

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 936 269**

51 Int. Cl.:

C08F 293/00 (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)
H01M 6/18 (2006.01)
C08F 299/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2019** **PCT/FR2019/052802**
87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2020** **WO20109711**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2019** **E 19868175 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2022** **EP 3887415**

54 Título: **Electrolito de polímero para una batería de polímero de litio metálico con rendimiento mejorado**

30 Prioridad:

27.11.2018 FR 1871953

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2023

73 Titular/es:

BLUE SOLUTIONS (25.0%)
Odet
29500 Ergué Gabéric, FR;
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
(25.0%);
AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ (25.0%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (25.0%)

72 Inventor/es:

DESCHAMPS, MARC;
LECUYER, MARGAUD;
BOUCHET, RENAUD;
PAVLENKO, EKATERINA;
LASSAGNE, ADRIEN;
GIGMES, DIDIER;
FERRAND, ADÈLE y
TRANG, PHAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 936 269 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

Electrolito de polímero para una batería de polímero de litio metálico con rendimiento mejorado

La presente invención se refiere a un copolímero reticulado que comprende al menos unidades repetitivas de poli(óxido de alquileno) y al menos unidades repetitivas de poliestireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (PSTFSILi), el uso de dicho copolímero reticulado para la preparación de un electrolito de polímero sólido, un electrolito de polímero sólido que comprende dicho copolímero reticulado, y una batería, por ejemplo polímero de litio metálico (LMP), que comprende dicho electrolito de polímero sólido.

La invención se aplica típicamente y no exclusivamente al campo de las baterías de Polímero Metálico de Litio, en particular para la producción de vehículos eléctricos y/o el almacenamiento de energías intermitentes de tipo solar y/o eólica.

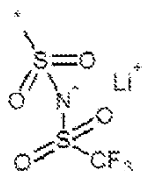
Las baterías de polímero de litio metálico actualmente en el mercado se presentan en forma de una película delgada enrollada varias veces o varias películas delgadas apiladas. Esta película delgada enrollada o apilada tiene un espesor del orden de cien micrómetros y comprende: un electrodo negativo (ánodo) que asegura el suministro de iones de litio durante la descarga; un electrodo positivo (cátodo) que actúa como receptáculo donde se insertan los iones de litio; un electrolito de polímero sólido conductor de iones de litio y situado entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y un colector de corriente conectado al electrodo positivo para proporcionar conexión eléctrica. El electrodo negativo generalmente está hecho de una lámina de litio metálico o de una aleación de litio; el electrolito de polímero sólido generalmente está compuesto por un polímero basado en poli(óxido de etileno) (POE) y al menos una sal de litio; el electrodo positivo suele comprender un material activo de electrodo, por ejemplo basado en óxido metálico o basado en fosfato de tipo LiMPO_4 , donde M representa un catión metálico seleccionado del grupo de Fe, Mn, Co, Ni y Ti, y una de las combinaciones de estos cationes, y opcionalmente carbono; además, el colector de corriente consiste generalmente en una lámina de metal. La conductividad de los iones está asegurada por la disolución de la sal de litio en el POE. Sin embargo, el POE no tiene suficiente resistencia mecánica a las temperaturas que se utilizan habitualmente en una batería LMP (60-80°C) ya que se convierte en un líquido viscoso y pierde su estabilidad dimensional a estas temperaturas.

Se han descrito otros (co)polímeros basados en POE, tales como copolímeros aleatorios del tipo poli(óxido de etileno-stat-óxido de propileno) (es decir, POE-stat-PPO), copolímeros en bloque del tipo poliestireno-b-POE (es decir, PS-b-POE), POE reticulado o copolímeros que comprenden cadenas de acrilato o metacrilato con ramificaciones de POE, en particular para reforzar las propiedades mecánicas. También se ha propuesto añadir al polímero basado en POE partículas inorgánicas u orgánicas, posiblemente nanométricas, tales como partículas de óxido de aluminio, óxido de titanio o nanofibrillas de celulosa. Sin embargo, las conductividades iónicas a 60°C de los electrolitos basados en tales polímeros siguen siendo bajas. Solo la utilización de electrodos positivos de bajo gramaje en materia activa (baja capacitancia superficial) y bajas corrientes ($< \text{C}/15$) permite recuperar una capacitancia a esta temperatura. Por lo tanto, la temperatura de funcionamiento de las baterías actualmente en el mercado es de 80°C para obtener un rendimiento según las aplicaciones específicas.

Además, los intentos de mejorar la conductividad del POE mediante la adición de plastificantes han llevado al deterioro de las propiedades mecánicas.

Finalmente, en los electrolitos de polímero sólido que consisten en una sal de litio disuelta en una matriz polimérica de poliéter tal como el POE dopado con sal de litio, la fracción de la carga transportada por los iones de litio (también llamada número de transporte catiónico) es baja (del orden de 0,2), debido a la fuerte interacción entre el catión litio y las cadenas de POE, lo que limita el rendimiento eléctrico. El valor del número de transporte catiónico determina la parte de la corriente transportada por el catión. Un número de transporte catiónico bajo da como resultado la formación de un gradiente de concentración de sal a través del espesor del electrolito durante el funcionamiento de la batería. Este comportamiento genera un agotamiento de sal en el electrodo, induciendo un aumento de la resistencia del electrolito y una reducción del rendimiento energético, y promueve la formación de dendritas de litio, provocando una caída del rendimiento farádico y, a largo plazo, cortocircuitos.

Para remediar este problema, la solicitud internacional WO 2013/034848 describe copolímeros de dos bloques del tipo AB o copolímeros de tres bloques del tipo BAB, en los que el bloque A es una cadena de poli(óxido de etileno) no sustituida que tiene un peso molecular promedio en número inferior o igual a 100 kDa y el bloque B es un polímero aniónico susceptible de ser preparado a partir de uno o más monómeros seleccionados de los monómeros vinílicos y sus derivados, estando sustituidos dichos monómeros por el anión de una sal de sulfonil(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio (TFSILi) de la siguiente fórmula:



en la que * representa el punto de unión del anión de dicha sal a dicho monómero mediante un enlace covalente o una cadena alquílica lineal que tiene de 1 a 5 átomos de carbono. Sin embargo, los copolímeros dibloque tipo AB o tribloque BAB basados en POE mencionados anteriormente, aunque tienen un número de transporte igual a 1, tienen una conductividad iónica más baja que el POE solo. Además, su resistencia mecánica no está optimizada.

- 5 El objeto de la presente invención es superar todos o parte de los inconvenientes de la técnica anterior antes mencionada y proporcionar un material polimérico que se pueda utilizar en una batería, en particular una batería LMP, en particular en un electrolito de polímero sólido, presentando dicho material polimérico buenas propiedades en términos de conducción iónica, en particular a una temperatura superior o igual a 60°C, de número de transporte catiónico y de resistencia mecánica. También es deseable reducir o eliminar el crecimiento dendrítico dentro de una
- 10 batería, en particular una batería LMP, y garantizar un buen rendimiento electroquímico, en particular en términos de resistencia al ciclado, eficiencia farádica, pudiendo utilizarse dicha batería con cualquier seguridad.

Estos objetos se logran mediante la invención que se describirá a continuación.

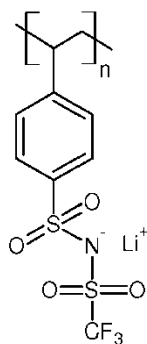
- 15 El primer objeto de la invención es un copolímero reticulado, caracterizado por que comprende al menos unidades repetitivas de poliestireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (PSTFSILi) y al menos unidades repetitivas de poli(óxido de alquileno) seleccionado de unidades de poli(óxido de etileno), unidades de poli(óxido de propileno), unidades de poli(óxido de etileno y propileno), y mezclas de los mismos, y por que dicho copolímero reticulado se obtiene mediante la reticulación de un copolímero tribloque del tipo BAB, en el que:

- el bloque A es un poli(óxido de alquileno) reticuable que se puede obtener a partir de:

- 20 * al menos un monómero seleccionado de etilenglicol, propilenglicol y una mezcla de los mismos, o al menos un oligómero de poli(óxido de alquileno) seleccionado de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(óxido de etileno y propileno), y una mezcla de los mismos, y

- * al menos un compuesto que comprende al menos una función alqueno o alquino reticuable, y

- cada uno de los bloques B es un poliestireno aniónico sustituido por el anión de una sal de sulfonil (trifluorometilsulfonil)imiduro de litio (TFSILi) y correspondiente a la siguiente fórmula (I):



(I)

en la que n indica el número de unidades de estireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio para cada uno de los bloques B.

- 30 Gracias a la asociación de las unidades repetitivas de poli(óxido de alquileno) y las unidades repetitivas de poliestireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio, y la reticulación, dicho copolímero la reticulado exhibe buenas propiedades en cuanto a número de transporte catiónico, conducción iónica y resistencia mecánica, para poder ser utilizado en un electrolito de polímero sólido y/o en un electrodo compuesto, en particular para una batería LMP.

Según la invención, cada bloque B comprende preferiblemente de 4 a 31 unidades de estireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (STFSILi), y aún más preferiblemente de 5 a 12 unidades de STFSILi. Un valor muy particularmente preferido es 8 unidades STFSILi para cada uno de los bloques B.

- 35 El peso molecular promedio en número de un bloque B varía preferiblemente entre 1,6 y 3,8 kDa.

La sal de litio LiTFSI se injerta directamente sobre el poliestireno, lo que permite tener un número de transporte de los cationes Li^+ igual a 1, garantizando al mismo tiempo una buena resistencia mecánica y una buena conducción iónica, en particular debido a la reticulación y a la presencia de poli(óxido de alquileno) distribuido uniformemente en el copolímero.

- 40 El copolímero reticulado puede comprender aproximadamente de 10 a 50% en peso de PSTFSILi, y preferiblemente aproximadamente de 13 a 28% en peso de PSTFSILi, con respecto a la masa total del copolímero reticulado. Un valor particularmente preferido es aproximadamente 22% en peso de PSTFSILi.

El peso molecular promedio en número del bloque A varía preferiblemente entre 10 y 50 kDa, y aún más preferiblemente entre 15 y 30 kDa. Un valor muy particularmente preferido es 20 kDa.

El bloque A tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número inferior o igual a 25 kDa.

Según la invención, el bloque A comprende preferiblemente de 227 a 1136 unidades de óxido de alquileo, y aún más preferiblemente de 340 a 681 unidades de óxido de alquileo. Un valor particularmente preferido es 454 unidades de óxido de alquileo.

El bloque A es preferiblemente poli(óxido de etileno) o poli(óxido de etileno y propileno), y más preferiblemente poli(óxido de etileno).

El bloque A comprende preferiblemente un polímero funcional de la siguiente fórmula (II):

$$10 \quad \text{---}[\text{COA-R}^1]_p\text{---} \quad (\text{II})$$

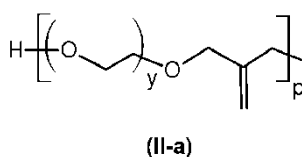
en la que R¹ es un sustituyente que comprende al menos una función alqueno o alquino reticulable; COA es una cadena de poli(óxido de alquileno) seleccionada de las cadenas de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(óxido de etileno y propileno), y una mezcla de los mismos, y elegida preferiblemente entre cadenas de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de etileno y propileno), y más preferiblemente seleccionadas de cadenas de poli(óxido de etileno); y p está entre 10 y 50, preferiblemente entre 6 y 33, y más preferiblemente entre 12 y 15.

El bloque A comprende así pues funciones reticulables distribuidas uniformemente dentro de dicho bloque A.

Las cadenas de poli(óxido de alquileo) COA son preferiblemente lineales.

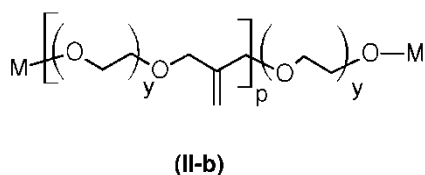
El sustituyente R¹ puede elegirse entre radicales alquilo que contienen al menos una función alqueno o alquino, comprendiendo dicho sustituyente R¹ de 4 a 10 átomos de carbono, y preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono.

20 Según una realización preferida de la invención, el polímero funcional de fórmula (II) corresponde a la siguiente fórmula (II-a):



en la que y está entre 11 y 91, preferiblemente entre 17 y 75, y más preferiblemente entre 23 y 45; y p es como se define en la invención.

25 Según una realización particularmente preferida de la invención, el bloque A corresponde a la siguiente fórmula (II-b):



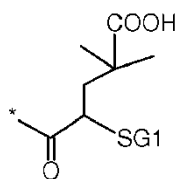
en la que y y p son como se definen en la invención; M es un sustituyente que comprende un iniciador radicalario capaz de iniciar la polimerización de los monómeros de estireno-sulfonyl(trifluorometilsulfonyl)imida de litio del bloque B y permitir la formación de un enlace covalente entre el bloque A y el bloque B.

30 El iniciador radicalario en el sustituyente M puede elegirse entre alcóxiaminas e iniciadores radicalarios controlados a base de nitróxidos.

Gracias al iniciador radicalario, por ejemplo, del tipo alcoxiamina, se asegura de forma controlada la polimerización de los monómeros de estireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio, lo que permite formar el bloque B uniéndolo al bloque A.

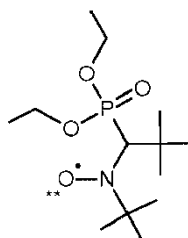
35 El sustituyente M puede elegirse entre alcoxiaminas. El enlace C-O de la alcoxiamina puede romperse homolíticamente bajo la acción de la temperatura y generar un nitróxido que juega el papel de controlador de la reacción de polimerización y un radical iniciador que se añade al monómero.

En particular, el sustituyente M corresponde a la siguiente fórmula (III):



(III)

en la que * denota el punto de unión de M al oxígeno terminal en el bloque A de fórmula (II-b), y SG1 denota un radical nitróxido de la siguiente fórmula:



SG1

- 5 en la que ** indica el punto de unión de SG1 al radical -CH- de M de fórmula (III).

En el copolímero reticulado según la invención, la razón entre el número de moles de óxido de alquileo y el número de moles de STFSiLi (OA/Li) [respectivamente, la razón entre el número de moles de óxido de etileno y el número de moles de STFSiLi (EO/Li)], preferiblemente varía entre 7 y 65, más preferiblemente entre 10 y 50, y muy particularmente preferiblemente entre 15 y 25.

- 10 El compuesto que comprende una función alqueno o alquino reticulable se puede elegir entre los siguientes compuestos de fórmula (IV):



(IV)

- 15 en la que R^{1'} es un grupo alquilo que contiene al menos una función alqueno o alquino, comprendiendo dicho grupo alquilo de 4 a 10 átomos de carbono, y preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono; y X y X', iguales o diferentes, se eligen independientemente entre sí entre las funciones halógeno, ácido carboxílico, cloruro de ácido, éster y aldehído.

X y X' son preferiblemente idénticos.

Según una realización particularmente preferida, X y X' son halógenos, y más preferiblemente átomos de cloro.

A modo de ejemplo, el compuesto que comprende una función alqueno o alquino reticulable es el 3-cloro-2-cloro-1-propeno.

- 20 El bloque A es susceptible de obtenerse a partir de al menos un monómero seleccionado de etilenglicol, propilenglicol y una mezcla de los mismos, o de al menos un oligómero de poli(óxido de alquileo) seleccionado de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli (óxido de etileno y propileno) y una mezcla de los mismos, y de al menos un compuesto que comprende al menos una función alqueno o alquino reticulable, preferiblemente por policondensación.

- 25 El oligómero de poli(óxido de alquileo) puede incluir hidroxilo (-OH), tiol (-SH), amina primaria (-NH₂) o secundaria (-NHR², R² = -CH₃ o -C₂H₅), y preferiblemente del tipo hidroxilo o amina primaria.

El oligómero de (óxido de alquileo) puede tener una masa molar menor o igual a aproximadamente 5000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 700 a 4000 g/mol, e incluso más preferiblemente en el intervalo de 1000 a 2000 g/mol aproximadamente.

- 30 Según una realización de la invención, el oligómero (óxido de alquileo) se elige entre los oligómeros de las siguientes fórmulas:

* H-[O-(CH₂)_x]_y-OH, en la que 2 ≤ x ≤ 4, y preferiblemente x=2; y 10 ≤ y' ≤ 91, preferiblemente 17 ≤ y' ≤ 75, y más preferiblemente 23 ≤ y' ≤ 45,

* H-[O-CH₂-CHR³]_y-OH, en la que R³ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y preferiblemente un grupo metilo; y 7 ≤ y" ≤ 69, preferiblemente 10 ≤ y" ≤ 34, y más preferiblemente 17 ≤ y" ≤ 27,

* $\text{H}[\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^4)_u]_w-\text{OH}$, en la que $1 \leq z \leq 4$, y preferiblemente $z = 1$ o 2 ; $1 \leq u \leq 2$, y preferiblemente $u = 1$; siendo w tal que la masa molar del oligómero varía entre 700 y 4000 g/mol aproximadamente, y preferiblemente entre 1000 y 2000 g/mol aproximadamente, y más preferiblemente $2 \leq w \leq 23$; y R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; entendiéndose que las cadenas alifáticas $-(\text{CH}_2)_z-$ y $-(\text{CH}_2-\text{CHR}^3)_u-$ son diferentes,

* $\text{NH}_2-\text{CHR}^5-\text{CH}_2-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^5]_w-\text{NH}_2$, en la que R^5 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y preferiblemente un grupo metilo; y $5 \leq w' \leq 69$, preferiblemente $12 \leq w' \leq 52$, y más preferiblemente $17 \leq w' \leq 35$, pudiendo comercializarse estos oligómeros bajo el nombre de Jeffamines® en un amplio intervalo de w cuando R^5 es metilo, y

* $\text{NH}_2-\text{CHR}^6-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_w-\text{CH}_2-\text{CHR}^6-\text{NH}_2$, en la que R^6 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y preferiblemente un grupo metilo; y $7 \leq w'' \leq 91$, preferiblemente $17 \leq w'' \leq 68$, y más preferiblemente $23 \leq w'' \leq 45$.

El oligómero (óxido de alquileo) se elige preferiblemente entre los oligómeros de fórmula $\text{H}[\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)]_y-\text{OH}$ como se define en la invención.

El oligómero (óxido de alquileo) es preferiblemente un oligómero de (óxido de etileno), en particular con una masa molar que varía entre 750 y 4000 g/mol aproximadamente, y aún más preferiblemente entre 1000 y 2000 g/mol aproximadamente.

El copolímero reticulado según la invención se puede preparar mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

i) la preparación de un poli(óxido de alquileo) reticuable como se define en la invención, y

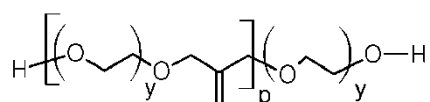
ii) la copolimerización del poli(óxido de alquileo) reticuable de la etapa i) con un monómero de estireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (STFSILi).

La etapa i) puede comprender, en particular, las siguientes subetapas:

i-a) la policondensación de un oligómero (óxido de alquileo) como se define en la invención con al menos un compuesto que comprende una función alqueno o alquino reticuable como se define en la invención, y

i-b) la funcionalización del poli(óxido de alquileo) reticuable obtenido en la subetapa i-a), con un sustituyente M como se ha definido anteriormente.

Según una realización particularmente preferida de la invención, la subetapa i-a) implementa 3-cloro-2-cloro-1-propeno y el oligómero de fórmula $\text{H}[\text{O}-(\text{CH}_2)_x]_y-\text{OH}$ como se define en la invención, estando ausente el 3-cloro-2-cloro-1-propeno con respecto al oligómero, para formar un poli(óxido de alquileo) reticuable de la siguiente fórmula:

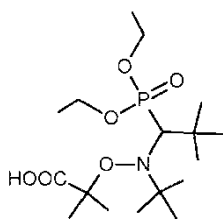


(II-c)

en la que y y p son como se definen en la invención.

La policondensación se realiza generalmente en un disolvente tal como THF, en presencia de una base fuerte tal como hidróxido de potasio.

La subetapa i-b) puede comprender la sustitución de las funciones hidroxilo terminales por funciones acrilato, en particular en presencia de cloruro de acrililo y trietilamina en exceso, en un disolvente tal como THF; seguido de la adición radicalaria de una alcoxiamina MAMA-SG1 de la siguiente fórmula:



MAMA-SG1

en particular en un disolvente tal como etanol.

La subetapa i-b) puede así permitir formar el poli(óxido de alquileo) reticulable de fórmula (II-b) tal como se define en la invención.

5 La etapa ii) de copolimerización puede llevarse a cabo mediante polimerización radicalaria controlada, en particular mediante polimerización NMP (*"Polimerización radicalaria mediada por nitróxido"*).

La etapa ii) se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente polar tal como N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) o agua, en particular a una temperatura que varía entre 90 y 120°C, en particular durante un periodo de 2 a 20 horas.

10 Un segundo objeto de la invención es el uso de al menos un copolímero reticulado tal como se define en el primer objeto de la invención, para la preparación de un electrolito de polímero sólido, en particular en una batería de litio, y en particular en una batería de metal de litio.

15 El uso del copolímero reticulado según la presente invención para la preparación de un electrolito de polímero sólido, en particular en una batería de metal de litio, conduce a un dispositivo de almacenamiento de energía que muestra un excelente rendimiento a baja temperatura (aproximadamente 60°C), en particular un número de transporte de iones de litio del orden de 1, y una conductividad iónica mayor o igual a 10^{-5} S cm⁻¹ a 60°C. El alto número de transporte permite limitar la formación de un gradiente de concentración en el electrolito durante la descarga (respectivamente durante la carga) permitiendo aumentar el rendimiento en términos de potencia (respectivamente la velocidad de la carga). El uso de este copolímero reticulado también permite limitar el crecimiento dendrítico del litio y, por lo tanto, prever una recarga rápida y segura. De hecho, el problema de la tecnología de las baterías de metal de litio es la
20 formación de electrodeósitos heterogéneos de litio (incluidas las dendritas) durante la recarga, lo que reduce la ciclabilidad y puede provocar cortocircuitos. El copolímero reticulado según la presente invención también tiene buena resistencia mecánica, alta estabilidad térmica (que garantiza la seguridad de los dispositivos de almacenamiento de energía que los componen) y estabilidad potencial mejorada (por ejemplo, estabilidad de hasta 4,5 V frente a Li⁺/Li).

25 Un tercer objeto de la invención es un electrolito de polímero sólido, caracterizado por que comprende al menos un copolímero reticulado tal como se define en el primer objeto, y al menos un plastificante.

El electrolito de polímero sólido de la invención tiene una resistencia mecánica optimizada, lo que facilita en particular su aplicación y manipulación. Además, tiene un número de transporte catiónico igual a 1 y buena conductividad iónica, induciendo una buena resistencia al crecimiento dendrítico.

30 El plastificante puede elegirse entre carbonatos lineales y cíclicos tales como carbonato de propileno, carbonato de etileno o carbonato de dimetilo; carbonatos fluorados tales como carbonato de fluoroetileno; nitrilos tales como succinonitrilo; lactonas tales como γ -butirolactona; poliéteres líquidos lineales o cíclicos; poliéteres fluorados; y una mezcla de los mismos.

35 De hecho, el copolímero reticulado de la invención es capaz de absorber un plastificante, conservando al mismo tiempo una buena resistencia mecánica y permaneciendo sólido. Además, la presencia del plastificante hace posible obtener un electrolito de polímero sólido que tiene una conductividad iónica mejorada (por ejemplo, una conductividad de al menos 1×10^{-5} S/cm a 60°C).

El poliéter líquido lineal o cíclico tiene preferiblemente una masa molar inferior o igual a aproximadamente 10.000 g mol⁻¹, preferiblemente menor o igual a aproximadamente 2000 g mol⁻¹, y más preferiblemente menor o igual a aproximadamente 600 g mol⁻¹.

40 El poliéter líquido lineal o cíclico se puede elegir entre:

* polietilenglicoles de fórmula H-[O-CH₂-CH₂]_q-OH, en la que q está comprendido entre 1 y 13,

* éteres de glicol de fórmula R⁷-[O-CH₂-CH₂]_{q'}-OR^{7'}, en la que q' está comprendido entre 1 y 13 y R⁷ y R^{7'}, iguales o diferentes, son grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos, que pueden comprender de 1 a 10 átomos de carbono,

45 * éteres de fórmula R⁸-[CH₂-O]_{q''}-R^{8'}, en la que q'' está comprendido entre 1 y 13, R⁸ y R^{8'}, iguales o diferentes, son grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos, que pueden comprender de 1 a 10 átomos de carbono y, opcionalmente, heteroátomos,

* éteres cíclicos que pueden comprender de 2 a 20 átomos de carbono, poliéteres cíclicos que pueden comprender de 3 a 40 átomos de carbono, y

50 * una mezcla de los mismos.

El(los) poliéter(es) usado(s) en el electrolito de la invención es(son) particularmente estable(s) con respecto al litio.

En una realización preferida, el plastificante es un poliéter líquido lineal o cíclico, y preferiblemente se elige entre tetraetilenglicol dimetil éter (TEGDME) de fórmula $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4-\text{OCH}_3$ (es decir, R^7 , $\text{R}^{7'} = \text{CH}_3$ y $q' = 4$) o tetraetilenglicol (TEG) de fórmula $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ (es decir, $q = 4$).

5 El electrolito de polímero sólido según la presente invención puede estar en particular en cualquier forma adecuada, por ejemplo en forma de lámina, película o membrana. El electrolito de polímero sólido según la invención se puede preparar por cualquier técnica conocida por el experto en la materia, como por ejemplo por revestimiento o por extrusión.

El electrolito de polímero sólido según la presente invención puede comprender aproximadamente de 60 a 90% en peso de copolímero reticulado, y preferiblemente aproximadamente de 75 a 85% en peso de copolímero reticulado, con respecto a la masa total del electrolito de polímero sólido.

10 El electrolito de polímero sólido según la presente invención puede comprender de aproximadamente 10 a 40% en peso de plastificante, y preferiblemente aproximadamente de 15 a 25% en peso de plastificante, con respecto a la masa total del electrolito de polímero sólido. Esto permite garantizar así pues el funcionamiento de la batería LMP implementando tal electrolito, con una conductividad iónica óptima.

Finalmente, el cuarto objeto de la invención es una batería, en particular una batería LMP, que comprende:

- 15
- un electrodo negativo que comprende litio metálico o una aleación de litio metálico,
 - un electrodo positivo, opcionalmente soportado por un colector de corriente, y
 - un electrolito de polímero sólido situado entre el electrodo positivo y el electrodo negativo,

caracterizado por que el electrolito de polímero sólido es como se define en el tercer objeto de la invención.

El electrodo positivo compuesto puede incluir:

- 20
- al menos un material activo de electrodo positivo,
 - al menos un aglutinante polimérico,
 - opcionalmente al menos un agente de conducción electrónica, y
 - opcionalmente al menos un plastificante.

25 El electrodo positivo compuesto puede comprender al menos aproximadamente un 50% en peso de material activo de electrodo positivo, y preferiblemente aproximadamente de 55 a 85% en peso de material activo de electrodo positivo, con respecto a la masa total de dicho electrodo compuesto positivo.

El material activo de electrodo positivo puede elegirse entre fosfatos de litio y, en particular, LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiNiPO_4 ; óxidos de litio como por ejemplo LiNiO_2 , LiCoO_2 y LiMn_2O_4 y mezclas de los mismos.

Entre estos materiales activos, se prefiere especialmente LiFePO_4 .

30 Según una realización particular, el electrodo positivo compuesto comprende aproximadamente de 10 a 40% en peso de aglutinante polimérico y, preferiblemente, aproximadamente de 13 a 20% en peso de aglutinante polimérico, con respecto a la masa total del electrodo positivo compuesto.

35 El aglutinante polimérico puede ser un copolímero tribloque de tipo BAB como se define en la invención (es decir, sin reticulación), o un material seleccionado de los homopolímeros y copolímeros de etileno; homopolímeros y copolímeros de propileno; homopolímeros y copolímeros de óxido de etileno (por ejemplo, POE, copolímero de POE), óxido de metileno, de óxido de propileno, de epíclorhidrina, de alilglicidil éter 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) o mezclas de los mismos; polímeros electrónicos no conductores de tipo aniónico tales como poli(sulfonato de estireno), poli(ácido acrílico), poli(glutamato), alginato, pectina, gelatina o mezclas de los mismos;

40 polímeros de tipo catiónico tales como polietilenimina (PEI), polianilina en forma de sal de esmeraldina (ES), poli(N-vinilimidazol) cuaternizado, poli(cloruro de acrilamida-co-dialildimetilamonio) (AMAC) o mezclas de los mismos; poli(acrilatos); y una mezcla de los mismos.

45 Según una realización particularmente preferida de la invención, el aglutinante polimérico es un copolímero tribloque del tipo BAB como se define en la invención (es decir, sin reticulación). Gracias al copolímero tribloque tipo BAB tal como se define en la invención presente en el electrodo positivo compuesto, se puede reducir, o incluso suprimir, la formación de un gradiente de concentración en el espesor del electrodo positivo durante el ciclado, lo que conduce a una mejora en el rendimiento energético de la batería o la posibilidad de aumentar el peso del electrodo positivo.

El electrodo positivo compuesto puede comprender aproximadamente de 0,05 a 10% en peso de agente generador

de conductividad electrónica, y preferiblemente de 0,2 a 5% en peso de agente generador de conductividad electrónica, con respecto a la masa total del electrodo positivo compuesto.

El agente generador de conductividad electrónica adecuado para la presente invención se elige preferiblemente entre negro de carbono, carbono SP, negro de acetileno, fibras y nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, grafito, partículas y fibras metálicas y mezclas de los mismos.

El agente que genera conductividad electrónica es preferiblemente negro de carbono.

Preferiblemente, el agente generador de conductividad electrónica está en forma de partículas esféricas (es decir, en forma de perlas) para promover la conducción, en particular en la dirección perpendicular al electrodo positivo compuesto (es decir, en la dirección de su espesor) y promover así procesos electroquímicos dentro del electrodo. De hecho, las partículas de agente que generan conductividad electrónica en forma esférica tienen una propensión a formar redes conductoras tridimensionales.

A modo de ejemplo del negro de carbono, se pueden citar los negros de carbono comercializados con las referencias: Ketjenblack 600JD®, Ketjenblack 700JD® y Timcal Ensaco 350G®.

El electrodo positivo compuesto también puede comprender al menos un plastificante, siendo dicho plastificante posiblemente como se define en la presente invención. El plastificante de electrodo positivo es preferiblemente un poliéter cíclico o lineal líquido como se define en la invención o un carbonato fluorado, cíclico o lineal, como se define en la invención.

El electrodo positivo compuesto puede comprender aproximadamente de 2 a 10% en peso de plastificante, y preferiblemente aproximadamente de 3 a 5% en peso de plastificante, con respecto a la masa total del electrodo positivo compuesto.

Cabe señalar que la masa total del electrodo positivo compuesto incluye la masa del material activo, la masa del aglutinante polimérico, opcionalmente la masa del agente generador de conductividad electrónica y opcionalmente la masa del plastificante, si están presentes.

Según una realización preferida de la invención, el gramaje del electrodo positivo (es decir, la cantidad de material activo de electrodo positivo/cm²/cara) varía entre 1 y 3 mAh/cm².

El electrodo positivo compuesto se puede preparar de la siguiente manera:

a) mezclar el material activo de electrodo positivo con el aglutinante polimérico, opcionalmente el agente generador de conductividad electrónica, opcionalmente el plastificante, y opcionalmente al menos un disolvente de dicho aglutinante polimérico, para obtener una pasta de electrodo,

b) aplicar dicha pasta de electrodos a al menos un soporte,

c) secar dicha pasta de electrodos para obtener un electrodo positivo compuesto en forma de película soportada.

La etapa a) se puede realizar por extrusión o por molienda.

La extrusión es muy ventajosa, ya que permite obtener fácilmente electrodos de baja porosidad utilizando poco disolvente. También permite evitar una etapa de calandrado en el electrodo seco que puede provocar cambios en la estructura del electrodo, dañar el revestimiento adecuado de los granos del agente generando conductividad electrónica y, por lo tanto, puede inducir un colapso del electrodo durante el ciclado. Finalmente, la etapa de calandrado tiene la desventaja de aumentar el número de etapas para obtener el electrodo y, por lo tanto, su coste de producción.

El disolvente del aglutinante polimérico de la etapa a) permite disolver dicho aglutinante polimérico.

Cuando está presente, dicho disolvente representa preferiblemente menos de aproximadamente 50% en peso de la masa total de la mezcla de material activo de electrodo positivo, de aglutinante polimérico, opcionalmente de agente generador de conductividad electrónica, y opcionalmente de plastificante.

El uso durante la fabricación del electrodo positivo compuesto de una pequeña cantidad de disolvente para el aglutinante polimérico permite obtener un electrodo positivo de baja porosidad (es decir, aproximadamente $\leq 10\%$ en volumen). Esta baja porosidad permite controlar y optimizar la cantidad de materia activa presente en el electrodo positivo compuesto, y así conseguir densidades volumétricas de energía óptimas.

El disolvente para la etapa a) puede elegirse entre agua; *N*-metilpirrolidona; carbonatos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de metilo y etilo; acetona; alcoholes tales como metanol, etanol o propanol; y una mezcla de los mismos.

La etapa b) se puede realizar por laminación o por revestimiento.

El soporte puede ser un colector de corriente y/o una película de soporte.

Como ejemplo de colector de corriente, se puede citar un colector de corriente de aluminio revestido de una capa basada en carbono (capa anticorrosión).

A modo de ejemplo de película de soporte, se puede citar una película plástica del tipo tereftalato de polietileno (PET) siliconado.

- 5 La película de electrodo positivo soportado obtenida al final de la etapa c) puede tener un espesor comprendido entre aproximadamente 2 y 100 μm , y preferiblemente entre aproximadamente 10 y 60 μm .

La etapa c) puede realizarse a una temperatura suficiente para permitir la eliminación del disolvente de la etapa a).

La temperatura de funcionamiento de la batería es de aproximadamente 60 a 100°C.

- 10 Gracias al uso de un copolímero reticulado según la invención al menos en el electrolito de polímero sólido, se puede reducir la temperatura de funcionamiento de la batería.

Los rendimientos de la batería de la invención a 60°C son superiores, a alta velocidad (p. ej. ($>C/2$)), y similares a baja velocidad (p. ej. ($C/10$)), a los de las baterías disponibles en el mercado con una temperatura de funcionamiento de 80°C, es decir, una ganancia de 20°C a un rendimiento igual o incluso mayor.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos de realización, a los que, sin embargo, no se limita.

15 Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos ilustran la invención:

La figura 1 representa el módulo de Young (en MPa), en función del contenido másico de PSTFSILi de materiales conformes y no conformes a la invención.

- 20 La figura 2 representa la variación de la conductividad iónica (en S/cm) en función de la razón $1000/T$, siendo T la temperatura en Kelvin para materiales conformes y no conformes a la invención.

La figura 3 representa la temperatura de transición vítrea (en °C) en función del contenido másico de PSTFSILi de materiales conformes y no conformes a la invención.

La figura 4 representa la temperatura de fusión (en °C) en función del contenido másico de PSTFSILi de materiales conformes y no conformes a la invención.

- 25 La figura 5 representa la tensión de un electrodo positivo compuesto según la invención (en voltios) en función de la capacidad de descarga (en mAh) a 60°C y en diferentes regímenes (de D/9,4 a D/0,9), manteniéndose la carga a C/9,4.

- 30 La figura 6 representa la curva de la capacidad de descarga (en mAh) y la eficiencia culómbica (en %), en función del número de ciclos, a 60°C y a diferentes velocidades de descarga (de D/9,4 a D/0,9), manteniéndose la carga a C/9,4.

La figura 7 representa los rendimientos energéticos de dos baterías LMP conformes y no conformes con la invención.

Ejemplos

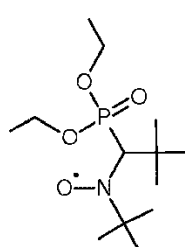
Las materias primas utilizadas en los ejemplos se enumeran a continuación:

- 35
- negro de carbono Ketjenblack EC600JD, AkzoNobel
 - LiFePO_4 , Pulad,
 - PVDF-co-HFP, Solvay
 - homo-POE, Sumitomo Seika
 - LiTFSI, Solvay

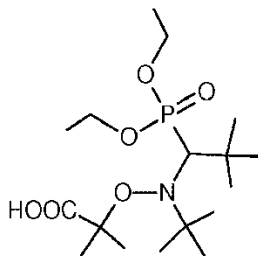
40

 - colector de corriente de aluminio revestido con una capa de carbono, Armor
 - hoja de metal de litio, Blue Solutions
 - oligómero de POE, PEG2000, sigma-aldrich,
 - 3-cloro-2-cloro-1-propeno,

- TEGDME, sigma aldrich
- hidróxido de potasio (KOH),
- tetrahidrofurano (THF),
- éter dietílico,
- 5 - acetonitrilo,
- agua,
- cloruro de acrilóilo,
- trietilamina,
- dimetilformamida (DMF),
- 10 - 2-Hidroxi-4'-(2-hidroxietoxi)-2-metilpropiofenona: fotoiniciador Irgacure 2959
- Nitróxido SG1 y alcoxiamina MAMA-SG1 de las siguientes fórmulas:



SG1



MAMA-SG1

A menos que se indique lo contrario, todos los materiales se usaron tal como se recibieron de los fabricantes.

Ejemplo 1: preparación de copolímeros reticulados según el primer objeto de la invención

15 Preparación de un poli(óxido de etileno) reticulable precursor del bloque A

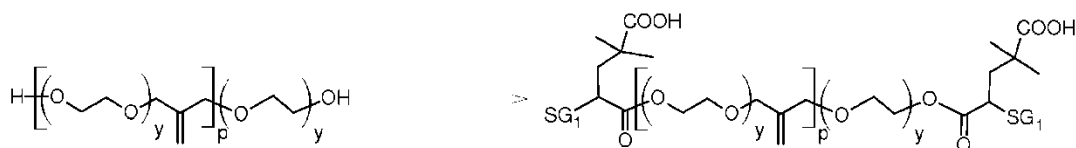
Preparación de un poli(óxido de etileno) reticulable: subetapa i-a) como se define en la invención



Se disuelven 127,6 g de un oligómero POE de 1,5 kDa y 9,5 g de KOH en 200 ml de tetrahidrofurano (THF) a 40°C. Cuando la solución es homogénea, se añaden a la solución de oligómero POE anteriormente preparada 10 g de 3-cloro-2-cloro-1-propeno disueltos en 20 ml de THF. La reacción de policondensación se llevó a cabo a 40°C durante 3 días. Dado que el 3-cloro-2-cloro-1-propeno está en defecto, el poli(óxido de etileno) reticulable obtenido está terminado por funciones hidroxilo.

A continuación se enfrió el medio de reacción, se centrifugó y luego se precipitó el sobrenadante en éter dietílico. La purificación se completa mediante ultrafiltración para eliminar los polímeros de bajo peso molecular y las sales que no se eliminaron en la etapa de centrifugación. El agua se elimina por evaporación rotatoria y el producto se seca al vacío.

Preparación de un poli(óxido de etileno) reticulable: subetapa i-b) tal como se define en la invención

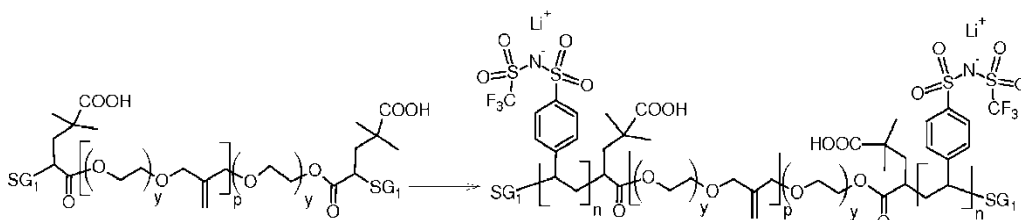


Se hicieron reaccionar 26,5 g de poli(óxido de etileno) reticulable como se preparó anteriormente, a temperatura ambiente, durante 15 h, con 7,4 g de cloruro de acrilóilo en presencia de 8 g de trietilamina en 200 ml de tetrahidrofurano. Las funciones hidroxilo terminales se han funcionalizado así por funciones acrilato. El residuo

obtenido se precipitó en éter dietílico, se filtró y luego se secó al vacío.

A continuación, se añadieron 2 g de alcoxiamina de fórmula MAMA-SG1 al diacrilato obtenido anteriormente, a 80°C en 50 ml de etanol en atmósfera inerte. Después de 4 horas de reacción, el producto obtenido se precipitó en éter dietílico, se filtró y luego se secó al vacío.

- 5 **Copolimerización de poli(óxido de etileno) reticulable, precursor del bloque A, con estireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (STFSiLi) para formar el copolímero tribloque BAB: etapa ii) tal como se define en la invención**



- 10 Se hicieron reaccionar 5 g de poli(óxido de etileno) reticulable que contenía un iniciador preparado anteriormente en 30 ml de DMF con 1 g de estireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (STFSiLi) y 7 mg de nitróxido SG1 en atmósfera inerte a 120°C. Después de 16 h de reacción, ha reaccionado aproximadamente el 80% del monómero STFSiLi.

La estireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (STFSiLi) se puede preparar como se describe en la solicitud internacional WO 2013/034848 A1.

- 15 El copolímero obtenido se precipitó en éter dietílico, luego se purificó por diálisis en agua (umbral de corte a 3 kg.mol).¹⁾ antes de secarlo por liofilización.

Se obtuvo un copolímero tribloque BAB **CP-1** según la invención que comprende 13,1% en peso de PSTFSiLi, con respecto a la masa total del copolímero. Este copolímero tiene una razón EO/Li de 48,4.

Reticulación y formación de copolímeros

- 20 Se disolvieron 100 mg del copolímero preparado anteriormente en 5 ml de una mezcla de acetonitrilo/agua (5/1 en volumen). Se introdujeron en la solución 0,9 mg de fotoiniciador UV (2-hidroxi-4'-(2-hidroxietoxi)-2-metilpropiofenona). A continuación, la solución resultante se vertió en una placa Petri de polipropileno (6 cm de diámetro) colocada sobre una superficie plana. La mayor parte del disolvente se evaporó en un horno a 40°C durante 24 h, luego a 60°C durante 12 h. Luego, la película de polímero obtenida se reticuló bajo una lámpara UV de mercurio comercializada con el nombre comercial Fuente de Alimentación P300 MT de Fusion UV system Inc. durante 30 segundos a 15 mW/cm² en atmósfera ambiente. La película obtenida se secó en la caja de manipulación con guantes para formar un copolímero reticulado según la invención. **CP-1** que comprende 13,1% en peso de PSTFSiLi, con respecto a la masa total del copolímero, y una razón EO/Li de 48,4.

Obtención de otros copolímeros

- 30 Al cambiar la cantidad de monómero STFSiLi, se han obtenido otros copolímeros reticulados **CP-2** y **CP-3**; y no reticulados **CP-2** y **CP-3**.

La Tabla 1 a continuación enumera la composición de los copolímeros obtenidos:

TABLA 1

Copolímero	% PSTFSi Li	Razón OE/Li	reticulación
CP-1	13,1	48,4	no
CP_r-1	13,1	48,4	sí
CP-2	22	25,9	no
CP_r-2	22	25,9	sí
CP-3	28,4	18,4	no
CP_r-3	28,4	18,4	sí

Ejemplo 2: preparación de electrolitos de polímero sólido según el tercer objeto de la invención

- 35 Los copolímeros reticulados **CP-1**, **CP-2** y **CP-3** en forma de películas se empaparon en TEGDME como plastificante durante 1 hora en un cuarto seco (punto de rocío a -45°C), luego se recuperaron las películas obtenidas, y se eliminó

el exceso de plastificante con un pañuelo de papel Kimtech. Las películas se pesaron antes y después de la absorción del plastificante, lo que permite deducir el porcentaje de plastificante en las películas. Los espesores de las películas varían en promedio de 30 a 60 µm.

La Tabla 2 a continuación representa la composición de los electrolitos de polímero sólido obtenidos:

5 **TABLA 2**

Electrolito de polímero sólido	% másico de TEGDME	Copolímero	Razón OE/Li
E-1a	14	CP-1	59
E-1b	12,3	CP-1	57
E-2a	22,8	CP-2	40
E-2b	17,4	CP-2	35
E-2c	14,5	CP-2	33
E-3a	23,4	CP-3	30
E-3b	21,3	CP-3	28
E-3c	16	CP-3	24
E-3d	18,7	CP-3	26

Ejemplo 3: caracterizaciones físico-químicas

Módulo de Young

10 El módulo de Young (módulo de elasticidad) se calculó a partir de curvas de tracción de deformación frente al alargamiento obtenida mediante un analizador mecánico dinámico comercializado con la marca Dynamic Mechanical Analyzer DMA Q800, por la empresa TA Instruments, a 50°C, con barrido de aire seco.

15 La figura 1 adjunta muestra el módulo de Young (en MPa), en función del contenido másico de PSTFSiLi en el copolímero reticulado (en %) (curva con los círculos huecos, copolímeros **CP-1**, **CP-2** y **CP-3**), en el copolímero no reticulado (curva con círculos rellenos, copolímeros **CP-1**, **CP-2** y **CP-3**) y en una mezcla de copolímero reticulado y plastificante TEGDME (curva con cuadrados rellenos, electrolitos **E-1b**, **E-2b** y **E-3b**). La figura 1 muestra en primer lugar que la reticulación del bloque A en el copolímero tribloque BAB tiene un impacto significativo sobre el módulo de Young, ya que se obtiene un aumento por un factor de 3 a 5 para el mismo contenido de masa de PSTFSiLi (por ejemplo, de 0,46 MPa a 1,7 MPa para el copolímero que comprende 28,4% en peso de PSTFSiLi). Además, esta reticulación permite obtener una resistencia mecánica suficiente para poder combinar el copolímero reticulado según la invención con un plastificante. En particular, la plastificación aumenta la conductividad iónica, al tiempo que garantiza un módulo de Young completamente aceptable. Así se obtiene un buen compromiso entre la conductividad iónica y la resistencia mecánica a 50°C para los electrolitos de polímero sólido **E-1b**, **E-2b** y **E-3b**. Finalmente, la resistencia mecánica del copolímero se puede modular en función del contenido másico de PSTFSiLi en el copolímero reticulado.

Conductividad iónica

25 La conductividad iónica se calculó según la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{l}{S * R_{el}}$$

30 donde S y l son el área y el espesor del electrolito o copolímero de polímero sólido, respectivamente. R_{el} es la resistencia del electrolito de polímero o copolímero sólido determinada a alta frecuencia mediante espectroscopia de impedancia (VMP300, Bio-Logic) en una celda simétrica de Li/polímero sólido o copolímero/electrolito de Li. La temperatura se regula mediante una cámara climática entre 10 y 80°C.

La figura 2 adjunta muestra la variación de la conductividad iónica (en S/cm) en función de la razón $1000/T$, siendo T la temperatura en Kelvin, para los copolímeros no reticulados **CP-2** (curva con círculos rellenos) y **CP-3** (curva con triángulos rellenos), para copolímeros reticulados **CP-2** (curva con círculos huecos) y **CP-3** (curva con triángulos huecos), y para electrolitos de polímero sólido **E-2c** (curva con cuadrados rellenos) y **E-3c** (curva con cuadrados huecos).

35 La figura 2 muestra que los copolímeros sin plastificante tienen una conductividad de 4 a $8 \cdot 10^{-6}$ S/cm a 60°C, que es demasiado baja para el uso de la batería, especialmente a alta velocidad y alto peso del electrodo positivo (por ejemplo, $> 0,8$ mAh/cm²). La plastificación con una pequeña cantidad de plastificante logra una conductividad de $1,3 \cdot 10^{-5}$ S/cm, sin comprometer la estabilidad mecánica del copolímero reticulado.

Las figuras 3 y 4 muestran, respectivamente, la temperatura de transición vítrea en °C (figura 3) y la temperatura de fusión en °C (figura 4) en función del contenido másico de PSTFSiLi, para el copolímero reticulado (curva con círculos huecos, copolímeros **CP-1**, **CP-2** y **CP-3**), para el copolímero no reticulado (curva con círculos rellenos, copolímeros **CP-1**, **CP-2** y **CP-3**), y para el electrolito de polímero sólido (curva con cuadrados rellenos, electrolitos **E-1a**, **E-2a** y **E-3a**).

Las temperaturas de transición vítrea y de fusión se obtuvieron midiendo las propiedades termodinámicas por DSC usando un aparato comercializado con el nombre comercial DSC3 por Mettler-Toledo. Las mediciones se realizaron con los siguientes parámetros: 10°C/min entre -110°C y 130°C.

Las figuras 3 y 4 muestran, respectivamente, una fuerte caída en la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión del electrolito de polímero sólido, en comparación con los copolímeros reticulados y no reticulados. Tales temperaturas son adecuadas para obtener un electrolito que tenga buena conducción iónica a baja temperatura (polímero menos cristalino), y que se pueda utilizar en una batería a una temperatura más baja.

Ejemplo 4: caracterizaciones electroquímicas

4.1 Preparación de un electrodo positivo compuesto

Se preparó un electrodo positivo compuesto en forma de película de la siguiente manera: una mezcla de 46,3 g de LiFePO₄, 1,2 g de negro de carbono, 17,5 g de copolímero **CP-3**, 6,5 g de agua desionizada se introdujeron en un plastógrafo Brabender. La mezcla se realizó a 60°C a 80 revoluciones por minuto.

A continuación, la pasta así obtenida se laminó a 60°C sobre un colector de corriente de aluminio revestido de carbono. La película obtenida se secó durante 10 minutos a 100°C antes de ser utilizada.

El electrodo positivo compuesto obtenido comprende 71,2% en peso de material activo LFP, 26,9% en peso de copolímero **CP-3** y 1,9% en peso de negro de carbono. Tiene un espesor de aproximadamente 45 µm. El gramaje obtenido es de 1,37 mAh/cm².

Se preparó un acumulador LMP por montaje en atmósfera controlada (punto de rocío -50°C):

- una película de electrolito de polímero sólido **E-3d** como la que se preparó anteriormente con un espesor de 58,8 µm,
- una hoja de metal de litio de aproximadamente 50 µm de espesor, y
- de un electrodo positivo como el que se preparó anteriormente.

Para hacer esto, la hoja de litio y la película de electrolito de polímero sólido se laminan a 70°C y a 5 bares para garantizar buenos contactos de Li/electrolito, luego, finalmente, el electrodo positivo compuesto se lamina sobre el conjunto Li/electrolito para formar el acumulador. La película de electrolito está dispuesta entre la película de metal de litio y la película de electrodo positivo compuesto. Un cable conductor está conectado al litio y otro cable conductor está conectado al colector de corriente del electrodo positivo compuesto.

El acumulador obtenido que tiene una estructura de tipo sándwich se confina al vacío en una bolsa (bien conocido según el anglicismo "*coffee bag* (*bolsa de café*)") para ser ensayado en una atmósfera no controlada.

Se obtuvo un acumulador a una presión de 1 bar y una superficie de 2,8 cm².

Durante el funcionamiento de la batería, el TEGDME contenido en el electrolito de polímero sólido migra al menos parcialmente al electrodo positivo compuesto, en particular hasta que se alcanza el equilibrio entre la cantidad de TEGDME en el compuesto de electrodo positivo, por un lado, y en el electrolito de polímero sólido, por otro lado.

La figura 5 muestra la tensión del electrodo positivo compuesto en voltios en función de la capacidad de descarga (en mAh) a 60°C y a diferentes regímenes (de D/9,4 a D/0,9), manteniéndose la carga a C/9,4. D representa la capacidad nominal en mAh y D/n una corriente de descarga correspondiente a la obtención de la capacidad D en n horas. La polarización es proporcional a la densidad de corriente aplicada, lo cual es típico para los polímeros del tipo de un solo ion porque el transporte de iones está asegurado solo por migración. Por lo tanto, los valores de capacitancia obtenidos dependen en gran medida del terminal de parada de bajo potencial.

La figura 6 representa la curva de la capacidad de descarga (en mAh) y la eficiencia culómbica (en %), en función del número de ciclos, a 60°C y a diferentes velocidades de descarga (de D/9,4 a D/0,9), manteniéndose la carga a C/9,4. Se obtiene un muy buen comportamiento cíclico a lo largo de más de 60 ciclos asociado a una eficiencia farádica del 98,4%.

La figura 7 muestra la comparación del rendimiento energético de dos baterías LMP:

- una primera batería LMP (curva con los rombos huecos) que funciona a 60°C que comprende un electrolito de polímero sólido E-3d y un electrodo positivo compuesto como se ha definido anteriormente, y

- una segunda batería LMP utilizada actualmente en la industria (curva con círculos rellenos) que funciona a 80°C y comprende un electrolito de polímero sólido que incluye un 48 % en peso de homo-POE, un 12% en peso de sal de litio LiTFSi y un 40% en peso de PVdF-co-HFP, y un electrodo positivo que contiene 68% en peso de material activo LFP, 24% en peso de homo-POE, 6% en peso de sal de litio LiTFSi y 2% en peso de negro de carbono y con un espesor de aproximadamente 60 μm y un gramaje de 1,5 mAh/cm².

5

La figura 7 muestra la capacidad de descarga normalizada por la capacidad nominal (D/D_0) en función de la velocidad de descarga (D/n) de dichas baterías.

Los resultados obtenidos son destacables, dado el espesor del electrolito de polímero sólido (58,8 μm), el altísimo gramaje del electrodo (1,37 mAh/cm²), para un electrodo positivo compuesto inicialmente no plastificado. Estos muestran que los electrolitos de polímero sólido de la invención tienen rendimientos superiores a los de los electrolitos comerciales a altas velocidades e iguales a bajas velocidades de ciclado.

10

REIVINDICACIONES

1. Copolímero reticulado, **caracterizado por que** comprende al menos unidades repetitivas de poliestireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (PSTFSiLi) y al menos unidades repetitivas de poli(óxido de alquileo) seleccionadas de unidades de poli(óxido de etileno), unidades de poli(óxido de propileno), unidades de poli(óxido de etileno y propileno), y una mezcla de las mismas, y **por que** dicho copolímero reticulado se obtiene por reticulación de un copolímero tribloque del tipo BAB, en el que:

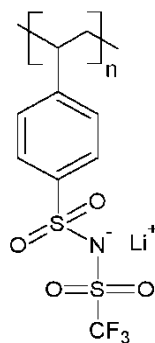
- el bloque A es un poli(óxido de alquileo) reticutable que puede obtenerse a partir de:

* al menos un monómero seleccionado de etilenglicol, propilenglicol y mezclas de los mismos, o al menos un oligómero de poli(óxido de alquileo) seleccionado de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(óxidos de etileno y propileno), y una mezcla de los mismos,

y

* al menos un compuesto que comprende al menos una función alqueno o alquino reticutable, y

- cada uno de los bloques B es un poliestireno aniónico sustituido por el anión de una sal de sulfonil(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio (TFSiLi) y correspondiente a la siguiente fórmula (I):



(I)

en la que n indica el número de unidades de estireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio para cada uno de los bloques B.

2. Copolímero reticulado según la reivindicación 1, **caracterizado por que** comprende de 10 a 50% en peso de PSTFSiLi con respecto al peso total del copolímero reticulado.

3. Copolímero reticulado según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el bloque A tiene un peso molecular promedio en número inferior o igual a 25 kDa.

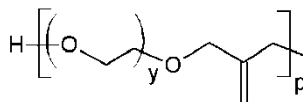
4. Copolímero reticulado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el bloque A comprende un polímero funcional que tiene la siguiente fórmula (II):



(II)

en la que R¹ es un sustituyente que comprende al menos una función alqueno o alquino reticutable; COA es una cadena de poli(óxido de alquileo) seleccionada de las cadenas de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(óxido de etileno y propileno) y una mezcla de los mismos; y p está comprendido entre 10 y 50.

5. Copolímero reticulado según la reivindicación 4, **caracterizado por que** el polímero funcional de fórmula (II) corresponde a la siguiente fórmula (II-a):



(II-a)

en la que y está comprendido entre 11 y 91.

6. Copolímero reticulado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la razón entre el número de moles de óxido de alquileo y el número de moles de STFSiLi (AO/Li) varía entre 7 y 65.

7. Copolímero reticulado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto que comprende una función alqueno o alquino reticuable se selecciona de los compuestos que tienen la siguiente fórmula (IV):



- 5 en la que R¹ es un grupo alquilo que comprende al menos una función alqueno o alquino, comprendiendo dicho grupo alquilo de 4 a 10 átomos de carbono; y X y X', iguales o diferentes, se seleccionan independientemente entre sí, de las funciones halógeno, ácido carboxílico, cloruro de acilo, éster y aldehído.
8. Copolímero reticulado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto que comprende una función alqueno o alquino reticuable es 3-cloro-2-cloro-1-propeno.
- 10 9. Copolímero reticulado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el oligómero de óxido de alquileo tiene una masa molar que varía entre 700 y 4000 g/mol.
10. Uso de al menos un copolímero reticulado como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la preparación de un electrolito de polímero sólido.
- 15 11. Electrolito de polímero sólido, **caracterizado por que** comprende al menos un copolímero reticulado como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y al menos un plastificante.
12. Electrolito de polímero sólido según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el plastificante se selecciona de carbonatos lineales y cíclicos; carbonatos fluorados; nitrilos; lactonas; poliéteres líquidos lineales o cíclicos; poliéteres fluorados; y una mezcla de los mismos.
- 20 13. Electrolito de polímero sólido según la reivindicación 11 o 12, **caracterizado por que** el plastificante es un poliéter líquido lineal o cíclico de masa molar inferior o igual a 10000 g·mol⁻¹, seleccionado de:
- * polietilenglicoles de fórmula H-[O-CH₂-CH₂]_q-OH, en la que q está comprendido entre 1 y 13,
 - * éteres de glicol de fórmula R⁷-[O-CH₂-CH₂]_q-O^{7'}, en la que q' está comprendido entre 1 y 13 y R⁷ y R^{7'}, iguales o diferentes, son grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos,
 - * éteres de fórmula R⁸-[CH₂-O]_q-R^{8'}, en la que q" está comprendido entre 1 y 13, R⁸ y R^{8'}, iguales o diferentes, son grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos,
 - * éteres cíclicos, poliéteres cíclicos y
 - * una mezcla de los mismos.
- 25 14. Electrolito de polímero sólido según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado por que** comprende de 10 a 40% en peso de plastificante, con respecto al peso total del electrolito de polímero sólido.
- 30 15. Batería compuesta por:
- un electrodo negativo que comprende litio metálico o una aleación de litio metálico,
 - un electrodo positivo, opcionalmente soportado por un colector de corriente, y
 - un electrolito de polímero sólido situado entre el electrodo positivo y el electrodo negativo,
- 35 **caracterizada por que** el electrolito de polímero sólido es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14.
16. Batería según la reivindicación 15, **caracterizada por que** el electrodo positivo compuesto comprende:
- al menos un material activo de electrodo positivo,
 - al menos un aglutinante polimérico, y
 - opcionalmente al menos un agente conductor de electrones, y
 - opcionalmente al menos un plastificante,
- 40 siendo dicho aglutinante polimérico un copolímero tribloque BAB como se define en la reivindicación 1.

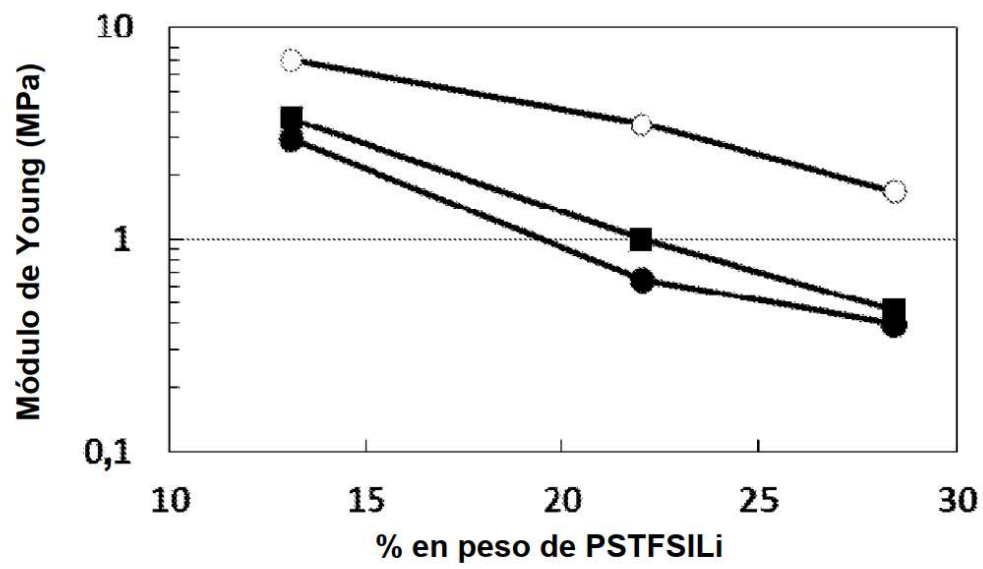


FIG.1

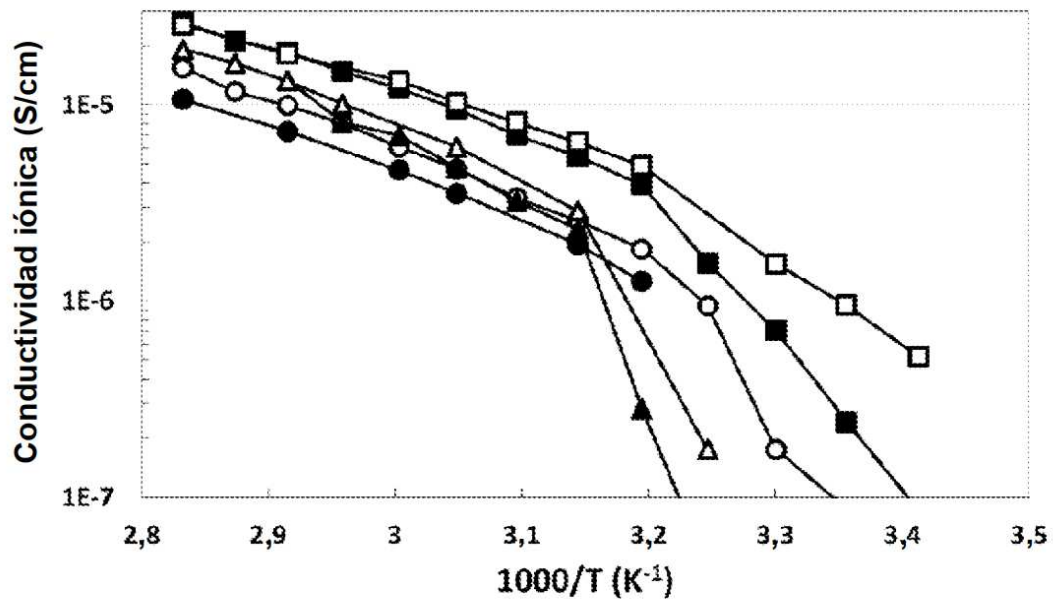


FIG.2

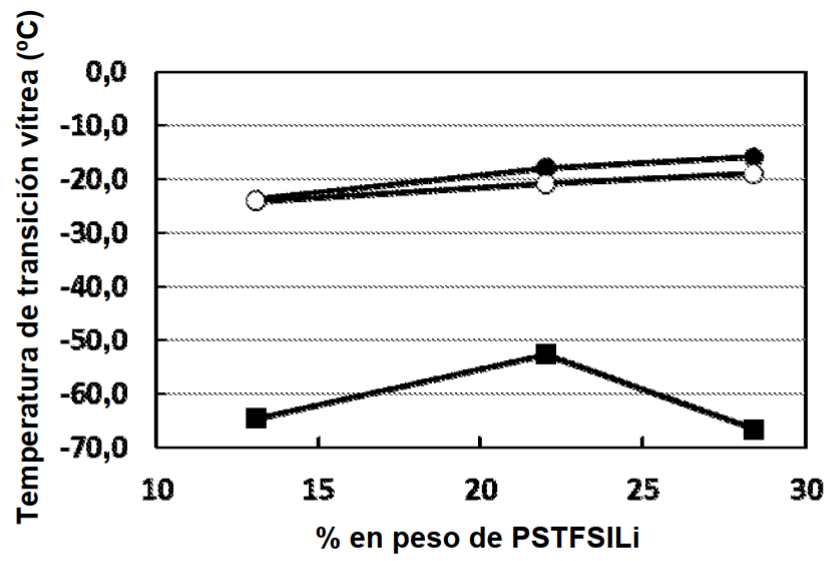


FIG.3

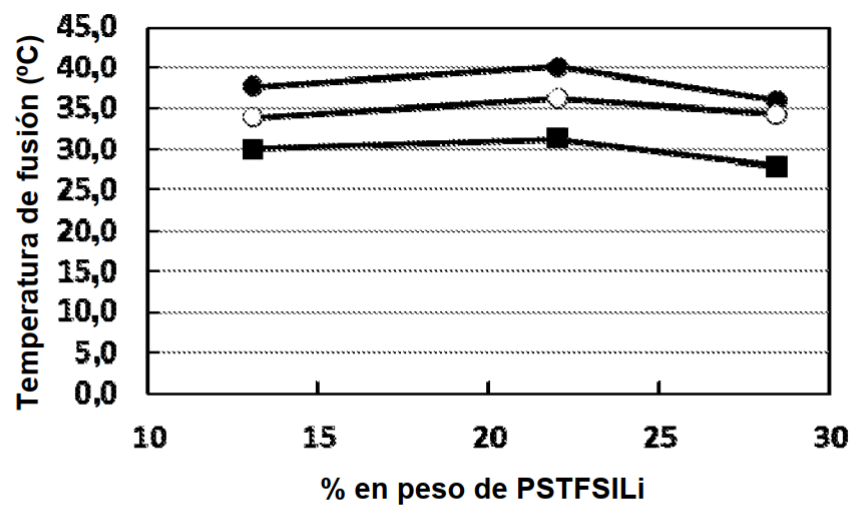


FIG.4

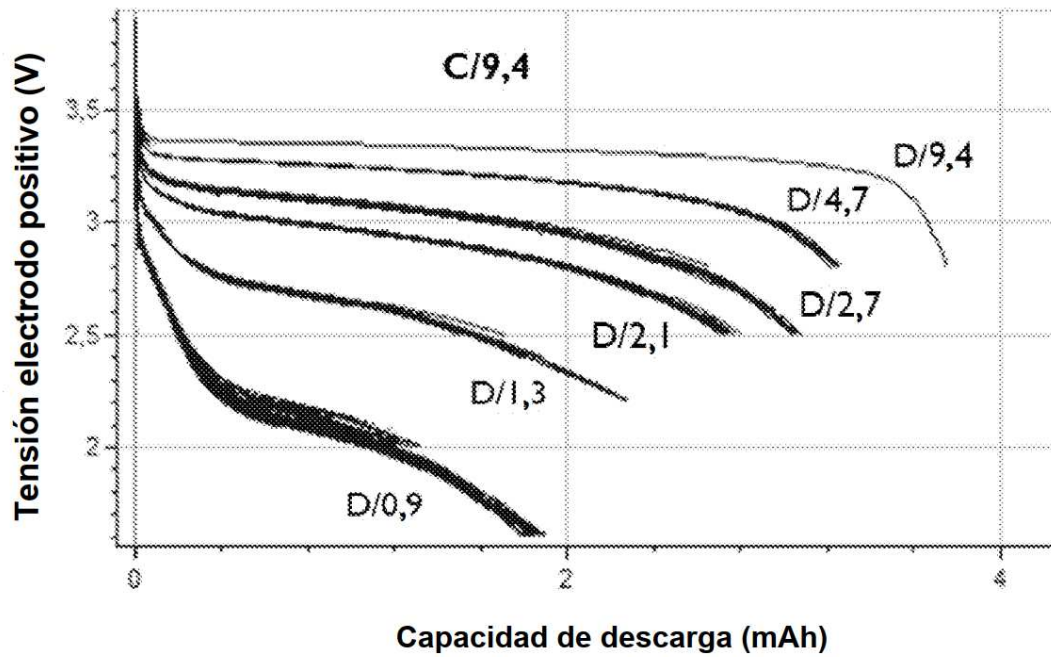


FIG.5

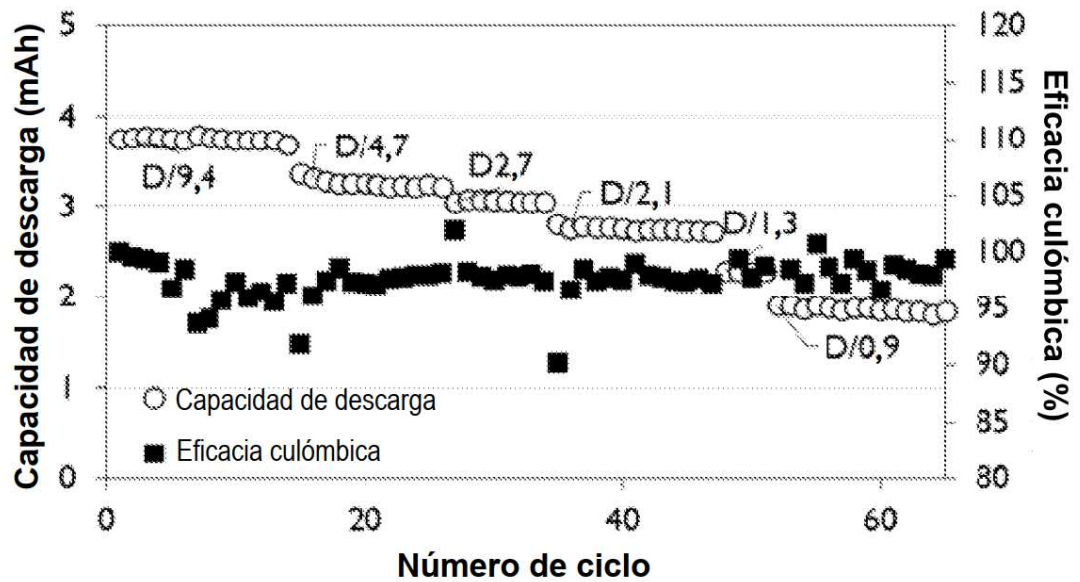


FIG.6

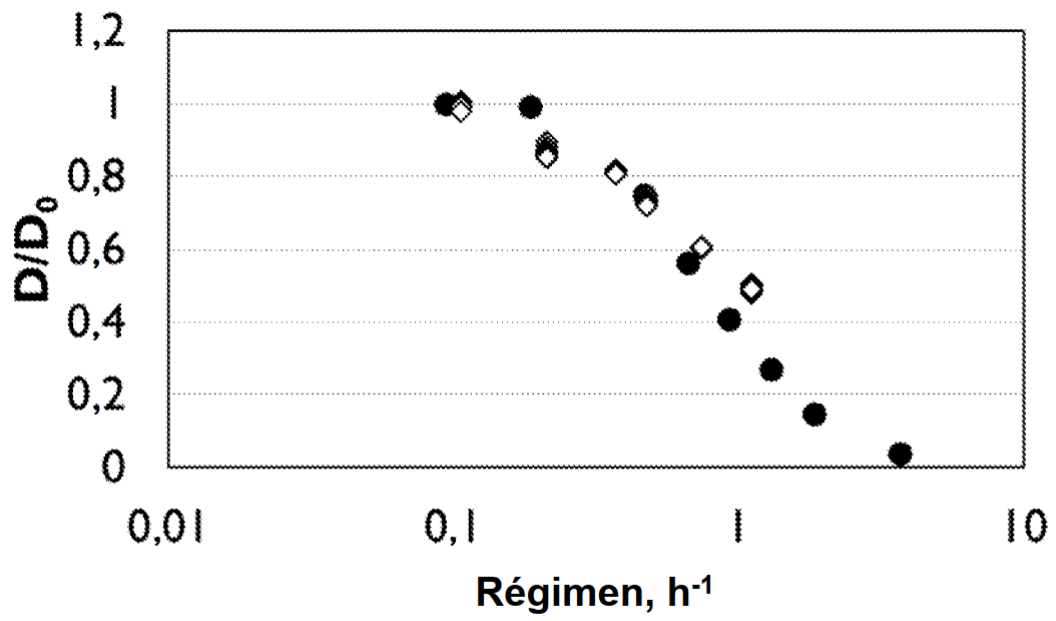


FIG.7