

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 965 048**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/40 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2018** **PCT/FR2018/052896**
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2019** **WO19097189**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2018** **E 18825746 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2023** **EP 3714498**

54 Título: **Uso de una mezcla de sales como aditivo en una batería de gel de litio**

30 Prioridad:

20.11.2017 FR 1760903

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2024

73 Titular/es:

BLUE SOLUTIONS (100.0%)
Odet
29500 Ergué Gabéric, FR

72 Inventor/es:

DESCHAMPS, MARC;
LECUYER, MARGAUD;
BOUCHET, RENAUD y
ROLLAND, JULIEN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 965 048 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

Uso de una mezcla de sales como aditivo en una batería de gel de litio

La presente invención se refiere al campo técnico general de las baterías de litio.

Más particularmente, la invención se refiere al uso de iones nitrato a modo de coaniones en una batería recargable de gel de litio metálico que no comprende iones polisulfuro. En particular, la invención se refiere al uso simultáneo de una primera sal que comprende un anión nitrato (NO_3^-) y de una segunda sal que comprende un anión diferente del nitrato, siendo al menos una de la primera y la segunda sal una sal de litio, como promotoras de conductividad iónica en una batería recargable de gel de litio metálico. La invención también se refiere a una batería de gel de litio que comprende una mezcla de dicha primera sal y dicha segunda sal, a un electrolito gelificado no acuoso que comprende una mezcla de este tipo y a un electrodo positivo para una batería de litio que comprende dicha mezcla.

Las baterías de litio están particularmente destinadas a vehículos automóviles, así como al almacenamiento estacionario de energía eléctrica.

Entre las baterías de litio, las baterías de litio-metal-polímero (o LMP) son baterías "completamente sólidas" que generalmente se presentan en forma de un conjunto de películas delgadas superpuestas. En su composición, se incluyen cuatro películas funcionales: i) un electrodo negativo (ánodo) de litio metálico o de aleación de litio que garantiza el suministro de iones de litio cuando la batería está descargada, ii) un electrolito de polímero sólido conductor de iones de litio, iii) un electrodo positivo (cátodo) compuesto por un material de electrodo activo que actúa como receptáculo donde se intercalan los iones de litio, y por último iv) un colector de corriente en contacto con el electrodo positivo que permite garantizar la conexión eléctrica.

El electrolito de polímero sólido generalmente está compuesto de un polímero a base de óxido de polietileno (POE) y de al menos una sal de litio; el electrodo positivo habitualmente es un material cuyo potencial de trabajo es inferior a 4 V frente al Li^+/Li , tal como, por ejemplo, un óxido metálico (como, por ejemplo, V_2O_5 , LiV_3O_8 , LiCoO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Mn}_x\text{Co}_z\text{O}_2$ (siendo $x+y+z=1$), (por ejemplo, los compuestos $1/3$, $1/3$, $1/3$ y $0,6$, $0,2$, $0,2$)), LiNiO_2 , LiMn_2O_4 y $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$...) o un fosfato de tipo LiMPO_4 , donde M representa un catión metálico seleccionado del grupo de Fe, Mn, Co, Ni y Ti, o combinaciones de estos cationes, como, por ejemplo, LiFePO_4 , y también contiene carbono y un polímero; y el colector de corriente generalmente está constituido por una hoja de metal. La conductividad de los iones está garantizada por la disolución de la sal de litio en el polímero que entra en la composición del electrolito sólido.

Las baterías de litio y, en particular, las baterías LMP, presentan un número determinado de ventajas.

En primer lugar, la densidad másica de las baterías LMP es del orden de 120 a 180 Wh/kg, es decir, una densidad energética como mínimo 2,5 veces más elevada que la de las baterías de plomo para vehículos térmicos (30-50 Wh/kg). Las baterías LMP tampoco tienen efecto memoria y por tanto no es necesario descargarlas completamente antes de recargarlas, como en el caso de algunas otras tecnologías (Ni-Cd). Por último, con una tensión idéntica a la de las baterías de iones de litio (del orden de 3,4 V), las baterías LMP no requieren mantenimiento y tienen una vida útil de casi 10 años, lo que resulta interesante desde el punto de vista comercial y lo que las hace relevantes para aplicaciones que requieran tracción eléctrica.

No obstante, las baterías LMP presentan un inconveniente importante. De hecho, para usarlas, se deben mantener a una temperatura de aproximadamente 60-80 °C, lo que casi obliga a mantenerlas cargadas dejando el vehículo enchufado a la red eléctrica cuando no está en marcha. En su defecto, las baterías LMP se agotan en unos pocos días debido al mantenimiento de su temperatura.

Una de las soluciones para superar este problema, es el uso de baterías de litio que constan, al igual que en las baterías LMP, de un electrodo negativo constituido por una hoja de litio metálico o una aleación de litio y un electrodo positivo constituido por un material capaz de insertar iones de litio, pero en las que el electrolito polimérico se sustituye por un electrolito gelificado (baterías de litio-metal-gel). De hecho, estas baterías presentan temperaturas de funcionamiento más bajas que las de las baterías LMP, en particular, del orden de 0 a 60 °C. Sin embargo, durante el funcionamiento de estas baterías, se forma una espuma de litio en la superficie del electrodo negativo. Esta espuma de litio se debe a una electrodeposición de mala calidad en el electrodo negativo, lo que tiene como consecuencia afectar a la vida útil de estas baterías, en particular, debido a la falta de robustez de la capa de pasivación en la superficie del electrodo de litio.

De hecho, durante el funcionamiento de la batería, la denominada capa de pasivación (también conocida por el nombre inglés "*Solid Electrolyte Interface*" o SEI) se forma en el electrodo negativo. Esta capa de pasivación se produce, concretamente, por reducción del electrolito en la superficie del electrodo negativo desde el primer ciclo de la batería, consumiendo una parte de los iones de litio presentes en el electrolito. Esta capa de pasivación es indispensable para el buen funcionamiento del electrodo negativo y su calidad es decisiva para su rendimiento futuro y el de la batería que la comprende. Debe presentar un número determinado de cualidades: i) ser suficientemente conductora para los iones de litio, ii) no conductora de electrones y iii) presentar una buena resistencia mecánica. De hecho, cuando la calidad de la capa de pasivación no es suficiente, se observa una pérdida progresiva de capacidad y/o de eficiencia coulombica de la batería y una reducción de su vida útil.

Ya se han propuesto diversas soluciones para mejorar la calidad de la capa de pasivación en baterías de litio que comprenden un electrodo negativo de litio metálico, en particular, la adición de aditivos, concretamente, en la composición del electrolito.

5 A modo de ejemplo, se puede mencionar en concreto la adición de carbonato de vinileno como lo describe, por ejemplo, H. Ota. *et al.* (Electrochimica Acta, 2004, 49, 565-572).

Sin embargo, estas soluciones no son del todo satisfactorias, en particular, porque las sales de litio que habitualmente se usan en las baterías de litio siguen siendo caras y la ciclabilidad, incluso en presencia de tales aditivos, está limitada a menos de 100 ciclos.

10 También se conoce el uso de nitrato de litio como aditivo en el electrolito de baterías de litio-azufre. Las baterías de litio-azufre comprenden un electrodo negativo a base de litio metálico o de una aleación a base de litio, un electrodo positivo generalmente de carbono poroso y que comprende un material activo de electrodo positivo a base de azufre o de un compuesto orgánico que contiene azufre, estando dichos electrodos separados por un separador impregnado con un electrolito que comprende iones de litio disueltos en un disolvente. Las baterías de litio-azufre son uno de los sistemas de almacenamiento electroquímico de energía más prometedores, en teoría, estas baterías pueden alcanzar una capacidad específica y una densidad másica de energía elevadas de 1675 mAh/g_{Azufre} y 2600 Wh/kg_{Azufre}, respectivamente. Sin embargo, el interés por las baterías de litio-azufre se ve atenuado por un número determinado de problemas, entre los cuales figura el problema de la lanzadera redox (también conocida por el nombre inglés "redox shuttle") debido concretamente a la presencia de iones polisulfuro generados por la reducción de azufre dentro del electrodo positivo. Los iones polisulfuro formados en el electrodo positivo son solubles en la mayoría de los electrolitos líquidos. Por tanto, estos migran hacia el electrodo negativo, donde se vuelven a reducir. Este fenómeno ralentiza considerablemente la carga de este tipo de baterías al consumir parte de la corriente para alimentar la lanzadera redox. Para combatir este fenómeno, ya se ha propuesto, en concreto por Li W. *et al.* (Nature Communications, DOI: 10, 1038/ncomms8436, 2015, páginas: 1-8), añadir pequeñas cantidades (del orden de aproximadamente 0,15 M o 0,75 M) de nitrato de litio como aditivo en el electrolito de baterías de litio-azufre que contienen una sal de litio e iones polisulfuro con el fin de generar un efecto sinérgico entre dichos iones polisulfuro y el nitrato de litio para formar una capa de pasivación estable, lo que supuestamente reduce el fenómeno de lanzadera redox. Sin embargo, esta solución no se puede aplicar a baterías que no constan de un electrodo positivo a base de azufre y, por tanto, no tienen iones polisulfuro en el electrolito.

30 El documento EP 2 562 865 A1 divulga un gel electrolítico que comprende un disolvente no acuoso y un componente gelificante, comprendiendo el disolvente una mezcla de dos sales de litio que consiste en una sal principal elegida de entre LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, Lil, LiNO₃, LiCF₃SO₃ y LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(CF₃CF₂SO₂)₂, en una proporción másica del 70-100 %, y una sal auxiliar elegida de entre LiB(C₂O₄)₂ y LiBF₂(C₂O₄), en una proporción másica de 0-30 %, estando comprendida la concentración total de sales de litio dentro del disolvente entre 0,5 y 1,5 M.

35 Por tanto, los inventores se fijaron el objetivo de proponer una solución que permitiera remediar los problemas encontrados con las baterías gelificadas de litio. En particular, los inventores se fijaron el objetivo de proponer una solución que permitiera mejorar la vida útil de las baterías gelificadas de litio.

40 De manera bastante contraintuitiva, los inventores han descubierto que el uso como aditivo en una batería recargable de gel de litio metálico que no comprende iones polisulfuro, de una mezcla que comprende al menos dos sales, mezcla en la que una primera sal comprende un anión nitrato (NO₃⁻) y una segunda sal comprende un anión diferente del nitrato, siendo al menos una de las sales primera y segunda una sal de litio, y esto donde

- α , β , γ y δ son tales que se respeta la electroneutralidad de los compuestos de fórmulas M α (NO₃) β y M' γ A δ ,

entendiéndose que:

- la relación molar de las sales S1 y S2 (RM_{S1/S2}), definida por la siguiente ecuación (1) $\frac{\beta \cdot n_1}{\delta \cdot n_2}$ (1), es superior a 1,5,

45 como promotoras de la conductividad iónica en una batería recargable de gel de litio metálico que comprende al menos un electrodo positivo, al menos un electrolito no acuoso y al menos un electrodo negativo a base de litio metálico o de una aleación de litio, estando gelificado(s) uno y/u otro de dicho electrodo positivo y dicho electrolito y formando un complejo {electrolito + electrodo positivo} y estando dicha batería libre de iones polisulfuro.

La presencia de las sales S1 y S2, tales como se han definido anteriormente, en dicha batería permite, de forma ventajosa, mejorar su vida útil.

50 En el sentido de la presente invención, se entiende por complejo {electrolito + electrodo positivo}, el conjunto de elementos que constituyen el electrolito y el electrodo positivo.

Según este uso, las sales S1 y S2 pueden estar presentes, antes del primer ciclo de carga/descarga de dicha batería, indistintamente en el electrolito y/o en el electrodo positivo, siempre que se respete la relación molar RM_{S1/S2} definida anteriormente.

De este modo, las siguientes variantes constituyen unas formas de realización de dicho uso:

- 1) el electrolito contiene al menos una sal S1 y al menos una sal S2 y el electrodo positivo no contiene ni sal S1 ni sal S2, o
- 2) el electrolito no contiene ni sal S1 ni sal S2 y el electrodo positivo contiene al menos una sal S1 y al menos una sal S2, o
- 3) el electrolito contiene únicamente una sal S1 y el electrodo positivo contiene únicamente una sal S2, o
- 4) el electrolito contiene únicamente una sal S2 y el electrodo positivo contiene únicamente una sal S1, o
- 5) el electrolito y el electrodo positivo contienen cada uno al menos una sal S1 y al menos una sal S2, pudiendo ser las relaciones molares de las sales S1 y S2 dentro del electrolito ($RM_{S1/S2 \text{ Electrolito}}$) y dentro del electrodo positivo ($RM_{S1/S2 \text{ Electr. Positivo}}$) idénticas o diferentes entre sí siempre que se respete la relación molar $RM_{S1/S2}$ dentro de la batería y tal y como se ha definido anteriormente, es decir, que sea superior a 1,5, o
- 6) el electrolito contiene únicamente una de las sales S1 y S2 y el electrodo positivo contiene al menos una sal S1 y al menos una sal S2, o
- 7) el electrolito contiene al menos una sal S1 y al menos una sal S2 y el electrodo positivo contiene únicamente una de las sales S1 y S2.

Según una forma de realización preferida de la invención, la relación molar $RM_{S1/S2}$ es superior o igual a 10, e incluso más preferiblemente varía de 10 a 30.

La cantidad total de sales S1 y S2 presentes dentro de dicha batería también se puede definir como % en masa. En este caso, la cantidad total de sales S1 y S2 se expresa con respecto a la masa total del complejo que comprende el electrolito y el electrodo positivo (complejo {electrolito + electrodo positivo}) y no con respecto a la masa total de dicha batería.

De este modo, según una forma de realización preferida de la invención, la masa total de sales S1 y S2 dentro de dicha batería varía del 0,5 al 30 % en masa e, incluso más preferiblemente, del 0,5 al 15% en masa, con respecto a la masa total de dicho complejo {electrolito + electrodo positivo}.

Los cationes M y M' de las sales S1 y S2 se pueden elegir en concreto de entre los metales alcalinos, en particular, de entre el litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio. Por supuesto, y como se ha indicado anteriormente, al menos uno de los cationes M y M' es un catión de litio.

Según una forma de realización preferida de la invención, tanto M como M' son cationes de litio.

De este modo, según una forma de realización preferida de la invención, la sal S1 es nitrato de litio ($LiNO_3$).

El anión A se puede elegir en concreto de entre los aniones triflato, perclorato, perfluorato, hexafluorofosfato (PF_6^-), bis(trifluorometanosulfonil)imida ($TFSI^-$), bis(fluorosulfonil)imida (FSI^-), bis(pentafluoroetilsulfonil)imida ($BETI^-$), tetrafluoroborato (BF_4^-), y bis(oxalato)borato.

De entre las sales S2, se pueden citar en particular bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio ($LiTFSI$) y bis(fluorosulfonil)imida de litio ($LiFSI$), siendo estas dos sales S2 particularmente preferidas según la invención.

Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, la mezcla comprende nitrato de litio como sal S1 y $LiTFSI$ o $LiFSI$ como sal S2.

Como se ha detallado anteriormente para el primer objetivo de la invención, según la variante 1) de realización del uso, el electrolito comprende al menos una sal S1 y al menos una sal S2.

La invención se refiere, por tanto, a un electrolito no acuoso gelificado para batería de gel de litio, estando dicho electrolito caracterizado por que comprende al menos un disolvente, al menos un polímero gelificante y al menos una mezcla:

- i) de una primera sal S1 de fórmula $M_\alpha(NO_3)_\beta$ en una concentración molar C1 y un número de moles n1, y
- ii) de una segunda sal S2 de fórmula $M'_\gamma A_\delta$ en una concentración molar C2 y un número de moles n2, para las que:
 - M y M' son cationes orgánicos o inorgánicos, entendiéndose que al menos uno de M y M' es un catión de litio, y
 - A es un anión,
 - α , β , γ y δ son tales que se respeta la electroneutralidad de los compuestos de fórmulas $M_\alpha(NO_3)_\beta$ y $M'_\gamma A_\delta$,

- la concentración molar total $[C1 + C2]$ de las sales S1 y S2 varía de 0,5 a 10 mol/l, y

- la relación molar de las sales S1 y S2 ($RM_{S1/S2}$), definida por la siguiente ecuación (1) $\frac{\beta \cdot n_1}{\delta \cdot n_2}$ (1), es superior a 1,5.

5 Según una forma de realización preferida, la concentración molar C1 de la sal S1 en dicho electrolito es superior o igual a 1 mol/l y, aún más preferiblemente, dicha concentración molar C1 varía de 1,5 a 5 mol/l.

El o los disolventes del electrolito no acuoso gelificado se pueden elegir de entre éteres lineales o cíclicos, carbonatos, disolventes azufrados tales como sulfolano y dimetilsulfóxido, ésteres lineales o cíclicos (lactonas), nitrilos, etc...

10 De entre estos disolventes, se pueden mencionar en particular éter dimetílico, éter dimetílico de polietilenglicol (o PEGDME) tal como éter dimetílico de tetraetilenglicol (TEGDME), dioxolano, carbonato de etileno (CE), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de isopropilo de metilo (MiPC), acetato de etilo, butirato de etilo (EB) y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el o los disolventes representan del 20 al 89,5 % en masa, incluso más preferiblemente, del 35 al 75 % en masa, con respecto a la masa total del electrolito no acuoso gelificado.

15 El o los polímeros gelificantes del electrolito no acuoso gelificado se pueden elegir de entre poliolefinas tales como homopolímeros o copolímeros de etileno y de propileno, o una mezcla de al menos dos de estos polímeros; homopolímeros y copolímeros de óxido de etileno (p. ej. POE, copolímero de POE), óxido de metileno, óxido de propileno, epiclorhidrina o éter glicídico de alilo y mezclas de los mismos; polímeros halogenados tales como homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, fluoruro de vinilideno (PVdF), cloruro de vinilideno, tetrafluoruro de etileno o clorotrifluoroetileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP) y mezclas de los mismos; homopolímeros y copolímeros de estireno y mezclas de los mismos; polímeros vinílicos; polímeros que no son conductores electrónicos de tipo aniónico tales como poli(sulfonato de estireno), ácido poli(acrílico), poli(glutamato), alginato, pectina, carragenano y mezclas de los mismos; poliacrilatos; acetato de celulosa; poliamidas; poliésteres; poliuretano; alcohol polivinílico; y una de las mezclas de los mismos.

25 El o los polímeros representan preferiblemente del 10 al 60% en masa y, aún más preferiblemente, del 15 al 50% en masa, con respecto a la masa total de la solución electrolítica no acuosa gelificada.

Como se ha indicado anteriormente, y según la variante 2), el electrodo positivo puede contener al menos una sal S1 y al menos una sal S2, siendo por tanto la mezcla de las sales S1 y S2 un ingrediente del material que constituye el electrodo positivo de la batería antes de su primer ciclo de carga/descarga.

30 La invención tiene, por tanto, como segundo objetivo un electrodo compuesto positivo gelificado para una batería de gel de litio, estando dicho electrodo compuesto caracterizado por que comprende al menos un material activo de electrodo positivo capaz de insertar iones de litio de manera reversible, al menos un aglutinante polimérico, al menos un disolvente, al menos un polímero gelificante y al menos una mezcla:

i) de una primera sal S1 de fórmula $M_\alpha(NO_3)_\beta$ en una concentración molar C1 y un número de moles n_1 , y

ii) de una segunda sal S2 de fórmula $M'_\gamma A_\delta$ en una concentración molar C2 y un número de moles n_2 , para las que:

35 - M y M' son cationes orgánicos o inorgánicos, entendiéndose que al menos uno de M y M' es un catión de litio, y

- A es un anión,

- α , β , γ y δ son tales que se respeta la electroneutralidad de los compuestos de fórmulas $M_\alpha(NO_3)_\beta$ y $M'_\gamma A_\delta$, siendo dicha mezcla tal que:

40 - la concentración molar total $[C1 + C2]$ de las sales S1 y S2 varía de 0,5 a 10 mol/l, y

- la relación molar de las sales S1 y S2 ($RM_{S1/S2}$), definida por la siguiente ecuación (1) $\frac{\beta \cdot n_1}{\delta \cdot n_2}$ (1), es superior a 1,5.

El o los disolventes, así como el o los polímeros gelificantes son tales como se han definido según el segundo objetivo de la invención.

45 Según el tercer objetivo de la invención, la mezcla de sales S1 y S2 representa preferiblemente del 0,5 al 10 % en masa y, aún más preferiblemente, del 2 al 6 % en masa, con respecto a la masa total de dicho electrodo positivo.

El material activo del electrodo positivo se puede elegir en concreto de entre fosfatos de hierro litiados, óxidos de vanadio VO_x ($2 \leq x \leq 2,5$), LiV_3O_8 , $Li_yNi_{1-x}Co_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$), $LiNi_yMn_xCo_zO_2$ ((siendo $x+y+z=1$), tales como,

por ejemplo, compuestos en los que $x=1/3$, $y=1/3$ y $z=1/3$, o $x=0,6$, $y=0,2$ y $z=0,2$), espinelas de manganeso $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{V}, \text{Ni}$, $0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 1$), usados solos o en mezclas.

Según una forma de realización preferida de la invención, el material activo del material del electrodo positivo se elige de entre fosfatos de hierro litados, tales como, en particular, LiFePO_4 .

- 5 El material activo del electrodo representa preferiblemente del 55 al 90 % en masa y, aún más preferiblemente, aproximadamente del 70 al 90 % en masa, con respecto a la masa total del material del electrodo positivo.

El aglutinante polimérico se puede elegir de entre PVdF, un copolímero de PVdF, polioxi-etileno (POE), un copolímero de POE, un polímero conductor de tipo catiónico, poliolefinas tales como en particular polietileno, copolímeros de poliolefina tales como en particular copolímeros de polietileno, poliuretano, poliamidas, acetato de celulosa, poliésteres, alcohol polivinílico y una de las mezclas de los mismos.

- 10 El aglutinante polimérico representa preferiblemente aproximadamente del 2 al 20 % en masa y, aún más preferiblemente, del 3 al 15 % en masa, con respecto a la masa total del material del electrodo positivo.

El electrodo compuesto positivo además puede contener al menos un aditivo de conducción electrónica. En este caso, un aditivo de este tipo puede elegirse en concreto de entre las cargas carbonosas tales como el negro de humo, grafito, fibras de carbono y nanofibras, nanotubos de carbono y grafeno; partículas de al menos un metal conductor tal como el aluminio, platino, hierro, cobalto y níquel; y una de las mezclas de los mismos.

- 15 El aditivo de conducción electrónica representa preferiblemente del 0 al 10 % en masa y, aún más preferiblemente, del 0 al 3 % en masa, con respecto a la masa total del material del electrodo positivo.

Según una forma de realización preferida de la invención, el electrodo positivo se deposita sobre un colector de corriente. El colector del electrodo positivo es entonces preferiblemente de aluminio, eventualmente, recubierto con una capa carbonosa.

- 20 Por último, la invención tiene como tercer objetivo una batería de gel de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo a base de litio metálico o de una aleación de litio, un electrolito dispuesto entre dicho electrodo positivo y dicho electrodo negativo, estando dicha batería caracterizada por que:

- 25 está libre de iones polisulfuro, y

comprende:

i) una primera sal S1 de fórmula $\text{M}_\alpha(\text{NO}_3)_\beta$ en un número de moles n_1 , y

ii) una segunda sal S2 de fórmula $\text{M}'_\gamma\text{A}_\delta$ en un número de moles n_2 , para las que:

- 30 - M y M' son cationes orgánicos o inorgánicos, entendiéndose que al menos uno de M y M' es un catión de litio, y

- A es un anión,

- α , β , γ y δ son tales que se respeta la electroneutralidad de los compuestos de fórmulas $\text{M}_\alpha(\text{NO}_3)_\beta$ y $\text{M}'_\gamma\text{A}_\delta$,

- la relación molar de las sales S1 y S2 ($\text{RM}_{\text{S1/S2}}$), definida por la siguiente ecuación (1) $\frac{\beta \cdot n_1}{\delta \cdot n_2}$ (1), es superior a 1,5,

- 35 estando dichas sales S1 y S2, independientemente la una de la otra, presentes indistintamente, antes del primer ciclo de carga/descarga de dicha batería, dentro del electrolito y/o dentro del electrodo positivo,

estando gelificado(s) uno y/u otro de dicho electrodo positivo y dicho electrolito.

De este modo, según la invención, las sales S1 y S2 se introducen antes de la primera carga de la batería, ya sea en forma de mezcla en el electrolito y/o en el electrodo positivo, ya sea que una de las sales se introduce por separado en el electrolito o en el electrodo positivo de la batería.

- 40 Según una forma de realización preferida de la invención, la cantidad total de mezcla de sales S1 y S2 en el conjunto de elementos que constituyen el complejo {electrolito + electrodo positivo}, varía del 0,5 al 30 % en masa y, aún más preferiblemente, del 0,5 al 15 % en masa, con respecto a la masa total de dicha batería.

En la batería de litio según la presente invención, el espesor de los diferentes elementos de la batería es generalmente del orden de 1 a cien micrómetros.

- 45 La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, a los que, sin embargo, no está limitada.

Ejemplos

La ventaja de usar una mezcla de sales S1 y S2 tal y como se define según la presente invención en la composición del electrolito y/o del electrodo positivo se puede medir mediante la caracterización de la electrodeposición de litio en una celda simétrica litio/electrolito/litio y mediante el seguimiento del ciclo de celdas completas.

5 Ejemplo 1: Demostración del efecto de la mezcla de sales S1 y S2 sobre la calidad de la electrodeposición de litio

La calidad de la electrodeposición de litio se pudo evaluar mediante ciclos en celdas simétricas de litio/electrolito/litio. Estos ensayos permitieron caracterizar la estabilidad de los electrolitos no acuosos gelificados conformes a la invención en comparación con un electrolito no acuoso gelificado que no forma parte de la presente invención.

10 Las evaluaciones se realizaron con litio metálico; se evaluó la solución electrolítica sola mediante impregnación de un separador de poliolefina vendido con el nombre comercial BPF Bolloré Porous Film por la empresa Bolloré.

Se prepararon soluciones electrolíticas usando LiTFSI como sal S2 (vendida por la empresa 3M), LiNO₃ como sal S1 (vendida por la empresa Alfa Aesar) y éter dimetílico de polietilenglicol (PEGDME 250 g/mol VENDIDO por la empresa Sigma Aldrich). Las soluciones electrolíticas se prepararon disolviendo las sales de litio en PEGDME, bajo agitación magnética a temperatura ambiente.

Se evaluaron tres soluciones electrolíticas A, B y C que tenían la composición indicada en la siguiente tabla 1:

TABLA 1

Soluciones	A (*)	B	C
PEGDME (% en masa)	88,00	55,00	69,00
LiNO ₃ (% en masa)	3,60	13,50	24,80
LiTFSI (% en masa)	8,40	31,50	6,20
Concentración total de sales (en mol/l)	0,9	4,2	4,8
Relación molar [NO ₃]/[TFSI ⁻]	1,8	1,8	16,7
Concentración de NO ₃ ⁻ (en mol/l)	0,6	2,7	4,5

(*) solución electrolítica comparativa, que no forma parte de la invención.

20 Sólo las soluciones B y C son conformes a la presente invención. En particular, la solución comparativa A presenta la misma relación molar [NO₃]/[TFSI⁻] que la solución B, conforme a la invención, pero un contenido total de sales inferior a 1 mol/l.

A continuación, se prepararon tres celdas completas, cada una usando una de las soluciones electrolíticas A, B o C tal como las preparadas anteriormente.

25 El separador se empapó en la solución electrolítica, eliminándose el exceso de solución con papel absorbente e intercalándose luego entre dos láminas de litio metálico, teniendo cada una un espesor de 50 µm. De este modo se obtuvieron tres celdas, denominadas, respectivamente, celdas A, B y C.

Las celdas se probaron en ciclos galvanostáticos (corriente constante) a 40 °C, a 300 µA/cm² durante 4 horas, luego se invirtió el sentido de la corriente durante 4 horas.

30 Los resultados obtenidos se recogen en la figura 1 adjunta en la que la tensión (en V) varía en función del tiempo en horas. En esta figura, la curva en trazos negros corresponde a la celda A que comprende la solución electrolítica A (celda no conforme a la invención), la curva en trazos gris oscuro corresponde a la celda B que comprende la solución electrolítica B y la curva en trazos gris claro corresponde a la celda C que comprende la solución electrolítica C.

35 Estos resultados muestran la buena estabilidad de la polarización cíclica de las celdas B y C conformes a la invención, mientras que la celda A, que no forma parte de la invención, presenta una muy mala estabilidad. Estos resultados también muestran que cuanto más elevada es la concentración molar de NO₃⁻, más estable es la polarización ciclo tras ciclo.

Ejemplo 2: Preparación de una batería de gel de litio conforme a la presente invención

Se preparó una celda completa que tenía la siguiente constitución:

Electrolito gelificado (según el segundo objetivo de la invención):

- 20 g, es decir, 40 % en masa de una solución que comprende 13,75 % en masa de LiNO_3 (es decir, 2,45 mol/l) (Alfa Aesar) y 13,75 % en masa de LiTFSI (es decir, 0,59 mol/l) (empresa 3M) en éter dimetílico de polietilenglicol (PEGDME 250 g/mol vendido por la empresa Aldrich);
 - 20 g, es decir, 40 % en masa de PVdF Solef 21510 (Solvay);
- 5 - 10 g o 20 % en masa de polioxietileno (POE 1L vendido por la empresa Sumitomo Seika).

Los diferentes constituyentes del electrolito gelificado se mezclaron en un mezclador vendido con el nombre comercial Plastograph® por la empresa Brabender® a una temperatura de 110 °C. A continuación, la mezcla así obtenida se laminó a 110 °C en forma de una película de electrolito gelificado con un espesor de aproximadamente 20 µm.

El electrolito gelificado preparado de este modo presentaba las características que se resumen en la siguiente tabla 2:

TABLA 2

Constituyentes	
PEGDME (% en masa)	29,00
LiNO_3 (% en masa)	5,5
LiTFSI (% en masa)	5,5
Concentración total de sales (en mol/l)	3,04
Relación molar $[\text{NO}_3^-]/[\text{TFSI}^-]$	4,16
Concentración de NO_3^- (en mol/l)	2,45

Electrodo positivo gelificado (Electrodo positivo gelificado que comprende una mezcla de LiNO_3 y LiTFSI según el tercer objetivo de la invención):

- 74% en masa de LiFePO_4 vendido con el nombre comercial LFP P600A por la empresa Pulead;
 - 16% en masa de una solución electrolítica que comprende 13,75 % en masa (es decir, 2,45 mol/l) de LiNO_3 (Alfa Aesar) y 13,75 % en masa (es decir, 0,49 mol/l) de LiTFSI (empresa 3M) en éter dimetílico de polietilenglicol (PEGDME 250 g/mol vendido por la empresa Aldrich);
 - 8% en masa de óxido de polietileno (POE 1L vendido por la empresa Sumitomo);
- 20 - 2% en masa de negro de humo vendido con el nombre comercial Ketjenblack® EC600JD por la empresa Akzo Nobel.

Los diferentes constituyentes del electrodo positivo se mezclaron en un mezclador vendido con el nombre comercial Plastograph® por la empresa Brabender® a una temperatura de 110 °C. A continuación, la mezcla así obtenida se laminó a 80 °C en forma de una película de electrodo positivo gelificado con un espesor de aproximadamente 30 µm.

25 Ensamblaje de las celdas:

Como electrodo negativo se usó una tira de chapa de litio metálico con un espesor de 50 µm.

Como colector de corriente para el electrodo positivo se usó un colector de corriente de aluminio con revestimiento de carbono (Armor). Las diferentes capas de litio/electrolito gelificado/electrodo positivo gelificado/colector se laminaron a una presión de 5 bares y a una temperatura de 80 °C para fabricar la batería. La laminación se realizó en una atmósfera controlada (punto de rocío - 40 °C).

A continuación, las celdas preparadas de ese modo se encerraron en un envoltorio estanco termosellable para protegerlas de la humedad.

La batería así preparada se probó en ciclos galvanostáticos (corriente constante) a 40 °C. El primer ciclo se efectuó a C/10 (carga en 10 horas) y D/10 (descarga en 10 horas) y los siguientes ciclos a C/4 (carga en 4 horas) y D/2 (descarga en 2 horas).

El perfil de tensión (en V) en función de la capacidad de descarga de la batería (en mA.h/g) se recoge en la figura 2 adjunta. En esta figura la curva en trazos continuos corresponde al ciclo 1 (C/10; D/10) y la curva en trazos punteados corresponde al ciclo 2 (C/4; D/2).

La evolución de la capacidad de descarga de la batería (en mAh/g) y de la eficiencia coulombica (en %) en función del número de ciclos se recoge en la figura 3 adjunta. En esta figura, la curva con los círculos llenos y la línea continua corresponde a la capacidad de descarga y la curva con los círculos vacíos y la línea discontinua corresponde a la eficiencia coulombica.

- 5 De estos resultados se desprende que el perfil de tensión muestra una baja polarización en el ciclo, lo que se traduce en una buena cinética dentro de la batería. Por otro lado, la capacidad y la eficiencia son estables, lo que se traduce en una buena reversibilidad del proceso electroquímico.

REIVINDICACIONES

1. Uso simultáneo:

i) de una primera sal S1 de fórmula $M_{\alpha}(\text{NO}_3)_{\beta}$ en un número de moles n_1 ,

ii) de una segunda sal S2 de fórmula $M'_{\gamma}A_{\delta}$ en un número de moles n_2 ,

para las que:

- M y M' son cationes orgánicos o inorgánicos, entendiéndose que al menos uno de M y M' es un catión de litio, y
- A es un anión,
- α , β , γ y δ son tales que se respeta la electroneutralidad de los compuestos de fórmulas $M_{\alpha}(\text{NO}_3)_{\beta}$ y $M'_{\gamma}A_{\delta}$,

- la relación molar de las sales S1 y S2 ($\text{RM}_{\text{S1/S2}}$), definida por la siguiente ecuación (1) $\frac{\beta \cdot n_1}{\delta \cdot n_2}$ (1), es superior a 1,5,

como promotoras de la conductividad iónica en una batería recargable de gel de litio metálico que comprende al menos un electrodo positivo, al menos un electrolito no acuoso y al menos un electrodo negativo a base de litio metálico o de una aleación de litio, estando gelificado(s) uno y/u otro de dicho electrodo positivo y dicho electrolito y formando un complejo {electrolito + electrodo positivo} y estando dicha batería libre de iones polisulfuro.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que:

1) el electrolito contiene al menos una sal S1 y al menos una sal S2 y el electrodo positivo no contiene ni sal S1 ni sal S2, o

2) el electrolito no contiene ni sal S1 ni sal S2 y el electrodo positivo contiene al menos una sal S1 y al menos una sal S2, o

3) el electrolito contiene únicamente una sal S1 y el electrodo positivo contiene únicamente una sal S2, o

4) el electrolito contiene únicamente una sal S2 y el electrodo positivo contiene únicamente una sal S1, o

5) el electrolito y el electrodo positivo contienen cada uno al menos una sal S1 y al menos una sal S2, pudiendo ser las relaciones molares de las sales S1 y S2 dentro del electrolito ($\text{RM}_{\text{S1/S2 Electrolito}}$) y dentro del electrodo positivo ($\text{RM}_{\text{S1/S2 Electr. Positivo}}$) idénticas o diferentes entre sí siempre que la relación molar $\text{RM}_{\text{S1/S2}}$ dentro de la batería sea superior a 1,5, o

6) el electrolito contiene únicamente una de las sales S1 y S2 y el electrodo positivo contiene al menos una sal S1 y al menos una sal S2, o

7) el electrolito contiene al menos una sal S1 y al menos una sal S2 y el electrodo positivo contiene únicamente una de las sales S1 y S2.

3. Uso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la relación molar $\text{RM}_{\text{S1/S2}}$ es superior o igual a 10.

4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el contenido total de sales S1 y S2 varía del 0,5 % al 30 % en masa, con respecto a la masa de dicho complejo {electrolito + electrodo positivo}.

5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los cationes M y M' de las sales S1 y S2 se eligen de entre los metales alcalinos.

6. Uso según la reivindicación 5, caracterizado por que los metales alcalinos se eligen de entre el litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio.

7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que M y M' son ambos cationes de litio.

8. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la sal S1 es nitrato de litio.

9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el anión A se elige de entre aniones triflato, perclorato, perfluorato, bis(trifluorometanosulfonil)imida, bis(fluorosulfonil)imida, bis(pentafluoroetilsulfonil)imida, tetrafluoroborato y bis(oxalato)borato.

10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la sal S2 se elige de entre bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio y bis(fluorosulfonil)imida de litio.

11. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la mezcla comprende nitrato de litio como sal S1 y bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio o bis(fluorosulfonil)imida de litio como sal S2.

5 12. Electrodo compuesto positivo gelificado para batería de gel de litio, estando dicho electrodo compuesto caracterizado por que comprende al menos un material activo de electrodo positivo capaz de insertar iones de litio de manera reversible, al menos un aglutinante polimérico, al menos un disolvente, al menos un polímero gelificante y al menos una mezcla:

i) de una primera sal S1 de fórmula $M_\alpha(NO_3)_\beta$ en una concentración molar C1 y un número de moles n1, y

10 ii) de una segunda sal S2 de fórmula $M'_\gamma A_\delta$ en una concentración molar C2 y un número de moles n2 y, para las que:

- M y M' son cationes orgánicos o inorgánicos, entendiéndose que al menos uno de M y M' es un catión de litio, y

- A es un anión,

15 - α , β , γ y δ son tales que se respeta la electroneutralidad de los compuestos de fórmulas $M_\alpha(NO_3)_\beta$ y $M'_\gamma A_\delta$,

siendo dicha mezcla tal que:

- la concentración molar total $[C1 + C2]$ de las sales S1 y S2 varía de 0,5 a 10 mol/l, y

- la relación molar de las sales S1 y S2 ($RM_{S1/S2}$), definida por la siguiente ecuación (1) $\frac{\beta \cdot n_1}{\delta \cdot n_2}$ (1), es superior a 1,5.

20 13. Electrodo según la reivindicación 12, caracterizado por que la mezcla de sales S1 y S2 representa del 0,5 al 10 % en masa, con respecto a la masa total de dicho electrodo positivo.

14. Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, caracterizado por que el material activo del electrodo positivo se elige de entre fosfatos de hierro litados.

25 15. Batería de gel de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo a base de litio metálico o de una aleación de litio, un electrolito dispuesto entre dicho electrodo positivo y dicho electrodo negativo, estando dicha batería caracterizada por que:

está libre de iones polisulfuro,

y comprende:

i) una primera sal S1 de fórmula $M_\alpha(NO_3)_\beta$ en un número de moles n1, y

30 ii) una segunda sal S2 de fórmula $M'_\gamma A_\delta$ en un número de moles n2,

para las que:

- M y M' son cationes orgánicos o inorgánicos, entendiéndose que al menos uno de M y M' es un catión de litio, y

- A es un anión,

35 - α , β , γ y δ son tales que se respeta la electroneutralidad de los compuestos de fórmulas $M_\alpha(NO_3)_\beta$ y $M'_\gamma A_\delta$,

- la relación molar de las sales S1 y S2 ($RM_{S1/S2}$), definida por la siguiente ecuación (1) $\frac{\beta \cdot n_1}{\delta \cdot n_2}$ (1), es superior a 1,5,

estando dichas sales S1 y S2, independientemente la una de la otra, presentes indistintamente, antes del primer ciclo de carga/descarga de dicha batería, dentro del electrolito y/o dentro del electrodo positivo,

40 estando gelificado(s) uno y/u otro de dicho electrodo positivo y dicho electrolito.

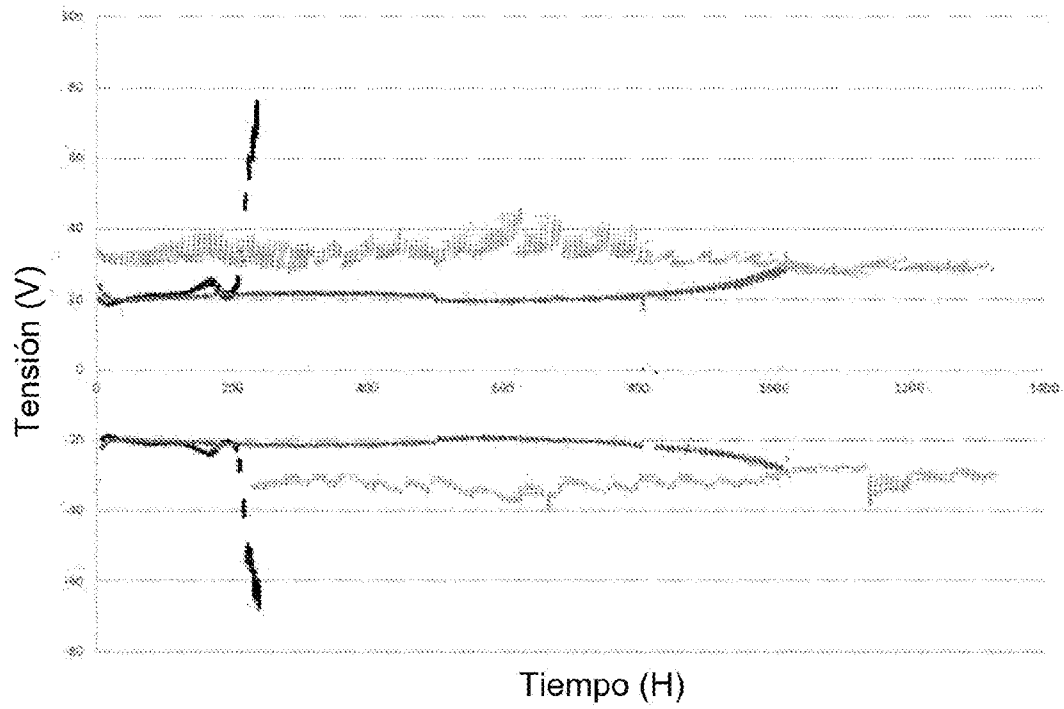


FIG.1

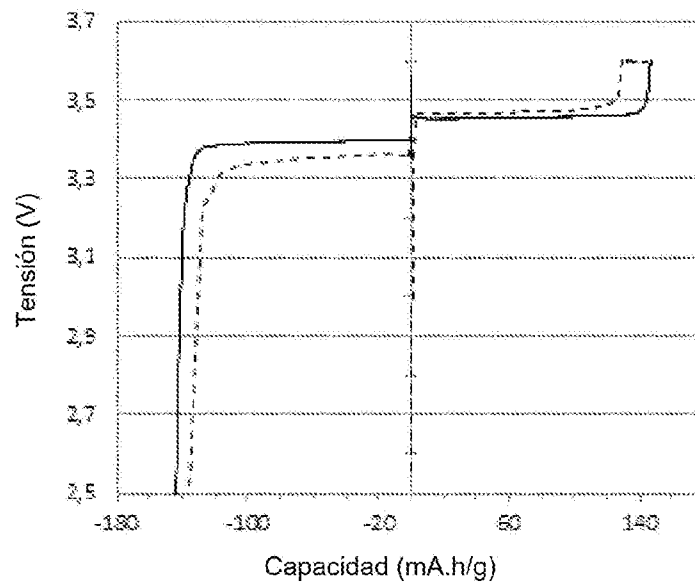


FIG.2

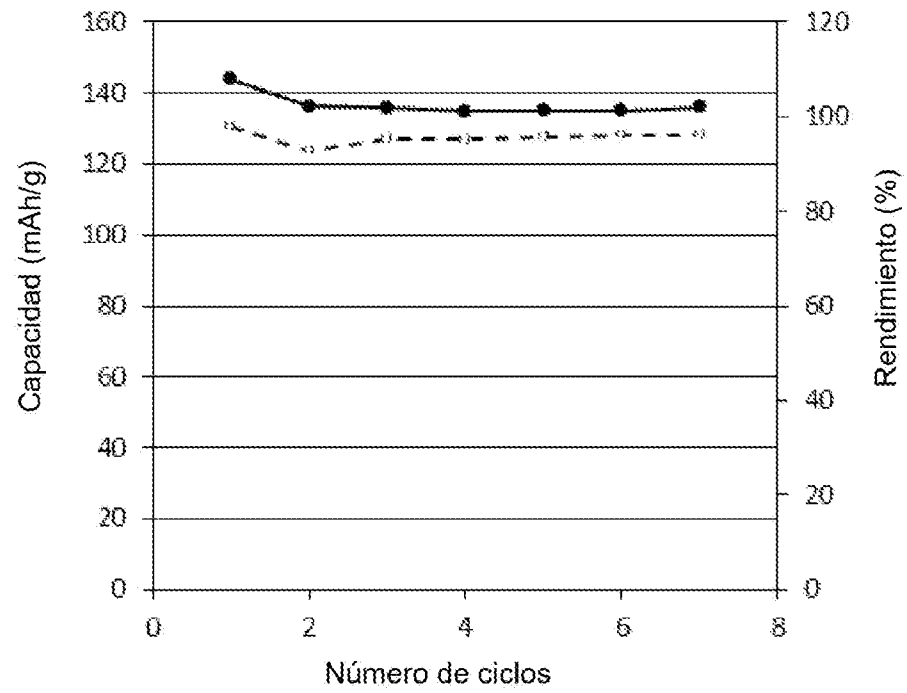


FIG.3