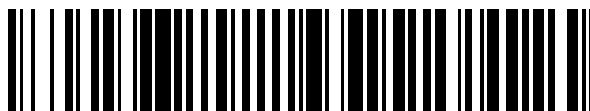


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 950**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0565 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2009** **E 09719943 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012** **EP 2338204**

54 Título: **Procedimiento para preparar una celda electroquímica con un gel electrolítico**

30 Prioridad:

11.03.2008 CA 2625271

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

10.05.2013

73 Titular/es:

HYDRO-QUEBEC (50.0%)
75 Boul. René-Lévesque O.
Montréal, QC H2Z 1A4, CA y
DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

ZAGHIB, KARIM;
KIKUTA, MANABU;
DONTIGNY, MARTIN;
GUERFI, ABDELBAST y
KONO, MICHYUKI

74 Agente/Representante:

MORGADES MANONELLES, Juan Antonio

ES 2 402 950 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

Procedimiento para preparar una celda electroquímica con un gel electrolítico

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una celda electroquímica con un gel electrolítico.

ANTECEDENTES

10

Las celdas electroquímicas en las que el electrolito es un gel son conocidas, particularmente las celdas electroquímicas que trabajan sobre la base de la circulación de iones de litio en el electrolito entre los electrodos. En dichas células electroquímicas, es ventajoso usar un gel electrolítico en lugar de un líquido electrolítico o un polímero sólido electrolítico, en comparación con el uso de un líquido electrolítico, porque un gel electrolítico no tiene líquido libre, y la ausencia de líquido libre garantiza una mayor seguridad manteniendo una elevada conductividad iónica. También es ventajoso en comparación con un polímero sólido electrolítico porque un gel electrolítico es más flexible que un polímero electrolítico y permite un procesamiento más fácil.

15

Se conocen procedimientos para preparar una celda electrolítica que comprende un ánodo de litio, un cátodo y un gel electrolítico, procedimientos que comprenden apilar una película anódica, un separador y una película catódica, insertar los elementos ensamblados en una bolsa metálica plástica que después se precinta, inyectar una composición electrolítica en la celda ensamblada, precintar la bolsa metálica plástica. La composición electrolítica comprende un polímero reticulable que se reticula después de precintar la bolsa metálica plástica. Según el documento US 2007/0111105 (Zaghib y col.), la reticulación se promoverá mediante radiación a través de un haz de electrones o mediante un termoiniciador. Según el documento WO 2004/045007 (Zaghib y col.), la reticulación del polímero en la composición electrolítica se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico a 80 °C.

20

En cualquier caso, los procedimientos de la técnica anterior para la preparación de una celda electroquímica con un gel electrolítico requieren un tratamiento térmico y/o la adición de un iniciador para obtener a gel electrolítico a partir de un líquido electrolítico.

25

RESUMEN DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de una celda electroquímica que no requiera un tratamiento térmico ni un iniciador y que proporciona una celda electroquímica con una mayor eficacia coulombica.

30

Según la invención, se proporciona un procedimiento para elaborar una celda electroquímica con un ánodo y un cátodo separados por un separador y un gel electrolítico, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de ensamblar el ánodo, el cátodo y el separador, e inyectar una composición líquida electrolítica entre el ánodo y el cátodo, comprendiendo dicha composición líquida electrolítica un polímero, un disolvente líquido aprótico y una sal de litio, caracterizado porque:

40

- el polímero de la composición líquida electrolítica es un polímero no reticulado que tiene grupos funcionales susceptibles de polimerizar mediante una polimerización catiónica;
- la sal de litio se elige de entre perfluorosulfonatos de litio ($C_nF_{2n}SO_3Li$), (trifluorometilsulfonil)imida de litio ($(N(CF_3SO_2)_2)_2Li$), bis(trifluorometilsulfonil) metanuro de litio ($(HC(CF_3SO_2)_2)_2Li$), tris(trifluorometilsulfonil) metanuro de litio ($(C(CF_3SO_2)_3)_2Li$), hexafluoroarseniato de litio ($LiAsF_6$), hexafluorofosfato de litio ($LiPF_6$), hexafluoroantimonato de litio ($LiSbF_6$), tetrafluoroborato de litio ($LiBF_4$), $(C_2F_5SO_2)_2NLi$, $(FSO_2)_2NLi$ y oxalildifluoroborato de litio ($LiBOB$);
- la composición líquida electrolítica no contiene ningún agente de reticulación ni iniciador de la polimerización, y
- la celda se somete a un ciclo electroquímico que comprende una etapa de carga y una etapa de descarga, sin ninguna etapa preliminar de calentamiento ni etapa o de radiación, provocando dicho ciclo la reticulación del polímero.

45

50

Preferiblemente, la celda electroquímica comprende un separador impregnado por un gel electrolítico, entre un ánodo y un cátodo, en el que el gel electrolítico comprende un polímero gelificado mediante un disolvente líquido y una sal de litio.

55

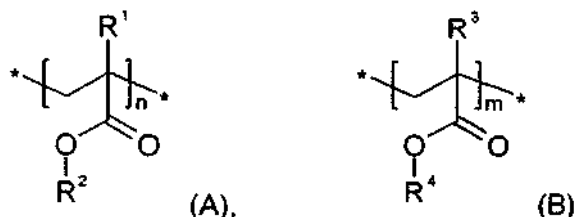
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El polímero usado para preparar la composición líquida electrolítica es un polímero que tiene grupos laterales que son polimerizables mediante una vía catiónica. Los grupos laterales del polímero son preferiblemente grupos alilo o grupos éter cíclicos tales como grupos oxiranilo, oxetanilo, tetrahidrofuranilo y tetrahidropiranilo. El polímero puede ser un polímero de cadena lineal con grupos catiónicos polimerizables como grupos laterales. El polímero también puede ser un polímero ramificado con grupos catiónicos polimerizables como grupos terminales. Un polímero de cadena lineal puede sintetizarse mediante polimerización radical de ésteres acrílicos y/o metacrílicos con un grupo lateral. Los polímeros preferidos son copolímeros con al menos dos tipos diferentes de unidades monoméricas. Por ejemplo, un

60

65

copolímero puede tener las siguientes unidades monoméricas A y B



5 en las que:

- cada uno de R^1 y R^3 es H o un grupo metilo,
 - R^2 es un grupo que no es polimerizable,
 - R^4 es un grupo que es polimerizable a través de una vía catiónica,
- 10 - n es el número de unidades monoméricas de A y m es el número de unidades monoméricas de B en el copolímero,

teniendo dicho copolímero un peso molecular que preferiblemente es desde 200.000 hasta 700.000, y una proporción $m/(n+m)$ que preferiblemente es desde 0,1 hasta 0,6.

15 El grupo no polimerizable puede elegirse de entre:

- grupos alquilo, alquenilo, cicloalquilo y arilo;
 - grupos derivados de grupos alquilo o alquenilo mediante la inserción de un heteroátomo, tal como oxaalquilo, oxaalquenilo, azaalquilo y azaalquenilo;
- 20 - grupos cicloalquilo o arilo con un heteroátomo (O o N) en el anillo.

Los polímeros de cadena lineal con grupos laterales catiónicos polimerizables están disponibles en Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. con el nombre comercial de ACG ELEXCEL™. Los polímeros ramificados con grupos catiónicos polimerizables también están disponibles en Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. con el nombre comercial de ERM-1

25 ELEXCEL™. El disolvente líquido es un compuesto líquido capaz de disolver el polímero, y preferiblemente un disolvente polar aprótico, tal como un éter lineal o cíclico, un éster, un nitrilo, una amida, una sulfona, un sulfolano, una alquilsulfamida o un hidrocarburo parcialmente halogenado. Son de particular interés éter dietílico, dimetoxietano, glima, tetrahidrofurano, dioxano, dimetiltetrahidrofurano, formiato de metilo o de etilo, carbonato de propileno o de etileno, carbonatos de dialquilo (en particular carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metilpropilo), carbonato

30 de viniletilo, carbonato de vinilo, butirolactona, acetonitrilo, benzonitrilo, nitrometano, nitrobenzono, dimetilformamida, dietilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfona, tetrametilsulfona y tetraalquilsulfonamidas con entre 5 y 10 átomos de carbono. El disolvente líquido también puede elegirse de entre líquidos iónicos, que son sales con un catión orgánico tal como un amidinio, un guanidinio, un piridinio, un pirimidinio, un imidazolio, un imidazolinio, un triazolio o un fosfonio, y un anión tal como $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ (FSI), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI), $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (BETI), PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , CF_3SO_2^- , difluoroborato

35 de oxalilo (BOB) o dicianotriazolato (DCTA).

En la composición electrolítica líquida, la proporción ponderal "polímero"/"disolvente líquido" está entre el 0,5 y el 8%, preferiblemente aproximadamente en el 2%. La concentración salina en la composición líquida electrolítica está entre 0,1 y 2,5 M.

40 La sal de litio se elige preferiblemente de entre halogenuros de litio LiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ o I_3), perfluorosulfonato $(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{SO}_3\text{Li})$, (trifluorometilsulfonil)imida $(\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Li})$, bis(trifluorometilsulfonil) metanuro $(\text{HC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Li})$, tris(trifluorometilsulfonil) metanuro $(\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{Li})$, perclorato (LiClO_4), hexafluoroarseniato (LiAsF_6), hexafluorofosfato (LiPF_6), hexafluoroantimonato (LiSbF_6), tetrafluoroborato (LiBF_4), $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ (LiFSI) y

45 oxalildifluoroborato (LiBOB).

Una vez que la composición electrolítica líquida se ha inyectado entre los electrodos de la celda electroquímica, dicha celda se somete a un único ciclo de descarga-carga a una velocidad de ciclo de desde C/5 hasta C/30, preferiblemente C/24, a 25 °C.

50 El ánodo es preferiblemente una película elaborada con un material elegido de entre litio metálico, una aleación intermetálica rica en litio tal como Li-Al, Li-acero, Li-Sn, Li-Pb, SiO, SnO, SnO_2 o SnCoC . En una pila de iones de litio, el ánodo también puede ser una película de un material que sea capaz de introducir y sacar reversiblemente iones de litio, tal como, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, SiO_x en la que $0,05 < x < 1,95$, o mezclas de los mismos.

55 El material activo del cátodo puede elegirse de entre:

- óxidos metálicos tales como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, LiNiO_2 y $\text{Li}(\text{NiM}')\text{O}_2$ en los que M' representa uno o

dos elementos metálicos elegidos de entre Mn, Co, Al, Fe, Cr, Cu, Ti, Zr, Mg y Zn,
- fosfatos tales como LiFePO_4 y LiMPO_4 en el que M es Ni, Mn o Co,

estando dichos óxidos o fosfatos posiblemente en forma carbonatada.

5

Durante la reducción (del electrolito a un voltaje < 1 V), se forma una capa de pasivación en la superficie del electrodo. Esta capa de pasivación se denomina habitualmente interfase de electrolito-sólido (SEI). En las pilas de iones de litio, la SEI es un conductor iónico y un aislante electrónico. La capa de SEI en la superficie de un electrodo de grafito está formada por sales inorgánicas de litio, por ejemplo, LiF o Li_3N .

10

Una importante ventaja del procedimiento de la presente invención es que no hay necesidad de añadir un iniciador de la polimerización ni/o de calentar la composición electrolítica para proporcionar la formación del gel. Los inventores descubrieron que la sal de litio presente en la composición electrolítica y/o en los compuestos formados en la capa de pasivación de los electrodos cuando la celda electroquímica se somete al primer ciclo, actúa inesperadamente como iniciador catiónico de la polimerización de los grupos funcionales, sin requerir un iniciador o un calentamiento adicional.

15

Una ventaja adicional del procedimiento de la invención es que permite el uso de pequeñas cantidades de polímero. Habitualmente, en la preparación del gel estándar, la composición tiene una proporción de polímero/disolvente líquido p/p desde el 5 hasta el 15% y contiene un agente de curación (iniciador). En un gel electrolítico de la presente invención, la cantidad de polímero puede ser tan baja como del 0,5%.

20

El procedimiento de la invención proporciona una celda electroquímica que comprende un ánodo y un cátodo separados por un separador impregnado por un gel electrolítico. El gel electrolítico comprende un polímero gelificado por un disolvente líquido y una sal de litio. Preferiblemente, la proporción de polímero en el gel electrolito está entre el 0,5 y el 8% en peso, preferiblemente es de aproximadamente el 2%. La sal de litio se elige de entre las mencionadas anteriormente. El cátodo tiene un material activo, según se ha descrito anteriormente. Si la celda electroquímica que se obtiene mediante el procedimiento de la invención es una pila de litio, el ánodo es preferiblemente una película formada por un material elegido de entre litio metálico y aleaciones intermetálicas ricas en litio. Si la celda electroquímica que se obtiene mediante el procedimiento de la invención es una pila de iones de litio, el ánodo está formado por un material que es capaz de introducir y sacar reversiblemente iones de litio, tal como carbono o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

30

Ejemplos

La presente invención se explicará adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos, que se proporcionan con propósitos ilustrativos y que no son limitantes.

35

En cada ejemplo, la celda electroquímica se ensambló mediante el apilamiento de una película de ánodo, un separador y una película de cátodo, insertando los elementos ensamblados en una bolsa metálica plástica, inyectando una composición electrolítica en la celda ensamblada y precintando la bolsa metálica plástica. La caracterización electroquímica de las celdas se realizó mediante el uso de un sistema Macpile® (Francia).

40

Ejemplo 1

Se montó una celda ensamblando un electrodo de grafito, un electrodo de litio metálico y un separador de Celgard 3501® colocado entre los electrodos.

45

El electrodo de grafito

Se mezcló grafito con un tamaño de partícula de $12\text{ }\mu\text{m}$ (SNG12 de Hydro-Quebec) con un 2% en peso de fibra de carbono crecida al vapor (VGCF de Showa Denko, Japón) mediante comolienda. La mezcla de grafito-VGCF se mezcló entonces con un 5% en peso de PVDF (de Kruha Japan). Se añadió N-metilpirrolidona para obtener una suspensión. La suspensión se recubrió en un colector de Cu mediante la técnica de Doctor Blade, y el colector recubierto se secó a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h.

50

El electrodo de litio

El electrodo de litio es una lámina de litio metálico.

La composición líquida electrolítica

Se disolvió LiPF_6 en una mezcla de EC/DEC (3/7) para formar una disolución 1 M, y se añadió un polímero en una cantidad del 2% en peso. El polímero es un copolímero de metacrilato de metilo y metacrilato oxetanilo con 10 moles % de grupos oxetanilo y un peso molecular medio de 400.000. Dicho polímero es proporcionado como ELEXCEL™ ACG por Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.

60

La celda electroquímica ensamblada de "grafito/electrolito/litio metálico" tiene un voltaje de circuito abierto (OCV) de 3,2 V frente a Li^+/Li .

65

Procedimiento de reticulación de la técnica anterior

En un primer experimento, después de ensamblar la celda electroquímica, se reticuló la composición líquida electrolítica mediante calentamiento a 60 °C durante 5 h. Después del tratamiento térmico, el OCV de la celda era de 3,1 V.

5 La evaluación electroquímica de la celda se realizó mediante el uso de un sistema Macpile® (Francia). En primer lugar la celda se descargó a C/24 (es decir, en 24 horas) y a continuación se cargó a la misma velocidad entre 0 V y 2,5 V. La eficacia culómbica (definida como la proporción "capacidad cargada/capacidad descargada") del primer ciclo CE1 fue del 84%. La pérdida irreversible de capacidad es la consecuencia de la formación de una capa de pasivación, la denominada interfase de electrolito-sólido (SEI). La capacidad reversible de la celda obtenida con la técnica anterior de reticulación del polímero es de 310 mAh/g.

En el presente experimento el electrodo de grafito estaba directamente en contacto con el gel electrolítico formado antes de descargar la celda.

15 Reticulación según la invención

En un segundo experimento la celda electroquímica ensamblada de grafito/electrolito/litio metálico no se sometió al tratamiento térmico, sino que se sometió directamente a un ciclo único de descarga-carga a C/24 entre 0 V y 2,5 V a 20 25 °C. La primera eficacia culómbica (CE1) era del 91%.

En este experimento se formó una capa de pasivación SEI durante la formación del gel electrolítico. Esto significa que la capa de SEI está unida al gel electrolítico formado *in situ*. Durante esta formación del gel *in situ*, la sal LiPF₆ del electrolito y el compuesto de LiF de la capa de SEI promueve la reacción de los grupos laterales polimerizables del 25 polímero durante el proceso de descarga-carga.

La capacidad reversible era de 365 mAh/g.

En el primer ciclo de una pila de litio se forma una capa de pasivación (SEI), y la eficacia culómbica CE y la capacidad reversible del primer ciclo son las características más importantes. La comparación de los resultados de ambos 30 experimentos demuestra que la 1ª CE y la capacidad reversible son mayores en una celda obtenida según el procedimiento de la presente invención que en una celda según el procedimiento de la técnica anterior que comprende un tratamiento térmico antes del 1º ciclo. Después de que se forma la capa de pasivación en una celda electroquímica de la invención, la CE alcanza el 100% durante el segundo ciclo. La CE y la capacidad reversible (365 mAh/g) 35 permanecen estables durante ciclos adicionales.

Ejemplo 2

Electrodo carbonatado de LiFePO₄

40 Se montó una celda ensamblando un electrodo carbonatado de LiFePO₄, un electrodo de litio metálico y un separador de Celgard 3501® colocado entre los electrodos.

El electrodo de LiFePO₄

45 Se mezcló LiFePO₄ recubierto de carbono (denominado C-LiFePO₄ con un tamaño de partícula de 200 nm (de Phostech Lithium Inc) con un 3% en peso de negro de acetileno (Chevron, EE.UU.) y un 3% en peso de VGCF mediante comolienda. La mezcla se mezcló entonces con un 12% en peso de PVDF. Se añadió N-metilpirrolidona para obtener una suspensión. La suspensión se recubrió en un colector de Al mediante la técnica de Doctor Blade, y el colector 50 recubierto se secó a 120 °C durante 24 h.

El electrodo de litio

El electrodo de litio es idéntico al electrodo de litio del ejemplo 1.

55 La composición líquida electrolítica

La composición líquida electrolítica es idéntica a la del ejemplo 1. La celda electroquímica ensamblada de "C-LiFePO₄/electrolito/litio metálico" tiene un voltaje de circuito abierto (OCV) de 3,2 V frente a Li⁺/Li.

60 Procedimiento de reticulación de la técnica anterior

En un primer experimento, después de ensamblar la celda electroquímica, se reticuló la composición líquida electrolítica mediante calentamiento a 60 °C durante 5 h. Después del tratamiento térmico, el OCV de la celda era de 3,1 V.

65 En primer lugar la celda se descargó a C/24 y a continuación se cargó a la misma velocidad entre 4 V y 2 V. La eficacia

culombica del primer ciclo (CE1) fue del 96%. La capacidad reversible era de 158 mAh/g.

En el presente experimento el electrodo de grafito estaba directamente en contacto con el gel electrolítico formado antes de descargar la celda.

5

Procedimiento según la invención

En un segundo experimento la celda electroquímica ensamblada de C-LiFePO₄/electrolito/litio metálico no se sometió al tratamiento térmico, sino que se sometió directamente a un ciclo único de carga-descarga a C/24 entre 4 V y 2 V a 10 25 °C.

La primera eficacia culombica (1ª CE) era del 99%. La capacidad reversible era de 165 mAh/g.

La comparación de los resultados de ambos experimentos demuestra que la 1ª CE y la capacidad reversible son 15 mayores en una celda obtenida según el procedimiento de la presente invención que en una celda según el procedimiento de la técnica anterior que comprende un tratamiento térmico antes del 1º ciclo.

Cuando se calienta la celda antes del ciclo, se forma el gel electrolítico en contacto con el electrodo de C-LiFePO₄. Por el contrario, cuando la celda se somete un ciclo a 25 °C, el gel electrolítico y la capa de pasivación (SEI) se forman 20 simultáneamente. La formación de la capa de pasivación proporciona LiF. Tanto el LiF como la sal de litio LiPF₆ del electrolito actúan como catalizador para la reticulación *in situ* del polímero, para proporcionar un gel electrolítico estable con un excelente puente entre la SEI y el gel electrolítico.

Ejemplo 3

25

Pila de iones de litio

Se montó una celda mediante el ensamblaje de un electrodo de C-LiFePO₄ preparado según el ejemplo 2, un electrodo de grafito preparado según el ejemplo 1 y un separador de Celgard 3501® colocado entre los electrodos. La 30 composición del electrolito es idéntica a la de los ejemplos 1 y 2.

La celda ensamblada tiene un OCV de 50 mV.

Procedimiento de la técnica anterior

35

En un primer experimento, después de ensamblar la celda electroquímica, se reticuló la composición líquida electrolítica mediante calentamiento a 60 °C durante 5 h. Después del tratamiento térmico, el OCV de la celda era de 110 mV.

En primer lugar la celda se cargó a C/24 y a continuación se descargó a la misma velocidad entre 4 V y 2 V. La eficacia 40 culombica del primer ciclo CE1 fue del 82%. La capacidad reversible era de 145 mAh/g basada en la capacidad del LiFePO₄.

Procedimiento según la invención

45 En un segundo experimento la celda electroquímica ensamblada de C-LiFePO₄/electrolito/grafito no se sometió al tratamiento térmico, sino que se sometió directamente a un ciclo único de carga-descarga a C/24 entre 4 V y 2 V a 25 °C. Después del primer ciclo, la eficacia culombica (CE1) es del 89% y la capacidad reversible era de 153 mAh/g. Después del segundo ciclo, la CE es del 100%.

50 La comparación de los resultados de ambos experimentos demuestra que la CE1 y la capacidad reversible son mayores en una celda obtenida según el procedimiento de la presente invención que en una celda según el procedimiento de la técnica anterior que comprende un tratamiento térmico antes del 1º ciclo.

Cuando se calienta la celda antes del ciclo, se forma el gel electrolítico en contacto con el electrodo de C-LiFePO₄ y con 55 el electrodo de grafito. Por el contrario, cuando la celda se somete un ciclo a 25 °C, el gel electrolítico y la capa de pasivación (SEI) se forman simultáneamente. La formación de la capa de pasivación sobre el grafito y el C-LiFePO₄ proporciona LiF. Tanto el LiF como la sal de litio LiPF₆ del electrolito actúan como catalizador para la reticulación *in situ* del polímero. La reticulación proporciona un gel electrolítico estable con un excelente puente entre la SEI y el gel electrolítico.

60

Ejemplo 4

Se montó una celda mediante el ensamblaje de un electrodo de C-LiFePO₄ preparado según el ejemplo 2, un electrodo de Li₄Ti₅O₁₂ preparado según el ejemplo 1 con un colector de aluminio y un separador de Celgard 3501® colocado entre 65 los electrodos. La composición del electrolito es idéntica a la de los ejemplos 1 y 2.

La celda ensamblada tiene un OCV de 75 mV.

Procedimiento de la técnica anterior

- 5 En un primer experimento, después de ensamblar la celda electroquímica, se reticuló la composición líquida electrolítica mediante calentamiento a 60 °C durante 51 h. Después del tratamiento térmico, el OCV de la celda era de 80 mV.

En primer lugar la celda se cargó a C/24 y a continuación se descargó a la misma velocidad entre 2,8 V y 1 V. La eficacia culómbica del primer ciclo CE1 fue del 91%. La capacidad reversible era de 150 mAh/g basada en la capacidad
10 del LiFePO₄.

Procedimiento según la invención

- 15 En un segundo experimento la celda electroquímica ensamblada de C-LiFePO₄/electrolito/grafito no se sometió al tratamiento térmico, sino que se sometió directamente a un ciclo único de carga-descarga a C/24 entre 2,8 V y 1 V a 25 °C.

Después del primer ciclo, la eficacia culómbica (CE1) es del 96% y la capacidad reversible era de 159 mAh/g. Después del segundo ciclo, la CE era del 100% y la capacidad reversible era de 158 mAh/g.
20

La comparación de los resultados de ambos experimentos demuestra que la CE1 y la capacidad reversible son mayores en una celda obtenida según el procedimiento de la presente invención que en una celda según el procedimiento de la técnica anterior que comprende un tratamiento térmico antes del 1º ciclo.

- 25 Cuando se calienta la celda antes del ciclo, se forma el gel electrolítico en contacto con el electrodo de C-LiFePO₄ y con el electrodo de grafito. Por el contrario, cuando la celda se somete un ciclo a 25 °C, el gel electrolítico y la capa de pasivación (SEI) se forman simultáneamente. La formación de la capa de pasivación sobre el grafito y el C-LiFePO₄ proporciona LiF. Tanto el LiF como la sal de litio LiPF₆ del electrolito actúan como catalizador para la reticulación *in situ* del polímero. La reticulación proporciona un gel electrolítico estable con un excelente puente entre la SEI y el gel
30 electrolítico.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCION

La lista de documentos indicada por el solicitante se ha confeccionado exclusivamente para información del lector y no
5 forma parte de la documentación de la patente europea. Dicha lista se ha elaborado con gran esmero. Sin embargo, la
Oficina Europea de Patentes declina toda responsabilidad por eventuales errores u omisiones.

Documentos de patentes citados en la descripción

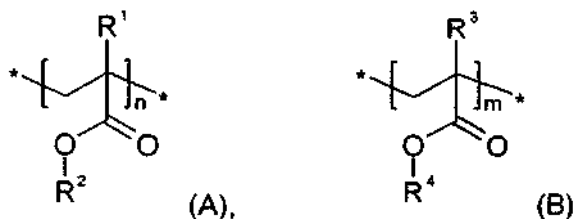
10

• US 20070111105 A, Zaghib [0003]

• WO 2004045007 A, Zaghib [0003]

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para elaborar una celda electroquímica con un ánodo y un cátodo separados por un separador y un gel electrolítico, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de ensamblar el ánodo, el cátodo y el separador, e
 5 inyectar una composición líquida electrolítica entre el ánodo y el cátodo, comprendiendo dicha composición líquida electrolítica un polímero, un disolvente líquido aprótico y una sal de litio, **caracterizado porque:**
- el polímero de la composición líquida electrolítica es un polímero no reticulado que tiene grupos funcionales susceptibles de polymerizar mediante una polymerización catiónica;
 - 10 - la sal de litio se elige de entre perfluorosulfonatos de litio ($C_nF_{2n}SO_3Li$), (trifluorometilsulfonil)imida de litio ($N(CF_3SO_2)_2Li$), bis(trifluorometilsulfonil) metanuro de litio ($HC(CF_3SO_2)_2Li$), tris(trifluorometilsulfonil) metanuro de litio ($C(CF_3SO_2)_3Li$), hexafluoroarseniato de litio ($LiAsF_6$), hexafluorofosfato de litio ($LiPF_6$), hexafluoroantimonato de litio ($LiSbF_6$), tetrafluoroborato de litio ($LiBF_4$), $(C_2F_5SO_2)_2NLi$, $(FSO_2)_2NLi$ y oxalildifluoroborato de litio ($LiBOB$);
 - 15 - la composición líquida electrolítica no contiene ningún agente de reticulación ni iniciador de la polymerización, y
 - la celda se somete a un ciclo electroquímico que comprende una etapa de carga y una etapa de descarga, sin ninguna etapa preliminar de calentamiento ni de adición de un iniciador, provocando dicho ciclo la reticulación del polímero.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la sal de litio es hexafluorofosfato de litio.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los grupos laterales son grupos alilo o grupos éter cíclicos elegidos de entre grupos oxiranilo, oxetanilo, tetrahidrofuranilo y tetrahidropiranilo.
- 25 4. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que el polímero es un polímero de cadena lineal con grupos catiónicos polymerizables como grupos laterales, o un polímero ramificado con grupos catiónicos polymerizables como grupos terminales.
5. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que el polímero es un copolímero con las siguientes unidades
 30 monoméricas:



en las que:

- 35 - cada uno de R^1 y R^3 es H o un grupo metilo,
 - R^2 es un grupo que no es polymerizable,
 - R^4 es un grupo que es polymerizable a través de una vía catiónica, y
 - n es el número de unidades monoméricas de A y m es el número de unidades monoméricas de B en el copolímero,
- 40 teniendo dicho copolímero un peso molecular que es desde 200.000 hasta 700.000, y una proporción $m/(n+m)$ que es desde 0,1 hasta 0,6.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el grupo no polymerizable se elige de entre:
- 45 - grupos alquilo, alquenilo, cicloalquilo y arilo;
 - grupos derivados de grupos alquilo o alquenilo mediante la inserción de un heteroátomo; y
 - grupos cicloalquilo o arilo con un heteroátomo (O o N) en el anillo.
- 50 7. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que disolvente líquido aprótico es un éter lineal o cíclico, un éster, un nitrilo, una amida, una sulfona, un sulfolano, una alquilsulfamida o un hidrocarburo parcialmente halogenado.
8. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que el disolvente líquido aprótico es una sal con un catión orgánico que es un amidinio, un guanidinio, un piridinio, un pirimidinio, un imidazolio, un imidazolinio, un triazolio o un fosfonio, y
 55 un anión elegido de entre $(FSO_2)_2N^-$ (FSI), $(CF_3SO_2)_2N^-$ (TFSI), $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ (BETI), PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , $CF_3SO_2^-$, difluoroborato de oxalilo (BOB) o dicianotriazolato (DCTA).
9. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que la proporción ponderal de polímero/disolvente líquido en la

composición líquida electrolítica está entre el 0,5 y el 8%.

10. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que la concentración salina en la composición líquida electrolítica está entre 0,1 y 2,5 M.

5 11. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que el ciclo electroquímico se realiza a una velocidad de ciclo de desde C/5 hasta C/30.

12. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que el ánodo está elaborado con un material elegido de entre litio
10 metálico, una aleación intermetálica rica en litio tal como Li-Al, Li-acero, Li-Sn, Li-Pb, SiO, SnO, SnO₂, SnCoC, carbono o Li₄Ti₅O₁₂.

13. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que el cátodo tiene un material activo elegido de entre:

15 - óxidos metálicos tales como LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂, LiNiO₂ y Li(NiM')O₂ en los que M' representa uno o dos elementos metálicos elegidos de entre Mn, Co, Al, Fe, Cr, Cu, Ti, Zr, Mg, Zn; y
- fosfatos tales como LiFePO₄ y LiMPO₄ en el que M es Ni, Mn o Co, estando dichos óxidos o fosfatos posiblemente en forma carbonatada.