundido y opcionalmente el modificador de reología;

la recuperación de la mezcla obtenida en una forma física sólida aglomerada;

el molido de la mezcla para formar partículas de material compuesto.

De acuerdo con una realización preferida, el azufre elemental se utiliza como material a base de azufre electroactivo, solo o como una mezcla con al menos otro material a base de azufre electroactivo.

35 Como se mencionó anteriormente, la unión por fusión o la integración por fusión del material de azufre electroactivo y el material de carbono electroconductor para formar partículas de material compuesto pueden permitir facilitar un mejor contacto eléctrico entre el material de azufre electroactivo y el material de carbono electroconductor para permitir un mejor acceso del azufre a las reacciones electroquímicas. La unión o integración por fusión resulta en una morfología que puede ser adecuada para optimizar el funcionamiento de un cátodo de batería de Li/S. El material de carbono electroconductor está ventajosamente bien disperso o percolado en una matriz basada en azufre. Esto puede proporcionar una transferencia eficiente de electricidad desde el colector de corriente y presenta una interfaz activa para que ocurran las reacciones electroquímicas de la celda de litio-azufre.

45 Como se discutió anteriormente, las partículas de material compuesto se pueden formar en un dispositivo de integración. El "dispositivo de integración" puede incluir aparatos utilizados convencionalmente en la industria del plástico para la mezcla fundida de polímeros termoplásticos y aditivos con el fin de producir compuestos.

50 Este tipo de aparato nunca se ha utilizado para producir una mezcla íntima de material de azufre electroactivo (por ejemplo, azufre elemental) y material de carbono electroactivo (por ejemplo, nanotubos de carbono). Una de las limitaciones técnicas de un dispositivo de integración se debe a la ventana de proceso de fundición relativamente estrecha. Después de la fusión a aproximadamente 115 °C, el azufre líquido es muy inestable en viscosidad, en particular de 140 °C. El control de la reología del azufre líquido que comprende el relleno se debe llevar a cabo con un dominio completo de las condiciones de operación del proceso y de los aditivos que reducen la viscosidad por encima de 140 °C.

En este dispositivo de integración, el material de azufre electroactivo (por ejemplo, azufre elemental) y el material de carbono electroactivo (por ejemplo, nanotubos de carbono) se mezclan utilizando un dispositivo de alto corte, por

ejemplo, una extrusora de doble tornillo corrotativa o una coamasadora. El material fundido generalmente sale del aparato en una forma física sólida aglomerada, por ejemplo, en forma de gránulos, o en forma de barras que, después del enfriamiento, se cortan en gránulos.

5 Ejemplos de coamasadoras que se pueden utilizar de acuerdo con la invención son las amasadoras Buss® MDK 46 y las de las series Buss® MKS o MX, vendidas por Buss AG, que consisten en un árbol sinfín provisto de tramos que se colocan en un cilindro de calentamiento que consta opcionalmente de varias partes, cuya pared interna está provista de dientes amasadores apropiados para interactuar con los tramos para producir el corte del material amasado. El árbol es accionado en rotación y provisto de un movimiento oscilante en la dirección axial por un motor. Estas coamasadoras pueden estar equipadas con un sistema para fabricar gránulos, por ejemplo, unidos a su orificio de salida, que puede consistir en un tornillo de extrusión o una bomba.

10 Las coamasadoras que se pueden utilizar de acuerdo con la invención tienen preferiblemente una relación de tornillo L/D que varía de 7 a 22, por ejemplo, de 10 a 20, mientras que las extrusoras corrotativas tienen ventajosamente una relación L/D que varía de 15 a 56, por ejemplo de 20 a 50.

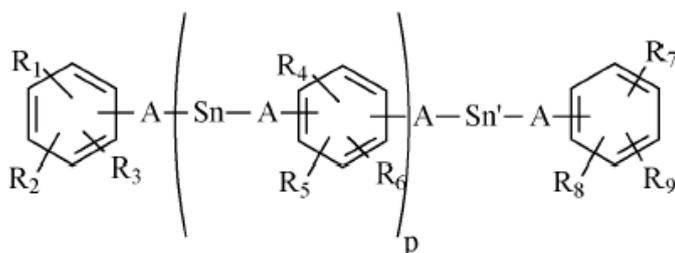
15 La etapa de integración se lleva a cabo a una temperatura mayor que el punto de fusión del material a base de azufre electroactivo. En el caso del azufre elemental, la temperatura de integración puede variar de 120 °C a 150 °C. En el caso de otros tipos de material a base de azufre electroactivo, la temperatura de integración depende del material específicamente utilizado, cuyo punto de fusión generalmente es mencionado por el proveedor del material. El tiempo de residencia también se ajustará a la naturaleza del material de azufre electroactivo.

20 Como se mencionó anteriormente, el azufre elemental se utiliza preferiblemente como material de azufre electroactivo. El tamaño de partícula del polvo de azufre elemental puede variar. El azufre elemental se puede utilizar como está o el azufre se puede purificar de antemano de acuerdo con diferentes técnicas, tal como refinado, sublimación o precipitación. El azufre elemental o el material a base de azufre electroactivo también se puede someter a una etapa preliminar de molido y/o tamizado para reducir el tamaño de las partículas y reducir su distribución.

25 En realizaciones alternativas, el material de azufre electroactivo se puede seleccionar de polisulfuros orgánicos, politiolatos orgánicos que incluyen, por ejemplo, grupos funcionales, tales como ditiocetal, ditiocetal o tritioortocarbonato, polisulfuros aromáticos, poliéter-polisulfuros, sales de ácidos polisulfuro, tiosulfonatos [-S(O)<sub>2</sub>-S-], tiosulfonatos [-S(O)-S-], tiocarboxilatos [-C(O)-S-], ditiocarboxilatos [-RC(S)-S-], tiosulfatos, tiosulfonatos, tiocarbonatos, polisulfuros organometálicos o sus mezclas. En un ejemplo, el material de azufre electroactivo es un polisulfuro aniónico de metal alcalino, tal como el polisulfuro de litio.

30 En una realización alternativa, el material de azufre electroactivo puede ser un polisulfuro aromático.

Los polisulfuros aromáticos corresponden a la siguiente fórmula general (I):



en la que:

35 - R<sub>1</sub> a R<sub>9</sub> representan, de forma idéntica o diferente, un átomo de hidrógeno, un radical -OH u -O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>, una cadena a base de carbono saturada o insaturada que comprende de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo -OR<sub>10</sub>, siendo posible que R<sub>10</sub> sea un radical alquilo, arilalquilo, acilo, carboxialcoxi, alquiléter, sililo o alquilsililo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono,

- M representa un metal alcalino o metal alcalinotérreo,

- n y n' son dos enteros que son idénticos o diferentes, cada uno mayor o igual a 1 y menor o igual a 8,

40 - p es un entero entre 0 y 50,

- y A es un átomo de nitrógeno, un enlace sencillo o una cadena a base de carbono saturada o insaturada de 1 a 20 átomos de carbono.

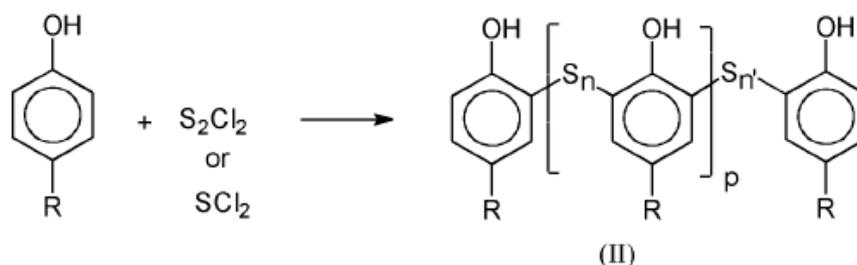
Preferiblemente, en la fórmula (I):

- R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>7</sub> son radicales O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>,

- R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>8</sub> son átomos de hidrógeno,
- R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>9</sub> son cadenas a base de carbono saturadas o insaturadas que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 5 átomos de carbono,
- el valor medio de n y n' es aproximadamente 2,
- 5 - el valor medio de p está entre 1 y 10, preferiblemente entre 3 y 8. (Estos valores medios son calculados por un experto en la técnica a partir de datos de RMN de protones y al analizar el azufre en peso),
- A es un enlace sencillo que conecta los átomos de azufre a los anillos aromáticos.

Dichos polisulfuros de poli(alquifenol) de fórmula (I) son conocidos y se pueden preparar, por ejemplo, en dos etapas:

- 10 1) reacción de monocloruro de azufre o dicloruro de azufre con un alquifenol, a una temperatura de entre 100 y 200 °C, de acuerdo con la siguiente reacción:



Los compuestos de fórmula (II) en particular con vendidos por Arkema bajo el nombre de Vultac®.

2) reacción del compuesto (II) con un derivado metálico que comprende el metal M, tal como, por ejemplo, un óxido, un hidróxido, un alcóxido o una dialquilamida de este metal, para obtener radicales O·M<sup>+</sup>.

- 15 De acuerdo con una forma alternativa más preferida, R es un radical tert-butilo o tert-pentilo.

También puede ser posible utilizar una mezcla de compuestos de fórmula (I) en la que dos de los radicales R presentes en cada unidad aromática son cadenas basadas en carbono que comprenden al menos un carbono terciario a través del cual R está conectado al núcleo aromático.

- 20 Como se mencionó anteriormente, el material de carbono electroconductor se puede seleccionar de nanotubos de carbono o grafeno, o una mezcla de estos en todas las proporciones. Preferiblemente, los rellenos conductores a base de carbono son nanotubos de carbono, solos o como una mezcla con al menos otro relleno a base de carbono también presente en el material compuesto, por ejemplo, negro de carbón.

El material compuesto comprende 12 a 14% en peso de material de carbono electroconductor basado en el peso total del material compuesto.

- 25 Cuando se emplean nanotubos de carbono, pueden ser del tipo de pared simple, pared doble o pared múltiple. Los nanotubos de doble pared se pueden preparar en particular como se describe por Flahaut et al. en Chem. Com. (2003), 1442. Los nanotubos de paredes múltiples por su parte se pueden preparar como se describe en el documento WO 03/02456.

- 30 Cuando se emplean, los nanotubos de carbono pueden tener un diámetro medio que varía de 0.1 a 200 nm, preferiblemente de 0.1 a 100 nm, más preferiblemente de 0.4 a 50 nm y aún mejor de 1 a 30 nm, de hecho, incluso de 10 a 15 nm, y ventajosamente una longitud de más de 0.1 μm y ventajosamente de 0.1 a 20 μm, preferiblemente de 0.1 a 10 μm, por ejemplo de aproximadamente 6 μm. Su relación longitud/diámetro es ventajosamente mayor que 10 y generalmente mayor que 100. Por lo tanto, estos nanotubos comprenden en particular nanotubos "VGCF" (fibras de carbono obtenidas por deposición química de vapor o fibras de carbono producidas por vapor). Su superficie específica es, por ejemplo, entre 100 y 300 m<sup>2</sup>/g, ventajosamente entre 200 y 300 m<sup>2</sup>/g, y su densidad aparente puede estar en particular entre 0.01 y 0.5 g/cm<sup>3</sup> y más preferiblemente entre 0.07 y 0.2 g/cm<sup>3</sup>. Los nanotubos de carbono de paredes múltiples pueden, por ejemplo, comprender de 5 a 15 láminas y más preferiblemente de 7 a 10 láminas.

Estos nanotubos pueden o no ser tratados.

- 40 Un ejemplo de nanotubos de carbono sin procesar es en particular el nombre comercial Graphistrength® C100 de Arkema.

Estos nanotubos se pueden purificar y/o tratar (por ejemplo, oxidar) y/o triturar y/o funcionalizar.

- 5 El molido de los nanotubos se puede llevar a cabo en particular bajo condiciones frías o bajo condiciones calientes y se puede llevar a cabo de acuerdo con las técnicas conocidas empleadas en dispositivos tales como molinos de bolas, martillos, molino de muela, cuchillas o chorros de gas o cualquier otro sistema de molido capaz de reducir el tamaño de la red enredada de nanotubos. Es preferible que esta etapa de molido se realiza de acuerdo con una técnica de molido por chorro de gas y, en particular, en un molino de chorro de aire.
- 10 Los nanotubos sin procesar o molidos se pueden purificar mediante lavado con una solución de ácido sulfúrico, para liberarlos de posibles impurezas inorgánicas y metálicas residuales, tal como, por ejemplo, hierro, originadas en su proceso de preparación. La relación en peso de los nanotubos al ácido sulfúrico puede estar en particular entre 1:2 y 1:3. La operación de purificación se puede llevar a cabo además a una temperatura que oscila entre 90 °C y 120 °C, por ejemplo, durante un período de tiempo de 5 a 10 horas. Esta operación puede seguirse ventajosamente por etapas en las que los nanotubos purificados se enjuagan con agua y se secan. En una forma alternativa, los nanotubos pueden purificarse mediante tratamiento térmico a alta temperatura, normalmente a más de 1000 °C.
- 15 La oxidación de los nanotubos se lleva a cabo ventajosamente al poner estos últimos en contacto con una solución de hipoclorito de sodio que incluye de 0.5% a 15% en peso de NaOCl y preferiblemente de 1% a 10% en peso de NaOCl, por ejemplo en una relación en peso de los nanotubos al hipoclorito de sodio que varía de 1:0.1 a 1:1. La oxidación se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura de menos de 60 °C y preferiblemente a temperatura ambiente, durante un período de tiempo que varía de unos pocos minutos a 24 horas. Esta operación de oxidación se puede seguir ventajosamente por etapas en las que los nanotubos oxidados se filtran y/o centrifugan, lavan y secan.
- 20 La funcionalización de los nanotubos se puede llevar a cabo al injertar unidades reactivas, tales como monómeros de vinilo, en la superficie de los nanotubos. El material constituyente de los nanotubos se utiliza como iniciador de polimerización radical después de haber sido sometido a un tratamiento térmico a más de 900 °C, en un medio anhidro desprovisto de oxígeno, que está destinado a eliminar los grupos que comprenden oxígeno de su superficie. Por lo tanto, es posible polimerizar metacrilato de metilo o metacrilato de hidroxietilo en la superficie de los nanotubos de carbono.
- 25 Preferiblemente, se emplean nanotubos de carbono sin procesar. Dichos nanotubos no están oxidados ni purificados ni funcionalizados y no se han sometido a ningún otro tratamiento químico y/o térmico, y opcionalmente se muelen.
- Adicionalmente, es preferible utilizar nanotubos de carbono obtenidos de un material de partida renovable, en particular de origen vegetal, como se describe en la Solicitud FR 2 914 634.
- 30 Cuando se emplean nanofibras de carbono, pueden ser nanofilamentos producidos por deposición química de vapor (o CVD) a partir de una fuente basada en carbono que se descompone en un catalizador que comprende un metal de transición (Fe, Ni, Co, Cu), en presencia de hidrógeno, a temperaturas de 500 °C a 1200 °C. Las nanofibras de carbono difieren de los nanotubos de carbono en su estructura (I. Martin-Gullon et al., Carbon, 44 (2006), 1572-1580). Esto se debe a que los nanotubos de carbono consisten en una o más láminas de grafeno enrolladas concéntricamente alrededor del eje de la fibra para formar un cilindro que tiene un diámetro de 10 a 100 nm. Por el contrario, las nanofibras de carbono consisten en regiones de grafito más o menos organizadas (o pilas turbostráticas), cuyos planos están inclinados en ángulos variables con respecto al eje de la fibra. Estas pilas pueden tomar la forma de plaquetas, espinas de pescado o platos apilados para formar estructuras que tienen un diámetro que generalmente varía de 100 nm a 500 nm, incluso más.
- 35 Adicionalmente, es preferible utilizar nanofibras de carbono que tengan un diámetro de 100 a 200 nm, por ejemplo, de aproximadamente 150 nm (VGCF® de Showa Denko), y ventajosamente una longitud de 100 a 200 µm.
- 40 El término "grafeno" denota una lámina de grafito plana, aislada y separada, pero también, por extensión, un conjunto que comprende entre una y unas pocas decenas de láminas y que exhibe una estructura plana o más o menos ondulada. Por lo tanto, esta definición abarca FLG (Grafeno de Pocas Capas), NGP (Placas de Grafeno Nanométricas), CNS (NanoLáminas de Carbono) o GNR (NanoCintas de Grafeno). Por otro lado, excluye los nanotubos de carbono y las nanofibras, que consisten respectivamente en el devanado de una o más láminas de grafeno coaxialmente y en el apilamiento turbostrático de estas láminas. Adicionalmente, es preferible que el grafeno utilizado de acuerdo con la invención no se someta a una etapa adicional de oxidación química o de funcionalización.
- 45 El proceso de acuerdo con la invención hace posible dispersar eficiente y homogéneamente una gran cantidad de material de carbono electroactivo en el material de azufre electroactivo para formar un material compuesto. Como se discutió anteriormente, este material compuesto se mezcla posteriormente con negro de carbón u otras partículas de relleno de carbono conductoras. El negro de carbón es un material coloidal a base de carbono fabricado industrialmente por combustión incompleta de productos pesados de petróleo, que se proporciona en forma de esferas de carbono y de agregados de estas esferas, cuyas dimensiones generalmente están entre 5 y 20 µm (10 µm es preferido) Como se mencionó anteriormente, los ejemplos de partículas de relleno de carbono conductoras adecuadas
- 50 distintas del negro de carbón incluyen nanotubos de carbono, fibras de carbono y grafeno. Se han descrito ejemplos adecuados de nanotubos de carbono, fibras de carbono y grafeno en relación con el material de carbono electroconductor presente en el material compuesto. Sin embargo, para evitar dudas, los mismos ejemplos también
- 55

se pueden utilizar como las partículas conductoras de relleno de carbono, que se mezclan con el material compuesto para formar el cátodo descrito en este documento.

5 Como se explicó anteriormente, es posible agregar, durante la etapa de integración, un aditivo que modifica la reología del azufre en estado fundido, para reducir el autocalentamiento de la mezcla en el dispositivo de integración. Dichos aditivos que tienen un efecto fluidificante sobre el azufre líquido se describen en la solicitud WO 2013/178930. Se pueden mencionar, por ejemplo, sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de dipropilo, sulfuro de dibutilo, disulfuro de dimetilo, disulfuro de dietilo, disulfuro de dipropilo, disulfuro de dibutilo, sus homólogos de trisulfuro, sus homólogos de tetrasulfuro, sus homólogos de pentasulfuro, o sus homólogos de hexasulfuro solos o como mezclas de dos o más de ellos en todas las proporciones.

10 La cantidad de aditivo modificador de la reología está generalmente entre 0.01% y 5% en peso, preferiblemente de 0.1% a 3% en peso, con respecto al peso total del material activo del cátodo.

15 De acuerdo con una realización específica de la invención, se pueden introducir otros aditivos en el dispositivo de integración. Se pueden mencionar, por ejemplo, los aditivos que permiten mejorar la conductividad iónica del material activo del cátodo. Se pueden utilizar ventajosamente polímeros del tipo poli (óxido de etileno), opcionalmente integrados con una sal de litio.

En la salida del dispositivo de integración, la mezcla maestra está en forma física aglomerada, por ejemplo, en forma de gránulos.

20 En una etapa final, la mezcla maestra se somete a una etapa de molido de acuerdo con las técnicas bien conocidas por un experto en la técnica, a fin de obtener una mezcla maestra de material compuesto en forma de polvo. Se pueden utilizar, como aparatos, un molino de martillos, un molino de bolas, un molino de chorro de aire o un mezclador planetario. Al concluir esta etapa, el diámetro medio  $D_{50}$  deseado generalmente está entre 1 y 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 10 y 20 mm.

25 Las partículas de material compuesto producidas se mezclan con negro de carbón u otras partículas de relleno de carbono conductoras y, opcionalmente, un aglutinante como se describió anteriormente para producir los cátodos descritos en este documento.

#### Parte experimental

##### Ejemplo 1: Preparación de un material activo de S/CNT

30 Se introdujeron CNT (Graphistrength® C100 de Arkema) y azufre sólido (50-800  $\mu\text{m}$ ) en la primera tolva de carga de una coamasadora Buss® MDK 46 (L/D = 11), equipada con un tornillo de extrusión de recuperación y con un dispositivo de granulación.

Los valores de temperatura establecidos en la coamasadora fueron los siguientes: Zona 1: 140 °C; Zona 2: 130 °C; Tornillo: 120 °C.

A la salida de la boquilla, la mezcla que consiste en 87.5 % en peso de azufre y 12.5 % en peso de CNT está en la forma de gránulos obtenidos mediante granulación, enfriados al aire.

35 Los gránulos posteriormente se muelen en un molino de martillos, el enfriamiento es proporcionado por nitrógeno.

Se obtuvo un polvo con un  $D_{50}$  de entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ , cuya observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM) mostró que los CNT se dispersaron bien en el azufre (Figura 3).

Este polvo, que consiste en 87.5 % en peso de azufre y 12.5 % en peso de CNT, es un material activo que se puede utilizar en la preparación de un cátodo para una batería de Li/S.

##### 40 Ejemplo 2: Preparación de un material activo de S/DMDS/CNT - no de acuerdo con la invención

Se introdujeron CNT (Graphistrength® C100 de Arkema) y azufre sólido (50-800  $\mu\text{m}$ ) en la primera tolva de carga de una coamasadora Buss® MDK 46 (L/D = 11), equipada con un tornillo de extrusión de recuperación y con un dispositivo de granulación.

Se inyectó disulfuro de dimetilo líquido (DMDS) en la 1a zona de la coamasadora.

45 Los valores de temperatura establecidos en la coamasadora fueron los siguientes: Zona 1: 140 °C; Zona 2: 130 °C; Tornillo: 120 °C.

A la salida de la boquilla, la mezcla, que consiste en 83% en peso de azufre, 2% en peso de DMDS y 15% en peso de CNT, está en la forma de gránulos obtenidos mediante granulación, enfriados al aire.

50 Los gránulos secos posteriormente se muelen en un molino de martillos, el enfriamiento es proporcionado por nitrógeno.

Se obtuvo un polvo que consiste en 83% en peso de azufre, 2% en peso de DMDS y 15% en peso de CNT, con un  $D_{50}$  de entre 30 y 60  $\mu\text{m}$ , que se puede utilizar como material activo del cátodo para una batería de Li/S.

Ejemplo 3: Preparación de un material activo de S/disulfuro de poli(tert-butilfenol)/CNT - no de acuerdo con la invención

5 Se introdujeron CNT (Graphistrength® C100 de Arkema) y azufre sólido (50-800  $\mu\text{m}$ ) en la primera tolva de carga de una coamasadora Buss® MDK 46 (L/D = 11), equipada con un tornillo de extrusión de recuperación y con un dispositivo de granulación.

Se inyectó disulfuro de dimetilo líquido (DMDS) en la 1a zona de la coamasadora.

10 Se mezcló previamente disulfuro de poli(tert-butilfenol), vendido bajo el nombre Vultac-TB7® por Arkema, con una sal de Li, vendida bajo el nombre LOA (¿nombre comercial o nombre químico?) por Arkema, y luego se introdujo en la primera tolva utilizando un tercer dispositivo de medición.

Los valores de temperatura establecidos en la coamasadora fueron los siguientes: Zona 1: 140 °C; Zona 2: 130 °C; Tornillo: 120 °C.

A la salida de la boquilla, la mezcla está en la forma de gránulos obtenidos mediante granulación, enfriados por un chorro de agua.

15 Los gránulos obtenidos se secaron hasta un contenido de humedad < 100 ppm.

Los gránulos secos posteriormente se muelen en un molino de martillos, el enfriamiento es proporcionado por nitrógeno.

20 Se obtiene un polvo que consiste en 77% en peso de azufre, 2% en peso de DMDS, 15% en peso de CNT, 5% en peso de Vultac-TB7® y 1% en peso de LOA, que exhibe un  $D_{50}$  de entre 30 y 50  $\mu\text{m}$ , que se puede utilizar como material activo del cátodo para una batería de Li/S.

Ejemplo 4: Preparación de un material activo S/POE/Li<sub>2</sub>S/CNT - no de acuerdo con la invención

Se introdujeron CNT (Graphistrength® C100 de Arkema) y azufre sólido (50-800  $\mu\text{m}$ ) en la primera tolva de carga de una coamasadora Buss® MDK 46 (L/D = 11), equipada con un tornillo de extrusión de recuperación y con un dispositivo de granulación.

25 Se mezcló previamente óxido de polietileno Polyox® WSR N-60K (producido por Dow) con Li<sub>2</sub>S, suministrado por Sigma. Esta mezcla se introduce en la primera tolva a través del tercer dispositivo de medición.

Los valores de temperatura establecidos en la coamasadora fueron los siguientes: Zona 1: 140 °C; Zona 2: 130 °C; Tornillo: 120 °C.

30 A la salida de la boquilla, la mezcla que consiste en, en peso, de 70% de azufre, 15% de CNT, 10% de Polyox® WSR N-60K y 5% de Li<sub>2</sub>S está en la forma de gránulos obtenidos por el graduador de la barra, intersectado por la cinta transportadora sin contacto con agua.

Los gránulos secos posteriormente se muelen en un molino de martillos, el enfriamiento es proporcionado por nitrógeno.

35 Se obtuvo un polvo que consiste en, en peso, de 70% de azufre, 15% de CNT, 10% de Polyox® WSR N-60K y 5% de Li<sub>2</sub>S, que exhibe un  $D_{50}$  de entre 10 y 15  $\mu\text{m}$ , que se puede utilizar como material activo del cátodo para una batería de Li/S.

Ejemplo 5

40 En este ejemplo, el material compuesto del Ejemplo 1 se utilizó para formar un cátodo. A modo de comparación, se elaboraron materiales compuestos adicionales utilizando el procedimiento del Ejemplo 1 pero que contenían 10% en peso de CNT y 15% en peso de CNT. Los tres materiales compuestos se molieron y se mezclaron con negro de carbón utilizando un molino cinemático bajo nitrógeno líquido. La mezcla en partículas se mezcló con aglutinante y un solvente orgánico para formar una suspensión. La suspensión se aplicó luego a un colector de corriente y la suspensión se secó para eliminar el solvente orgánico para formar el cátodo. El cátodo se utilizó luego en una celda de bolsa de Li-S.

45 Se utilizaron dos polímeros como aglutinante: poli(óxido de etileno) Mw 4M y copolímero de poli(acrilonitrilo) LA-132. Debido a los polímeros, también se probaron diferentes electrolitos; sulfolano basado en el PEO y 2MGN basado en el LA-132.

La Tabla 1 a continuación resume las proporciones del material compuesto, el negro de carbón y el aglutinante polimérico (PB) utilizados en los cátodos. Solo el ejemplo con 12.5 % de CNT es parte de la invención.

| Contenido de CNT en material compuesto | Material           | Composiciones de cátodo con aglutinante PEO | Composiciones de cátodo con aglutinante LA-132 |
|--|--------------------|---|--|
| 12.5 %                                 | Material compuesto | 80 %  | 88.8 %   |
|  | Negro de carbón    | 5 %   | 5.6 %  |
|  | Aglutinante        | 15 %  | 5.6 %  |
| 10.0 %                                 | Material compuesto | 76.4 %                                      | 83.2 %   |
|  | Negro de carbón    | 4.9 %                                       | 9.2 %  |
|  | Aglutinante        | 16.7 %                                      | 5.6 %  |
|  | LITDI              | 2 %   | 2 %  |
| 15.0 %                                 | Material compuesto | 82.4 %                                      | 88.2 %   |
|  | Negro de carbón    | 5 %   | 5.9 %  |
|  | Aglutinante        | 12.6 %                                      | 5.9 %  |

La Figura 1 muestra las curvas de descarga para los materiales compuestos con diferentes concentraciones de CNT. La capacidad de descarga más alta para el 25<sup>o</sup> ciclo es para 12.5% de CNT - 1008 mAh/g (S).

- 5 La Figura 2 presenta capacidades de descarga para los mismos materiales compuestos que utilizan aglutinante polimérico LA-132. Los resultados son similares a los que utilizan PEO como aglutinante. La capacidad de descarga más alta fue para el 12.5% de CNT.

Ejemplo 6 - no de acuerdo con la invención

- 10 Se repitió el Ejemplo 5 pero sin la adición de negro de carbón. En ausencia de negro de carbón, las celdas no realizaron ciclos.

Ejemplo 7

- 15 En este ejemplo, el material compuesto del Ejemplo 1 se utilizó para formar un cátodo. El material compuesto se molió y mezcló con aglutinante de gelatina y aglutinante y un solvente orgánico para formar una suspensión en la que el contenido de azufre era 76% en peso, nanotubos de carbono (CNT) 11% en peso, negro de carbono 11% en peso y gelatina 2% en peso (40-50% en peso en H<sub>2</sub>O). Debido a los grupos ionizables tales como COOH y NH<sub>2</sub> presentes, el polímero mostró una buena dispersión en la solución de agua: etanol (relación 2:1) utilizada para obtener una suspensión de contenido de sólidos al 10% en peso. La suspensión se aplicó luego a un colector de corriente y se secó para eliminar el solvente para formar el cátodo.

- 20 Los cátodos se recubrieron para obtener una capacidad de superficie de 2.4 mAh·cm<sup>-2</sup>. Los cátodos se utilizaron para ensamblar celdas 10S/9Li que se llenaron con electrolito basado en éter. La Figura 4 a continuación muestra el perfil de descarga y el rendimiento de ciclización de la celda a tasas de 0.2 C y 0.1 C (carga - descarga respectivamente). El electrolito de la celda fue LiOTf 1M + LiNO<sub>3</sub> 0.5M en TEGDME:DME: DOL (50:30:20 v/v). Se puede observar que incluso si la capacidad de descarga inicial es de aproximadamente 1260 mAh·g<sup>-1</sup>, la siguiente descarga se reduce a 1089 mAh·g<sup>-1</sup> y, posteriormente, aumenta ciclo tras ciclo antes de obtener la estabilidad deseada (valores incluso más altos que la descarga inicial). Esto se puede deber a una humectación mejorada una vez que el proceso de ciclo ha comenzado. Como se puede observar, la capacidad de la celda alcanza el 80% de su valor de inicio de vida después de 80 ciclos, lo que significa que hay una mejora significativa en la celda en comparación con otros sistemas aglutinantes. Esto se podría deber a un aumento en la flexibilidad del cátodo dada por la gelatina, que regula la expansión del volumen durante la ciclización de la celda.

- 30 Para determinar las características internas de la celda después de 110 ciclos, la celda se desmontó cuando la capacidad de la celda alcanzó el 65% de su valor de inicio de vida. Se observó que el cátodo estaba en buena forma y su integridad no se vio afectada (solo se encontró una pequeña cantidad de material en el lado del separador).

Ejemplo 8

5 En este ejemplo, el material compuesto del ejemplo 1 se utilizó para formar un cátodo. El material compuesto se molió y mezcló con PEO y caucho de estireno-butadieno -SBR (SBR previamente dispersado en PEO en una proporción de 5:1) para preparar una suspensión en la que el contenido de azufre era 73% en peso, CNT 11% en peso, negro de carbono 10% en peso, SBR 4% en peso y PEO 2% en peso. Para alcanzar un contenido sólido del 10% en cada suspensión, se utilizó una mezcla de agua/etanol (relación 2:1). La suspensión se aplicó luego a un colector de corriente y se secó hasta 40 °C para eliminar el solvente y formar el cátodo. Los cátodos se recubrieron para obtener una capacidad de superficie de 3.0 mAh·cm<sup>-2</sup>. Las propiedades de adhesión mostradas por la suspensión indican que en el futuro se puede utilizar un contenido más bajo de la mezcla aglutinante.

10 Los cátodos se utilizaron para ensamblar celdas 10S/9Li que se llenaron con electrolito basado en éter. La Figura 5 a continuación muestra el perfil de descarga y el rendimiento de ciclización de la celda a tasas de 0.2 C y 0.1 C (carga - descarga respectivamente). Aunque, se observa que el valor de la capacidad de descarga es más bajo que los sistemas de aglutinante PEO anteriores, hay una mejora significativa en términos de la vida del ciclo de celda (50 ciclos antes de que la capacidad caiga al 80% de su valor de inicio de vida en comparación con 20 ciclos logrados con (20% en peso de PEO solo basado en el peso total del cátodo). Esto demuestra que mediante el uso de PEO  
15 combinado con el aglutinante SBR hay una mejora en la capacidad. También, en comparación con los sistemas SBR anteriores, se utilizó CMC (carboxi metil celulosa) como coaglutinante, el reemplazo de PEO parece proporcionar la estabilidad esperada.

## REIVINDICACIONES

1. Un cátodo para una batería de litio-azufre, dicho cátodo comprende una mezcla de partículas depositada sobre un colector de corriente, dicha mezcla de partículas comprende una mezcla de (i) partículas de material compuesto formadas de un material compuesto que comprende material de azufre electroactivo unido por fusión a material de carbono electroconductor, y (ii) partículas de relleno de carbono conductor, en las que las partículas de relleno de carbono conductor forman 1 a 15 % en peso del peso total de las partículas de material compuesto y partículas de relleno de carbono conductor, **caracterizado porque** el material de carbono electroconductor se selecciona de nanotubos de carbono y grafeno,
- 5
- en el que las partículas de relleno de carbono conductor son partículas de negro de carbón, y en el que el material compuesto comprende 12 a 14 % en peso de material de carbono electroconductor en base al peso total del material compuesto.
- 10
2. Un cátodo como se reivindica en la reivindicación 1, en el que las partículas de relleno de carbono conductor forman 3 a 10 % en peso del peso total de las partículas de material compuesto y partículas de relleno de carbono conductor.
3. Un cátodo como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de carbono electroconductor es nanotubos de carbono.
- 15
4. Un cátodo como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material compuesto comprende 70 a 90 % en peso de material electroactivo de azufre en base al peso total del material compuesto.
5. Un cátodo como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el cátodo comprende 70 a 95 % en peso de partículas de material compuesto.
- 20
6. Un cátodo como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el cátodo comprende adicionalmente un aglutinante.
7. Un cátodo como se reivindica en la reivindicación 6, que comprende 2 a 20 % en peso del aglutinante en base al peso total del aglutinante, partículas de material compuesto y partículas de negro de carbón.
- 25
8. Un cátodo como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material electroactivo de azufre comprende azufre elemental.
9. Un cátodo como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de partículas tiene un tamaño de partícula medio de menos de 50 micras.
10. Un cátodo como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que un electrolito que comprende una sal de litio disuelta en un solvente líquido se absorbe en la mezcla de partículas.
- 30
11. Un cátodo como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el cátodo comprende un aglutinante seleccionado de gelatina, caucho de estireno butadieno y/o carboximetil celulosa, opcionalmente en integración con óxido de polietileno.
12. Un proceso para formar un cátodo como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que comprende:
- 35
- a. formar partículas de material compuesto formadas de un material compuesto que comprende material de azufre electroactivo unido por fusión a material de carbono electroconductor, en el que el material de carbono electroconductor se selecciona de nanotubos de carbono y grafeno, en los que el material compuesto comprende 12 a 14 % en peso de material de carbono electroconductor en base al peso total del material compuesto,
- 40
- b. moler dichas partículas de material compuesto con partículas de relleno de carbono conductor para formar una mezcla de partículas, en la que las partículas de relleno de carbono conductor son partículas de negro de carbón, y
- c. depositar dicha mezcla de partículas sobre un colector de corriente.
13. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 12, en el que dicha mezcla de partículas se dispersa en un solvente junto con un aglutinante para formar una lechada, y en el que la lechada se deposita sobre el colector de corriente.
- 45
14. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 12 o 13, en el que las partículas de material compuesto se forman al fundir el material electroactivo de azufre y amasar el material electroactivo de azufre fundido con el material de carbono electroconductor en un dispositivo de integración para formar un aglomerado del material electroactivo de azufre y material de carbono electroconductor, mediante el cual el aglomerado se muele para formar las partículas de material compuesto.
- 50

15. Una celda litio-azufre que comprende un cátodo como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la celda comprende adicionalmente un ánodo formado de metal de litio y/o una aleación de metal de litio y un separador ubicado entre el ánodo y el cátodo.

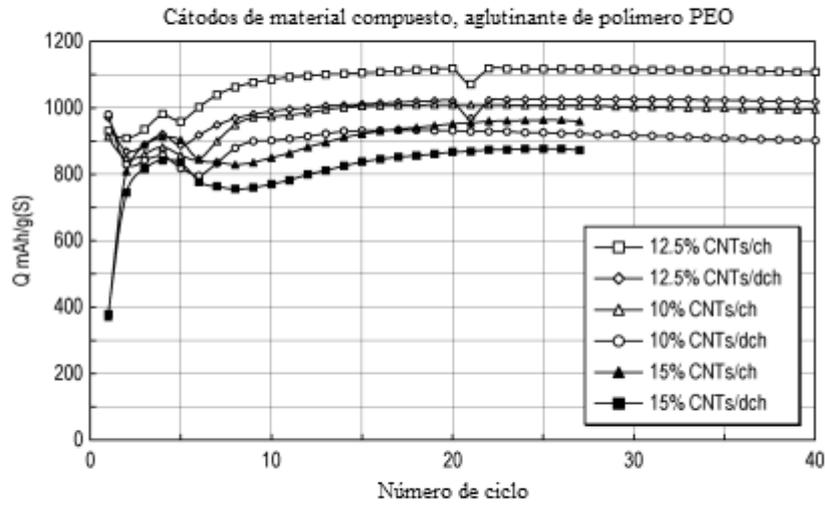


FIG. 1

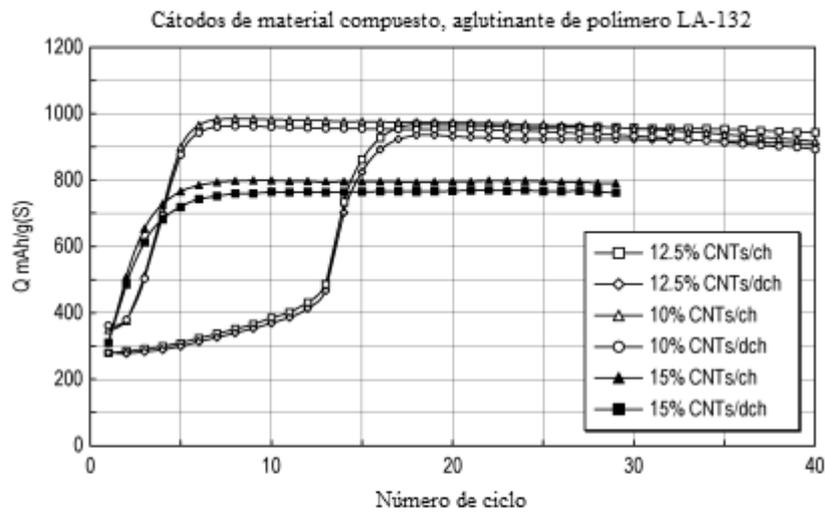
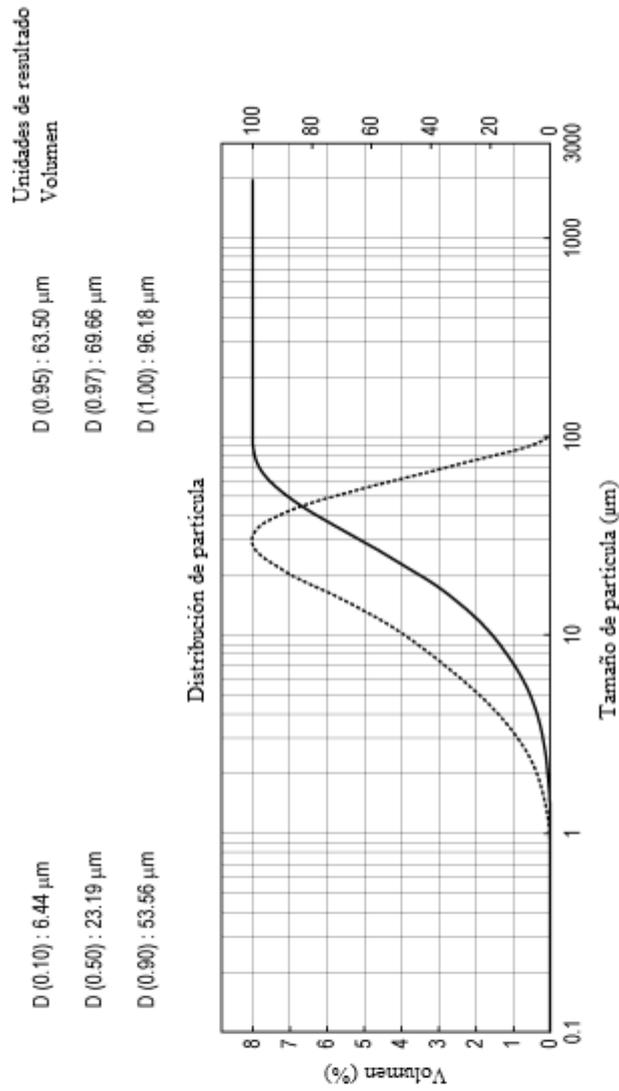


FIG. 2



**FIG. 3**

76 % en peso de S + 11 % en peso de CNT + 11 % en peso de negro de carbón + 2 % en peso de gelatina

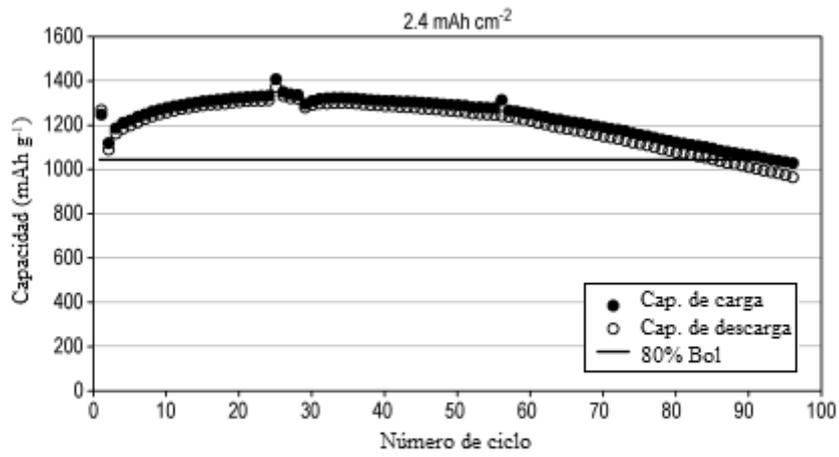


FIG. 4

70 % en peso de S + 11 % en peso de CNT + 10 % en peso de negro de carbón + 4 % de SBR + 2 % de PEP

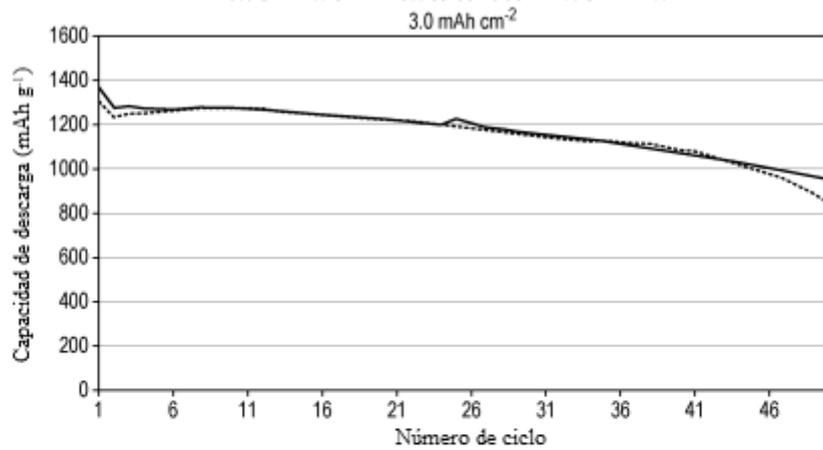


FIG. 5