

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 944 407**

21 Número de solicitud: 202131179

51 Int. Cl.:

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 6/18 (2006.01)

H01M 4/60 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

20.12.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.06.2023

71 Solicitantes:

**M. TORRES DISEÑOS INDUSTRIALES, S.A.
UNIPERSONAL (100.0%)**

Ctra. Huesca, Km. 9

31119 TORRES DE ELORZ (Navarra) ES

72 Inventor/es:

TORRES MARTÍNEZ, Manuel;

LÓPEZ ARANGUREN, Pedro;

ORUE, Ander y

AGUESSE, Frederic

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

54 Título: **ELECTROLITO SÓLIDO, SU MÉTODO DE FABRICACIÓN, Y SU MÉTODO DE IMPREGNACIÓN**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un electrolito sólido para baterías de litio con electrodos porosos, que comprende una mezcla de PEO y sales de litio, caracterizado por que la mezcla de PEO comprende un 80% de PEO de bajo peso molecular medio y un 20% de PEO de alto peso molecular medio, estando el electrolito sólido configurado para la impregnación de uno o más electrodos de la batería. La invención también se refiere al método de fabricación del electrolito sólido de la invención, y al método de fabricación de electrodos impregnados con el electrolito sólido de la invención.

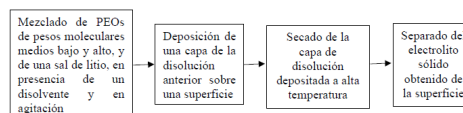


Fig. 1

DESCRIPCIÓN**ELECTROLITO SÓLIDO, SU MÉTODO DE FABRICACIÓN, Y SU MÉTODO DE IMPREGNACIÓN**

5

Sector de la técnica

La presente invención pertenece al campo de los electrolitos para baterías, más concretamente al campo de los electrolitos sólidos, y se refiere a una composición específica de electrolito sólido para ser impregnada en electrodos, de forma que dicho electrodo impregnado presenta tanto propiedades mejoradas como propiedades óptimas en relación a la conductividad iónica. La invención también se refiere al método de fabricación del electrolito sólido de la invención, y al método de fabricación de electrodos impregnados con el electrolito sólido de la invención.

15

Estado de la técnica

Actualmente las baterías electroquímicas más empleadas son las de ion-litio, debido a su gran capacidad de acumulación de energía y la gran cantidad de ciclos de carga y descarga que pueden soportar.

20

Dentro de la batería, uno de los componentes clave es el electrolito, encargado de conectar ambos electrodos (ánodo y cátodo) y permitir el desplazamiento de los iones de Li entre uno y otro, de forma que se genere a su vez una corriente eléctrica.

Si bien ha predominado el uso de baterías de electrolito líquido en los últimos años, las desventajas que éstas presentan tanto en materia de proceso de fabricación como de seguridad, así como su densidad energética limitada, han hecho que el sector empiece a ahondar en el campo del electrolito sólido para paliar esas problemáticas. Se pueden seleccionar distintos materiales para el electrolito sólido (electrolitos cerámicos, electrolitos poliméricos, electrolitos de vidrio, etc.), entre los cuales la solución de electrolito polimérico ofrece una serie de ventajas que han posicionado a esta opción como la de mayor aplicación industrial actualmente.

30

A su vez, las baterías de electrolito sólido polimérico no están exentas de problemas. En baterías convencionales de electrolito sólido, el electrolito, además de permitir el desplazamiento de iones, actúa de barrera entre los dos electrodos de la batería para evitar

posibles cortocircuitos. Uno de los puntos débiles de las baterías de electrolito sólido frente a las de electrolito líquido a día de hoy es la conductividad iónica, dado que, en estas últimas, el hecho de que el líquido abarque todo el interior de la batería favorece la circulación de iones por la misma.

- 5 En el caso de una batería de electrolito sólido polimérico, no sólo es necesario buscar un material para implementar el electrolito que permita esa buena circulación de iones, sino también maximizar el contacto entre la capa del electrolito y los materiales activos de ambos electrodos. Si el contacto no es bueno, la capacidad de carga/descarga y la densidad de potencia de la batería se ven resentidas.
- 10 A fin de mejorar por tanto las propiedades de las baterías con electrolito sólido polimérico, se ha probado por ejemplo utilizar diferentes polímeros o mezclas de polímeros como electrolito, o incluir distintas sales en la formulación del electrolito. Opciones conocidas en el estado de la técnica presentan electrolitos de óxido de polietileno (PEO) y sales de litio como LiTFSI, pudiéndose con estos materiales fabricar membranas finas de electrolito. No obstante, a día
- 15 de hoy las baterías de estado sólido existentes distan mucho de conseguir valores equivalentes de conductividad iónica a los de las baterías de electrolito líquido.

A continuación, se citan aquellos documentos conocidos que se consideran como el estado de la técnica más cercano a la presente invención:

- La patente US20180261877A1 se centra en un electrolito sólido que incluye una segunda sal
- 20 de Litio en su composición. Se mencionan diferentes composiciones en peso de PEO y sal de Litio (como, por ejemplo, el LiTFSi) pero no mezclas de PEO específicas. Este documento no anticipa una mezcla de PEO de diferentes pesos moleculares para aumentar la conductividad iónica, dado que no divulga ni da indicios de que la mezcla de pesos moleculares influya en la conductividad iónica o el rendimiento de la batería.
- 25 La patente KR19980061922A se centra en la mejora de la conductividad iónica mediante la reticulación química (crosslinking) de polímeros o copolímeros de PEO, sin relacionar los pesos moleculares de dichos polímeros o copolímeros con la conductividad iónica.

- De igual modo, la patente WO0117051A1 presenta un polímero base o mezcla de polímeros bases, pudiendo ser óxido de polietileno (PEO) uno de ellos, al que se le adicionan rellenos
- 30 inorgánicos a fin de mejorar la conductividad iónica, pero no hace mención alguna a la influencia de la mezcla de PEOs de pesos moleculares diferentes en la conductividad iónica, ni a una mejora en el rendimiento electroquímico de la batería.

En vista de los antecedentes encontrados, si bien presentan una mejora en la conductividad iónica, ninguno divulga ni sugiere una combinación de pesos moleculares de PEOs característica que favorezca una mejor conductividad iónica o rendimiento electroquímico de la batería resultante, tal y como se consigue en la presente invención.

5 Objeto de la invención

La presente invención propone una formulación de electrolito sólido específico para baterías electroquímicas en base ion-litio, utilizando óxido de polietileno (o PEO) como principal componente. El electrolito de la presente invención se caracteriza porque utiliza una mezcla
10 concreta de diferentes pesos moleculares específicos de dicho PEO. Dicho electrolito ofrece una respuesta favorable en términos de propiedades para baterías que comprenden electrodos impregnados con el electrolito de la presente invención, obteniendo una mayor conductividad iónica y un rendimiento electroquímico similar, respecto a las baterías con electrodos impregnados con electrolitos sólidos de PEO. Dicho electrolito sólido por tanto se
15 utiliza para la impregnación de uno o más electrodos de una batería de litio.

El electrolito sólido de la invención se caracteriza por su composición química, más concretamente porque comprende una mezcla de PEOs compuesta por un 65-85% de PEO de bajo peso molecular medio y un 35-15% de PEO de alto peso molecular medio,
20 preferiblemente 75-85% y 25-15% de PEO de bajo y alto peso molecular respectivamente, y aún más preferido 80% y 20% de PEO de bajo y alto peso molecular respectivamente. Se entiende como alto peso molecular medio para PEO valores mayores o iguales a 10^6 Da, siendo preferiblemente $1 \cdot 10^6$ Da. Se entiende como bajo peso molecular medio para PEO valores mayores o iguales a $4 \cdot 10^2$ Da y menores o iguales a $5 \cdot 10^4$ Da, siendo preferentemente
25 de $2 \cdot 10^4$ Da.

La composición del electrolito sólido de la invención y del electrolito sólido más preferido de la invención se muestra por tanto de forma esquemática en la siguiente Tabla:

Electrolito sólido	PEO bajo peso molecular ($\geq 4 \cdot 10^2$ Da y $\leq 5 \cdot 10^4$ Da) (wt. %)	PEO bajo peso molecular (e.g. $2 \cdot 10^4$ Da) (wt. %)	PEO alto peso molecular ($\geq 10^6$ Da) (wt. %)	PEO alto peso molecular (e.g. 10^6 Da) (wt. %)
--------------------	--	--	---	--

Electrolito de la invención	65-85	-	35-15	-
Electrolito preferente de la invención	-	80	-	20

La selección de estos rangos particulares de porcentajes de PEO de bajo peso molecular medio y de PEO de alto peso molecular medio, resulta en una serie de ventajas o características técnicas, optimizándose la conductividad iónica, el rendimiento electroquímico, y obteniéndose un adecuado grado de impregnación del electrolito en el interior de los electrodos porosos.

La composición del electrolito se completa por medio de la adición de una sal de litio que proporciona los iones de litio necesarios para propiciar la reacción química reversible. Ejemplos de sales de litio viables para el electrolito sólido de la invención son LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 o LiSO_3CF_3 , o combinaciones de éstas, sin limitarse a estas sales de litio. La sal de Litio es preferentemente litio bis(trifluorometanosulfonil) imida (LiTFSI). El óxido de polietileno y la sal de litio se pueden mezclar según un ratio de mezcla PEO:Li preferente de 20:1.

En una primera realización la invención se refiere a un electrolito sólido para baterías de litio con electrodos porosos, que comprende una mezcla de PEO y sales de litio, caracterizado por que la mezcla de PEO comprende un 65-85% de PEO de bajo peso molecular medio y un 35-15% de PEO de alto peso molecular medio, estando el electrolito sólido configurado para la impregnación de uno o más electrodos de la batería.

Más preferiblemente, la mezcla de PEO comprende un 80% de PEO de bajo peso molecular medio y un 20% de PEO de alto peso molecular medio.

Por lo que se refiere al peso molecular medio del PEO, el peso del PEO de alto peso molecular medio es mayor o igual a 10^6 Da y el peso del PEO de bajo peso molecular medio es mayor o igual que $4 \cdot 10^2$ Da y menor o igual a $5 \cdot 10^4$ Da.

Más preferiblemente, el peso del PEO de alto peso molecular es de $1 \cdot 10^6$ Da y el peso del PEO de bajo peso molecular medio de $2 \cdot 10^4$ Da.

Para el electrolito sólido de la invención, es preferible una relación entre el PEO y la sal de litio en peso (PEO:Li) de 20:1.

5 Para el electrolito sólido de la invención, es preferible que la sal de litio sea litio bis(trifluorometanosulfonil) imida (LiTFSI).

En una alternativa de la invención, el electrolito sólido puede comprender una membrana o capa aislante adicional de electrolito de PEO con un peso molecular medio superior a $1 \cdot 10^3$ Da, preferentemente de peso molecular medio de $5 \cdot 10^6$ Da.

10 La invención también se refiere al método de fabricación del electrolito sólido de la invención.

Otra realización de la invención se refiere al método de fabricación del electrodo impregnado con el electrolito de la invención, aplicando presión y a una temperatura de 70-100 °C, durante
15 un tiempo comprendido entre 6-24 h.

El método de fabricación del electrodo impregnado con el electrolito de la invención realiza preferentemente la impregnación aplicando vacío, a una temperatura de impregnación de 100 °C y un tiempo de impregnación de 6h.

20 La invención también se refiere a la batería de ion litio que comprende al menos un electrodo poroso y un electrolito sólido según una cualquiera de las realizaciones anteriores, impregnado en al menos uno de los dos electrodos porosos de la batería.

25 Descripción de las Figuras

La Figura 1 muestra un diagrama de bloques del método de fabricación completo del electrolito sólido de la presente invención, que parte de PEO de diferentes pesos moleculares y de una o más sales de litio.

30 La Figura 2 muestra de forma esquemática el método de impregnación de un electrodo (capa inferior) con el electrolito sólido de la invención (capa superior), antes y después de su impregnación, mediante la aplicación de alta temperatura (T) y presión (P).

La Figura 3 muestra la microestructura y la composición elemental química del electrodo impregnado con el electrolito de la presente invención. La microestructura se observa con una vista desde arriba (Fig. 3 izquierda) y un corte transversal (Fig. 3 derecha) del electrodo impregnado, vistas que corresponden a micrografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido. El análisis elemental se realizó mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX); para los elementos Aluminio (Al), fósforo (P), hierro (Fe) y azufre (S).

La Figura 4 muestra la conductividad iónica obtenida ($\log(\sigma)$, en S/cm) para diferentes electrolitos sólidos en función de la inversa de la temperatura (en K^{-1}). Los electrolitos sólidos estudiados incluyen tanto electrolitos sólidos convencionales sin mezclas de pesos moleculares (PEO_3 de peso molecular medio 10^5 Da y representado con “triángulos hacia abajo” y PEO_4 de peso molecular medio $5 \cdot 10^6$ Da y representado con “cuadrados”) como los electrolitos sólidos de la presente invención preparados a partir de mezclas de PEO de bajo peso molecular medio y alto peso molecular medio (PEO_1 representado con “círculos” y PEO_2 representado con “triángulos hacia arriba”).

La Figura 5 muestra diferentes parámetros característicos del rendimiento electroquímico para un electrodo positivo (cátodo) convencional de fosfato de hierro-litio (LFP o $LiFePO_4$) impregnado con un electrolito sólido de la presente invención (PEO_1 o PEO_2), o bien con un electrolito convencional (PEO_3 que es PEO de peso molecular medio de 10^5 Da). Estos parámetros son el perfil de voltaje del primer ciclo de carga y descarga (Figura 5A), y la capacidad de carga y descarga en función del número de ciclos de carga y descarga (Figura 5B-5C).

Descripción detallada de la invención

En la presente invención se ha diseñado un electrolito sólido polimérico de composición específica para la impregnación de electrodos para baterías de estado sólido. El polímero permite el funcionamiento de todo o de un alto porcentaje del volumen de los electrodos laminados mediante un método de impregnación basado en aplicar temperatura y adicionalmente al menos aplicar presión o vacío, preferentemente ambas.

Dicho electrolito sólido polimérico está basado en el polímero óxido de polietileno (PEO). La composición del electrolito sólido concretamente comprende PEOs de diferentes pesos moleculares, y además una o más sales iónicas de litio conductoras.

- 5 El electrolito sólido de la invención se caracteriza por su composición química, más concretamente porque comprende una mezcla de PEOs compuesta por un 65-85% de PEO de bajo peso molecular medio y un 35-15% de PEO de alto peso molecular medio, preferiblemente 75-85% y 25-15% de PEO de bajo y alto peso molecular respectivamente, y aún más preferiblemente para la realización práctica de la invención de 80% y 20% de PEO
10 de bajo y alto peso molecular respectivamente.

El peso del PEO de alto peso molecular medio es mayor o igual a $1 \cdot 10^6$ Da y el peso del PEO de bajo peso molecular medio es mayor o igual que $4 \cdot 10^2$ Da y menor o igual a $5 \cdot 10^4$ Da.

- 15 En una realización preferente, el peso del PEO de alto peso molecular medio es $1 \cdot 10^6$ Da y el peso del PEO de bajo peso molecular es de $2 \cdot 10^4$ Da.

La composición del electrolito se completa por medio de la adición de una o más sales iónicas de litio conductora, o combinación de sales de litio. Esta sal de litio es preferentemente litio bis(trifluorometanosulfonil) imida (LiTFSI). El óxido de polietileno y la sal de litio se pueden
20 mezclar en diferentes ratios en peso de PEO:Li, preferentemente con un ratio de mezcla PEO:Li de 20:1.

Sorprendentemente se ha observado que el electrolito de la invención presenta una
25 conductividad iónica y una temperatura de fusión óptimas para la impregnación. Estas propiedades se ven todavía más optimizadas para el electrolito sólido preferible de la invención, es decir el electrolito sólido con un 80% de PEO de bajo peso molecular medio de $2 \cdot 10^4$ Da y un 20% de PEO de alto peso molecular medio de $1 \cdot 10^6$ Da.

30 Las baterías que utilizan uno o más electrodos impregnados con el electrolito sólido de la presente invención presentan una conductividad iónica mejorada y un rendimiento electroquímico mejorado respecto a baterías conocidas. Entendiéndose por rendimiento electroquímico de la batería su capacidad de carga y descarga y su densidad de potencia, que influyen igualmente en el número de ciclos en los que la batería puede funcionar en
35 condiciones óptimas.

Las propiedades del electrolito sólido de la invención facilitan la impregnación con uno o más electrodos de una batería de ion-litio en estado sólido ("Solid State Battery o SSB"). El electrolito sólido de la presente invención es capaz de obtener una impregnación o mojado completo de las partículas de los electrodos, lo cual es importante para obtener propiedades óptimas e incluso mejoradas de los electrodos y la batería donde se utilizan dichos electrodos, como por ejemplo la conductividad iónica o el rendimiento electroquímico de la batería. De hecho, al optimizarse la impregnación del electrolito en los electrodos porosos se incrementa el contacto entre el electrodo y el electrolito, lo que proporciona una mayor conductividad iónica y rendimiento electroquímico de la batería que utiliza dicho electrodo impregnado con el electrolito de la invención.

En la presente invención se ha observado sorprendentemente que la impregnación más completa del electrodo mediante el electrolito sólido se consigue tan sólo para el rango particular de composición de polímero o PEO que caracteriza el electrolito sólido de la presente invención, es decir se consigue tan sólo para la mezcla de óxidos de polietileno de diferentes pesos moleculares, con un 65-85% de PEO de bajo peso molecular medio y un 15-35% de PEO de alto peso molecular medio. En la realización preferente el cátodo está compuesto de fosfato de hierro-litio (LiFePO_4) y el ánodo de litio metálico, pudiendo utilizarse para el ánodo otras opciones como titanato de litio (Li_2TiO_3), mezclas de grafito u otras opciones para el material del ánodo conocidas. Se puede impregnar tanto el ánodo como el cátodo con el electrolito sólido de la presente invención, siempre que estos tengan una composición porosa.

Además, en una configuración preferente de la invención, el electrolito sólido planteado se acompaña de otra capa de un electrolito adicional de distinta formulación, configurándose en un sistema multicapa. Esta capa adicional de electrolito sirve para asegurar la separación entre cátodo y el ánodo en la batería que comprende el/los electrodo/s impregnado/s, mejorando la estabilidad del electrolito dentro de la batería ante posibles infiltraciones no controladas del electrolito. El electrolito adicional consta de una capa base de PEO de alto peso molecular medio, por ejemplo de PEO con peso molecular medio $5 \cdot 10^6$ Da. El electrolito de la invención se sitúa como una capa exterior en al menos una cara del electrolito base. Este electrolito exterior, que consta del electrolito de la presente invención, se conoce como catolito en el caso de incorporarse en la cara de contacto con el cátodo, y como anolito en el caso de incorporarse en la cara de contacto con el ánodo.

La invención también se refiere al método de fabricación del electrodo impregnado con el electrolito sólido de la invención.

- 5 Para la obtención del electrolito sólido de la presente invención se parte de PEO de bajo peso molecular medio, de PEO de alto peso molecular medio, y de una o más sales de litio.

Así en una primera etapa, tras seleccionar un 65-85% de PEO de bajo peso molecular medio y un 35-15% de PEO de alto peso molecular medio, los PEOs se mezclan junto con una o
10 más sales de litio en disolución, en un disolvente capaz de disolver el PEO y las sales de litio, utilizándose preferiblemente acetonitrilo anhídrido (ACN) como disolvente. El mezclado puede llevarse a cabo en cualquier dispositivo convencional de mezclado, como por ejemplo un mezclador de laboratorio o un reactor de mezclado a escala industrial, sin limitarse a estos. El mezclado se lleva a cabo a una agitación y tiempo necesarios para la disolución y mezclado
15 homogéneo de ambos componentes, por ejemplo a 300 rpm durante 24h.

En una segunda etapa, se deposita una capa de la disolución obtenida en la primera etapa del espesor requerido del electrolito sólido o membrana polimérica final a obtener, sobre una superficie donde pueda secarse posteriormente dicha disolución. A modo de ejemplo no
20 limitativo, se puede depositar por ejemplo una capa líquida de 2 mm de espesor, por ejemplo sobre una superficie plana deslizante mediante una cuchilla, produciendo una capa de espesor controlado (técnica de deposición o revestimiento conocida como "*blade casting*" o "*knife coating*"). La superficie puede ser por ejemplo un film polimérico de espesor micrométrico, por ejemplo de poliéster o PET, tal como un film tipo Mylar®.

25 En una tercera etapa, se realiza el secado de la capa de disolución depositada de forma que ésta se seca formando el electrolito sólido o membrana polimérica final. El secado puede realizarse a cualquier temperatura y tiempo que provean un secado adecuado de la disolución depositada, como por ejemplo a 50 °C durante 12 h, sin limitarse a estos parámetros.
30 Opcionalmente, el secado puede realizarse en condiciones de vacío activo o "*dynamic vacuum*".

El electrolito sólido obtenido mediante el método de fabricación anterior finalmente se desprende de la superficie sobre la que se ha depositado, y tiene forma de membrana
35 polimérica que es fácil de manejar y utilizar.

Este método de fabricación de la membrana también se encuentra representado de forma esquemática en la Figura 1.

Método de fabricación del electrodo impregnado con el electrolito sólido:

5

El electrolito sólido polimérico de la presente invención puede utilizarse para la impregnación de uno o más electrodos para baterías de ion-litio. Estos electrodos pueden ser electrodos convencionales utilizados para baterías de litio, por ejemplo para baterías con electrolitos líquidos, tanto electrodos positivos (cátodos) como electrodos negativos (ánodos). Siendo el
10 cátodo preferentemente de fosfato de hierro-litio (LiFePO_4) y el ánodo preferentemente de litio metálico, pudiendo utilizarse para el ánodo otras opciones como titanato de litio (Li_2TiO_3), mezclas de grafito u otras opciones para el material del ánodo conocidas. Se ha probado la impregnación para diferentes electrodos, de diferente carga de material activo (de 2 a 3.5 mAh/cm²) y de diferente porosidad (30-50 %). De hecho, si no existiera porosidad en el
15 electrodo no sería posible realizar la infiltración del electrolito sólido polimérico en el mismo.

La capacidad de infiltración del electrolito sólido planteado permite elevar la superficie de contacto entre el material activo y el electrolito, implicando esto una mejora en la resistencia interna y en la intensidad máxima que puede soportar la batería.

20

La ventaja principal del electrolito sólido polimérico desarrollado, entre las diversas composiciones y condiciones de infiltración exploradas, reside en que su composición característica permite de forma sorprendente la posibilidad de infiltrar de forma completa el volumen del electrodo, es decir rellena los poros de un cátodo o ánodo tradicional recubriendo
25 todas sus partículas, lo cual incide directamente en sus propiedades electroquímicas, tales como la conductividad iónica y el rendimiento electroquímico de la batería de litio resultante.

Se puede seleccionar cualquier espesor para el electrolito sólido de la invención a ser impregnado, siendo preferible que el espesor sea suficiente como para permitir al menos una
30 impregnación parcial y preferiblemente una impregnación completa del electrodo, minimizando además el espesor del electrolito restante que queda fuera de la impregnación del electrodo. El espesor del electrolito sólido a utilizar depende por tanto del espesor del electrodo, y más concretamente del volumen de los poros del electrodo.

Además, si se utiliza un espesor del electrolito sólido mayor al necesario para impregnar completamente el electrolito sólido (es decir espesor en exceso), el espesor sobrante del electrolito sólido de la invención puede hacer la función de la capa adicional de electrolito base, y por tanto se puede prescindir de parte o de todo la capa adicional de electrolito base.

5 La capa adicional de electrolito base se refiere a la capa anteriormente mencionada que sirve para asegurar la separación entre el cátodo y el ánodo en la batería que comprende el/los electrodo/s impregnado/s, evitando el contacto directo entre los electrodos y el riesgo de cortocircuitos, estabilizando el comportamiento de la batería. Este electrolito adicional de capa base puede ser por ejemplo de PEO de alto peso molecular medio, por ejemplo de $5 \cdot 10^6$ Da.

10

Para realizar la impregnación del electrolito sólido de la invención en el electrodo, se utiliza un electrodo poroso, y se pone en contacto directo el electrolito sólido con el electrodo, a la vez que se aplica presión y una temperatura superior a la temperatura de fusión del material durante el tiempo requerido para conseguir que la membrana polimérica del electrolito sólido
15 rellene los poros y recubra las partículas del electrodo, impregnándolo de esta forma al menos parcialmente. Opcionalmente, puede utilizarse vacío con el fin de optimizar la impregnación del electrodo, ya que el vacío favorece la extracción del aire contenido en los poros de los electrodos, y con ello se puede conseguir una impregnación más completa del electrodo con el electrolito. La aplicación de vacío puede sustituir o complementar a la aplicación de presión.

20

Preferiblemente, la temperatura de impregnación es de 70-100 °C, aún más preferiblemente de 100 °C. Preferiblemente, el tiempo de impregnación a esta temperatura es de 6-24h, siendo 6h suficiente para una completa impregnación del electrodo, y siendo esperable que tiempos inferiores también resulten en una impregnación parcial o completa del electrodo.

25

Un esquema del método de impregnación de un electrodo, por ejemplo de un electrodo comercial, con el electrolito sólido de la invención, puede observarse en la Figura 2. En la Figura 2 se observa el electrodo antes y después de ser impregnado con el electrolito, indicándose que la impregnación se realiza con el electrolito (capa superior) en contacto con
30 el electrodo (capa porosa de abajo), y aplicando presión (P) y temperatura (T) superior a 20 °C, durante el tiempo requerido para la impregnación. A modo de ejemplo no limitativo, se puede realizar la impregnación a 100 °C durante un tiempo de 6-24h.

35

La microestructura y la composición química del electrodo impregnado con el electrolito de la presente invención se puede observar en la Figura 3. En esta figura, se muestra una vista desde arriba del electrodo impregnado con el electrolito sólido (Figura 3, izquierda) así como

una vista de un corte transversal (Figura 3, derecha), todas ellas micrografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido a 20 kV. El electrodo mostrado en la Figura 3 (Figura 3 derecha, capa clara (1)) es un electrodo comercial de 83% de fosfato de hierro-litio (LFP o LiFePO_4) de porosidad del 57%, y el electrolito es el electrolito de la invención para el que se utiliza la sal litio bis(trifluorometanosulfonil) imida (LiTFSI). La impregnación del electrolito en el electrodo para este caso particular se llevó a cabo calentando a 100 °C en un horno de vacío, a una presión de 10 mbar durante 24 h, con el fin de asegurar una impregnación completa del electrodo.

La vista desde arriba (Fig. 3 izquierda) muestra que, para este ejemplo particular, queda una capa residual del electrolito encima del electrodo, lo cual no permite observar la morfología del electrodo, que por el contrario sí que es observable en el corte transversal (Fig. 3 derecha), donde se observa la capa de electrodo impregnado (capa clara (1)) y la capa de electrolito sin impregnar (capa oscura (2)).

Además, se muestra la composición química elemental de las zonas del electrodo (1) y electrolito (2) observados en la Fig. 3 (derecha), obtenida mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX), y realizada en el mismo microscopio electrónico de barrido. La composición química se caracteriza concretamente para el Aluminio (Al) del film de aluminio cuya función es actuar como soporte de la muestra a observar y como colector eléctrico para evacuar la corriente generada dentro de la batería (capa superior (Al) en Fig. 3 derecha), para los elementos fósforo (P) y hierro (Fe) de los electrodos, y para el azufre (S) del electrolito, concretamente el azufre de la sal de litio que forma parte del electrolito.

En la figura 3 se observa que el azufre se encuentra dispuesto por todo el electrodo (2) de LiFePO_4 , confirmando así la impregnación completa del electrolito de la invención en el electrodo.

Finalmente, debe tenerse en cuenta que en este documento se describen sólo algunas realizaciones de la invención, por lo que el experto en la materia comprenderá que también son posibles otras realizaciones equivalentes o alternativas de la invención, así como sus modificaciones obvias y equivalentes. Es por ello que el alcance de los aspectos de la invención no debe limitarse a las realizaciones concretas específicamente descritas.

Ejemplo de realización práctica del electrolito sólido de la invención:

En un ejemplo práctico del electrolito sólido de la invención, diferentes rangos de composiciones dentro del rango de composiciones del electrolito de la presente invención fueron evaluados de forma experimental, con el fin de caracterizar las propiedades de los electrolitos sólidos resultantes según la presente invención.

5

Para ello, se utilizaron PEOs de diferente peso molecular en diferentes porcentajes, creando tanto mezclas de PEO según la invención (Electrolitos PEO_1 y PEO_2) como muestras de PEO puro utilizadas como muestras comparativas (Electrolitos PEO_3 y PEO_4).

Las diferentes muestras de electrolito sólido polimérico obtenidas se resumen en la siguiente

10 Tabla:

Electrolyte	PEO 10 ³ Da wt. %	PEO 2·10 ⁴ Da wt. %	PEO 10 ⁵ Da wt. %	PEO 10 ⁶ Da wt. %	PEO 5·10 ⁶ Da wt. %	Ratio ACN:PEO wt.
PEO_1	-	80	-	20	-	4.5
PEO_2	80	-	-	20	-	4.0
PEO_3	-	-	100	-	-	4.0
PEO_4	-	-	-	-	100	-

Estas muestras se obtuvieron mezclando los PEOs o mezclas de PEOs anteriores con la sal de litio LiTFSi, y disolviéndolos en acetonitrilo anhídrido (ACN) en el ratio en peso de ACN:PEO indicado en la tabla para cada muestra, a una relación en peso entre el PEO y la sal de litio PEO:Li de 20:1. Posteriormente, se aplicó una capa de 2mm de espesor de la disolución mediante una cuchilla ("*blade casting*") sobre un film polimérico de poliéster de polietileno tereftalato (PET) tipo Mylar®, y tras el secado de dicha disolución a 50 °C durante 12 h, se obtuvieron las diferentes membranas de electrolito sólido polimérico.

15

Para las anteriores muestras de electrolito sólido polimérico se caracterizaron sus propiedades térmicas, y se midió su conductividad iónica. Adicionalmente, dichas muestras de electrolito sólido polimérico también fueron utilizadas para impregnar un cátodo de fosfato de hierro-litio (LFP o LiFePO₄) con el fin de evaluar el rendimiento electroquímico de este electrodo impregnado con el electrolito sólido según la invención.

20

25 Temperatura de fusión del electrolito sólido de la invención:

La capacidad de infiltración del electrolito en el electrodo depende directamente de la viscosidad del material, y ésta a su vez está ligada, entre otros parámetros, a la temperatura

de fusión del mismo. Es por ello que se caracterizaron las temperaturas de fusión de los diferentes electrolitos estudiados.

Para ello, se caracterizaron mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) las propiedades térmicas de las diferentes membranas de electrolito sólido anteriores, que comprenden tanto mezclas de PEO según la invención (Electrolitos PEO_1 y PEO_2) como muestras de PEO puro utilizadas como muestras comparativas (Electrolitos PEO_3 y PEO_4). Las propiedades térmicas obtenidas se muestran a continuación en la siguiente Tabla:

Muestra	Barrido de calentamiento						Barrido de enfriamiento			
	T _g (°C)	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m2} (J/g)	χ _c (%)	T _{c1} (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{c2} (°C)	T _g (°C)
PEO_4	-41	65	67	---	---	45	36	77	---	---
PEO_1	-46	60	67	26	6	49	34	68	---	-38
PEO_2	-53	51	31	21	30	42	26	53	11	-52

Los resultados respecto a la temperatura de fusión (T_{m1}) muestran una reducción en la temperatura de fusión de las mezclas de PEO según la invención (Electrolitos PEO_1 y PEO_2) respecto a la muestra comparativa de referencia (PEO_4), especialmente para la muestra PEO_2 (T_{m1} = 51°C). Dicha temperatura de fusión es óptima y permite una mejor infiltración del electrolito sólido de la invención en el electrodo, lo que a su vez está relacionado con la conductividad iónica y el rendimiento electroquímico de la batería que comprende dicho electrodo impregnado. Dicha menor temperatura de fusión también permite una operación de la batería a temperaturas más bajas.

Conductividad iónica del electrolito sólido de la invención:

Una mayor conductividad iónica del electrolito sólido permite un aumento de la intensidad de corriente que es capaz de generar una batería que comprende un electrodo impregnado con dicho electrolito. La mayor conductividad iónica también permite que bajo un mismo nivel de intensidad la vida útil de la batería se prolongue. De hecho, la conductividad iónica es uno de los parámetros que define la resistencia interna de la batería, valor que al reducirse elimina pérdidas y por tanto eleva el rendimiento de la batería que forma.

Por ello, se midió la conductividad iónica de las diferentes membranas de electrolito sólido anteriores, que comprenden tanto mezclas de PEO según la invención (Electrolitos PEO_1 y PEO_2) como muestras de PEO puro utilizadas como muestras comparativas (Electrolitos

PEO_3 y PEO_4). La conductividad iónica de dichas membranas (S/cm) en función de la inversa de la temperatura (en Kelvin) se muestra en la Figura 4.

En dicha Figura 4, se remarcen los valores de conductividad para todas las membranas medidos a 30 °C y 70 °C respectivamente. Dichos valores también se presentan a

5 continuación en la siguiente Tabla:

Muestra	Conductividad (S cm ⁻¹)	
	30 °C	70 °C
PEO_1	4.2×10^{-5}	1.2×10^{-3}
PEO_2	1.5×10^{-5}	1.1×10^{-3}
PEO_3	7.8×10^{-6}	2.8×10^{-4}
PEO_4	9.3×10^{-6}	7.0×10^{-4}

Como podrán comprobar las muestras de electrolito sólido que corresponden al electrolito según la invención, es decir PEO_1 y PEO_2 muestran los mejores valores de conductividad iónica en todo el rango de temperaturas, como pueden observar en la Fig. 4 y en la tabla anterior para las temperaturas de 30 °C y 70 °C; comparado con el resto de membranas de electrolito sólido convencionales de PEO sin mezclas de pesos moleculares PEO_3 y PEO_4. Estos valores para PEO_1 son 4.2×10^{-5} S/cm a 30 °C y 1.2×10^{-3} S/cm a 70 °C. Para PEO_2 estos valores son 1.5×10^{-5} S/cm a 30 °C y 1.1×10^{-3} S/cm a 70 °C.

Con ello se demuestra que la mezcla de PEO en los rangos y pesos moleculares de la presente invención proporciona una mejora inesperada de la conductividad iónica de las membranas de electrolito sólido, respecto a los electrolitos sólidos convencionales de PEO sin mezclas de pesos moleculares.

Rendimiento electroquímico de la batería con el electrodo impregnado con el electrolito sólido de la invención:

Cátodos de fosfato de hierro-litio (LFP o LiFePO_4) fueron impregnados con las diferentes membranas de electrolito sólido anteriores, que comprenden tanto mezclas de PEO según la invención (Electrolitos PEO_1 y PEO_2) como muestras de PEO puro utilizadas como muestras comparativas (Electrolitos PEO_3 y PEO_4). La impregnación en estos cátodos con

las diferentes membranas de electrolito sólido se realizó a 100 °C durante 24 h, en condiciones de vacío, generándose una bicapa formada por el electrodo impregnado y el espesor sobrante del electrolito (bicapa electrodo infiltrado/electrolito sólido).

5 Dicha bicapa (que hace la función de cátodo) se montó encima de un disco metálico de Litio que hacía la función de ánodo. Entre el ánodo y el cátodo se situó una capa base adicional de PEO de peso molecular $5 \cdot 10^6$ Da (si bien podría prescindirse de dicha capa base adicional al haber un espesor sobrante de electrolito sólido, es decir la capa de electrolito sólido de la bicapa, que puede realizar dicha función). De esta forma se generó una batería de litio que
10 permitió realizar cargas y descargas de la batería, durante las cuales se monitorizó tanto el perfil de voltaje del primer ciclo de carga y descarga, como la capacidad de carga y descarga en función del número de ciclos de carga y descarga.

Para las muestras PEO_1, PEO_2 y PEO_3, se puede observar el perfil de voltaje durante el
15 primer ciclo de carga en la Figura 5A, la capacidad de descarga de la batería en función del número de ciclos de descarga (Figura 5B), y la capacidad de carga de la batería en función del número de ciclos de carga (Figura 5C).

En la Figura 5 se puede observar que el electrodo de fosfato de hierro-litio (LFP o LiFePO_4)
20 para la muestra PEO_1 (correspondiente a un electrolito sólido según la invención) mostraba un buen perfil de voltaje durante el primer ciclo de carga, una buena capacidad de carga y descarga inicial, y mantuvo su capacidad de carga y descarga durante al menos los primeros 50 ciclos de carga y descarga. Todos estos parámetros, representativos del rendimiento electroquímico, son comparables al del mismo electrodo impregnado con un electrolito sólido
25 de PEO que no comprende una mezcla de pesos moleculares (PEO_3), tal y cómo se observa en las Figuras 5A-5C.

Con ello se demuestra que una batería de litio con un electrodo impregnado con el electrolito de la invención presenta un rendimiento electroquímico similar al de los electrodos
30 impregnados con electrolitos sólidos de PEO convencionales sin mezclas de pesos moleculares (es decir, presenta una capacidad de carga/descarga y densidad de potencia similar de la batería). Además, dada la mayor conductividad iónica del electrolito de la presente invención, es esperable que el rendimiento de una batería de litio con un electrodo impregnado con el electrolito de la invención, presente un mayor rendimiento electroquímico
35 a velocidades de carga y descarga elevadas.

Teniendo en cuenta además que la membrana de electrolito sólido polimérico según la invención (PEO_1) presenta mejor conductividad iónica que el electrolito que no comprende una mezcla de pesos moleculares (PEO_3), se concluye que los electrolitos sólidos poliméricos de la presente invención presentan propiedades óptimas o incluso mejoradas
5 respecto a los convencionales, y por ello son altamente ventajosos para la impregnación de electrodos convencionales para baterías de litio.

REIVINDICACIONES

1. Electrolito sólido para baterías de litio con electrodos porosos, que comprende una mezcla de PEO y sales de litio, caracterizado por que la mezcla de PEO comprende un 65-85% de PEO de bajo peso molecular medio y un 15-35% de PEO de alto peso molecular medio,
5 estando el electrolito sólido configurado para la impregnación de uno o más electrodos de la batería.
2. Electrolito sólido según la reivindicación 1, en el que la mezcla de PEO comprende un 80%
10 de PEO de bajo peso molecular medio y un 20% de PEO de alto peso molecular medio.
3. Electrolito sólido según la reivindicación 1, en la que el peso del PEO de alto peso molecular medio es igual o mayor a $1 \cdot 10^6$ Da y el peso del PEO de bajo peso molecular medio es mayor o igual que $4 \cdot 10^2$ Da y menor o igual a $5 \cdot 10^4$ Da.
15
4. Electrolito sólido según la reivindicación 3, en la que el peso del PEO de alto peso molecular medio es de $1 \cdot 10^6$ y el peso del PEO de bajo peso molecular medio es $2 \cdot 10^4$ Da.
5. Electrolito sólido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la
20 relación entre el PEO y la sal de litio en peso (PEO:Li) es de 20:1.
6. Electrolito sólido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal de litio es litio bis(trifluorometanosulfonil) imida (LiTFSI).
7. Electrolito sólido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una membrana o capa aislante adicional de electrolito de PEO con un peso molecular medio superior a $1 \cdot 10^3$ Da, preferentemente de peso molecular medio de $5 \cdot 10^6$ Da.
25
8. Método de fabricación de electrodo impregnado con un electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, aplicando presión y a una temperatura de 70-100 °C, durante un tiempo comprendido entre 6-24 h.
30
9. Método de fabricación de electrodo impregnado según la reivindicación 8, en el que la impregnación se realiza aplicando vacío, a una temperatura de impregnación de 100 °C y un
35 tiempo de impregnación de 6h.

10. Batería de ion litio que comprende al menos un electrodo poroso y un electrolito sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 impregnado en al menos uno de los dos electrodos porosos de la batería.

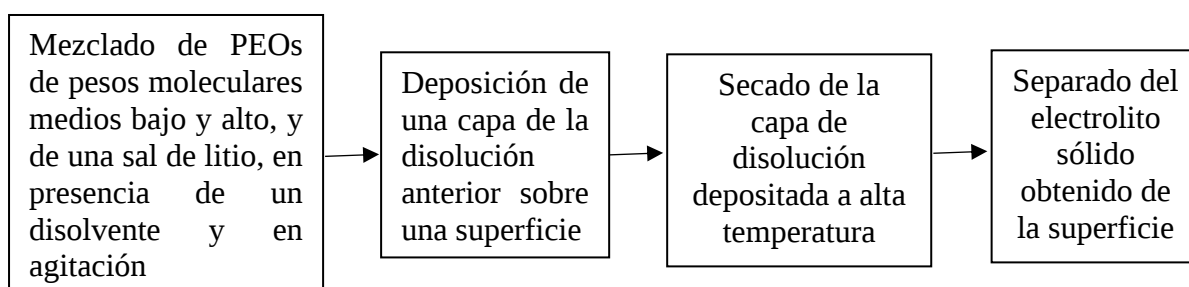


Fig. 1

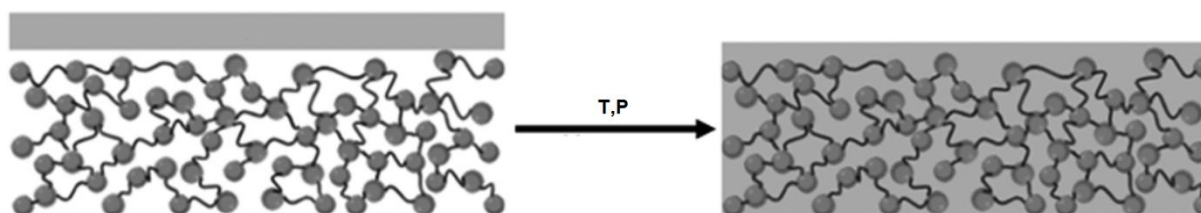


Fig. 2

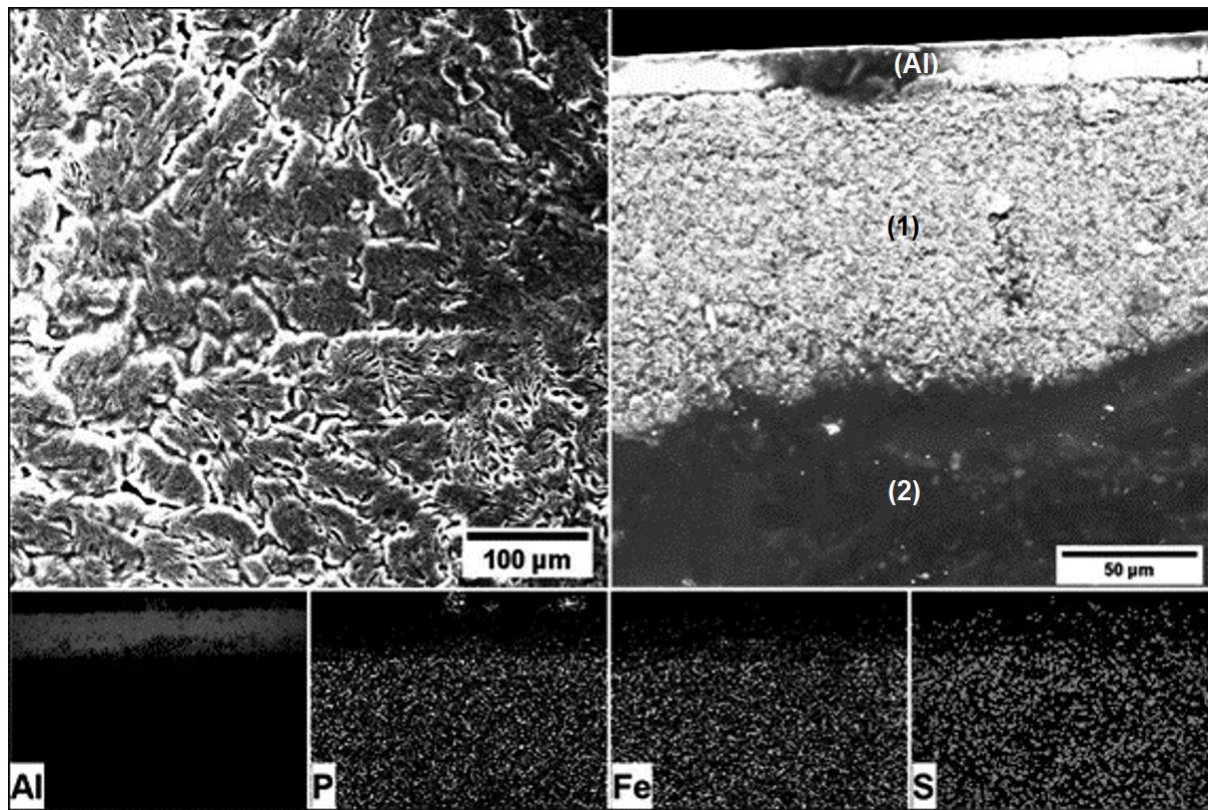
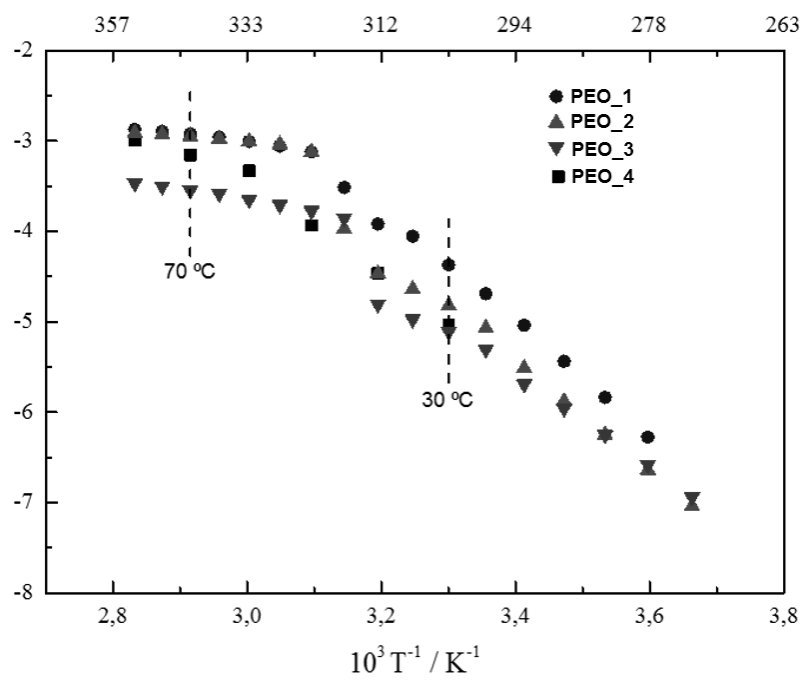


Fig. 3

**Fig. 4**

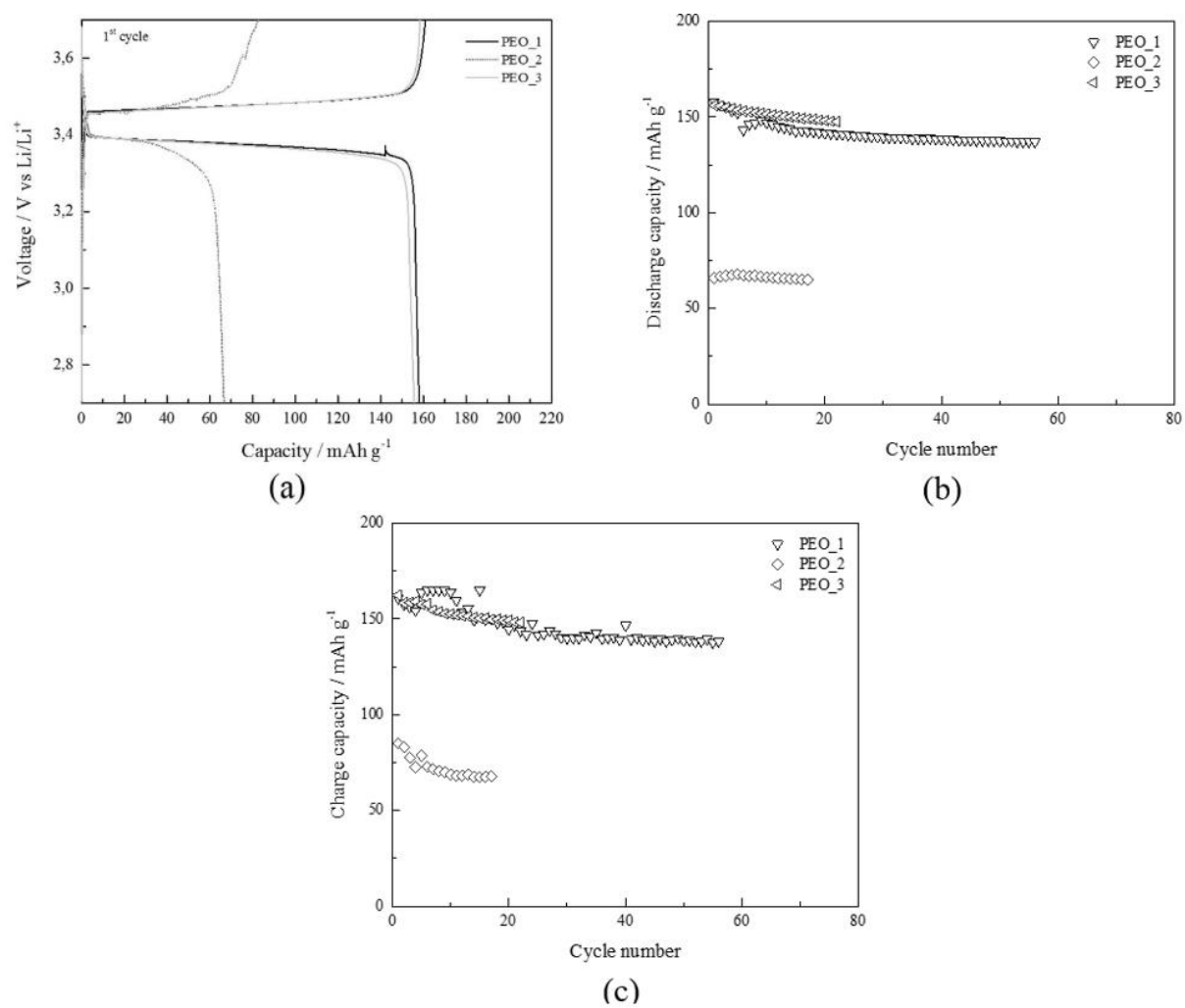


Fig. 5



- ②① N.º solicitud: 202131179
②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.12.2021
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 111509297 A (ZIBO TORCH ENERGY CO LTD) 07/08/2020, todo el documento.	1-10
A	JP S62139266 A (HITACHI LTD) 22/06/1987, reivindicación 1, figura 1.	1-10
A	US 2017162862 A1 (THIELEN JOERG et al.) 08/06/2017, párrafos [5 - 31].	1-10
A	CN 111261937 A (UNIV CHANGZHOU et al.) 09/06/2020, (resumen)	1-10
A	US 2021104777 A1 (GABEN FABIEN et al.) 08/04/2021, párrafos [135 - 141].	1-10
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado ☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:		
Fecha de realización del informe 24.11.2022	Examinador B. Aragón Urueña	Página 1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

H01M10/0565 (2010.01)

H01M10/058 (2010.01)

H01M6/18 (2006.01)

H01M4/60 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI