

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 406**

51 Int. Cl.:

C08J 5/22 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2012** **E 12773016 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015** **EP 2753656**

54 Título: **Copolímeros de bloque que incluyen un polianiónico basado en un monómero anión de tipo TFSILi como electrolito de batería**

30 Prioridad:

05.09.2011 FR 1157841

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

18.02.2016

73 Titular/es:

UNIVERSITÉ D'AIX MARSEILLE (100.0%)
58, boulevard Charles Livon, Marseille 7
13284 Marseille Cedex 07, FR

72 Inventor/es:

BOUCHET, RENAUD;
ABOULAICH, ABDELMAULA;
MARIA, SÉBASTIEN;
PHAN, TRANG;
GIGMES, DIDIER;
BERTIN, DENIS;
MEZIANE, RACHID;
BONNET, JEAN-PIERRE y
ARMAND, MICHEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 560 406 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

Copolímeros de bloque que incluyen un polianiónico basado en un monómero anión de tipo TFSILi como electrolito de batería

La presente invención se refiere a un copolímero de bloque de tipo BA o BAB, siendo A un bloque de tipo óxido de etileno o derivado, y B un bloque polimérico aniónico a base de bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio, a un procedimiento para su preparación, así como sus utilizaciones, en particular para la preparación de una composición de electrolito para baterías de Litio Metal Polímero (LMP).

Se aplica al campo de la fabricación de las baterías de Litio Metal Polímero. Este tipo de batería se presenta en forma de un ensamblaje de películas delgadas enrolladas (enrollamiento de la configuración siguiente {electrolito / cátodo / colector / cátodo / electrolito / litio} sobre n vueltas o de n películas delgadas apiladas (cortadas y superpuestas, o bien n apilamientos de la configuración antes citada). Esta configuración unitaria apilada / complejada tiene un grosor del orden de una centena de micrómetros. 4 hojas funcionales entran en su composición: i) un electrodo negativo (ánodo) generalmente constituido de una hoja de litio metálica o de una aleación de litio, ii) un electrolito compuesto de un polímero (generalmente a base de poli(óxido de etileno) (POE)) y de sales de litio, iii) un electrodo positivo (cátodo) compuesto de un material activo de electrodo cuyo potencial de trabajo es inferior a 4V frente a Li^+/Li , por ejemplo a base de óxido de metal o a base de fosfato de tipo LiMPO_4 , en el que M representa un catión metal seleccionado entre el grupo Fe, Mn, Co, Ni y Ti, o de combinaciones de estos cationes, como por ejemplo LiFePO_4 , de carbono y de polímero, y finalmente iv) un colector de corriente generalmente constituido de una hoja de metal y que permite asegurar la conexión eléctrica.

Los polímeros que entran en la composición de los electrolitos deben combinar buenas propiedades de conductividad iónica y buenas propiedades mecánicas de elasticidad y de plasticidad, a fin de poder ser utilizados de manera satisfactoria en las baterías LMP.

Los electrolitos polímeros sólidos presentan numerosas ventajas, a saber la estabilidad térmica elevada, la mejora de la seguridad, la concepción de baterías delgadas, flexibles y de formas variadas, el bajo coste del material y de su realización. Además, los polímeros electrolitos sólidos permiten utilizar el metal litio como ánodo que ofrece unas densidades de energía más elevadas que los ánodos de litio iones. Los electrolitos polímeros son también muy interesantes debido a su baja reactividad frente al metal litio y su potencial para bloquear el crecimiento de las dendritas. Sin embargo, a pesar de estas numerosas ventajas, el auge de los electrolitos polímeros se ha contenido por la incapacidad para desarrollar un electrolito que posea al mismo tiempo una conductividad iónica elevada y una buena resistencia mecánica. Estas dificultades residen en el hecho de que la conductividad elevada necesita una gran movilidad de las cadenas poliméricas que tenga como efecto inverso producir unos polímeros de baja resistencia mecánica.

Se han propuesto ya diferentes tipos de polímeros en la bibliografía. Se conoce en particular ampliamente, desde finales de los años 70, utilizar unos polímeros constituidos de unidades de óxido de etileno (OE), sin embargo, parece que no presentan una conductividad suficiente a temperatura ambiente. Por ejemplo, el poli(óxido de etileno) (POE) de alta masa molecular dopado con sal de litio posee muy buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente, pero es también un polímero semi-cristalino. La estructura cristalina restringe la movilidad de las cadenas y disminuye la conductividad iónica del polímero. Por encima de la temperatura de fusión del POE ($T_f \sim 60-65^\circ\text{C}$), la conductividad iónica aumenta considerablemente, pero a estas temperaturas, el POE se vuelve líquido viscoso y pierde su estabilidad dimensional.

Desde ese momento, se ha continuado la búsqueda y el desarrollo de electrolitos polímeros sólidos que poseen una conductividad iónica mejorada así como buenas propiedades mecánicas, en particular una buena flexibilidad. Los intentos de refuerzo de las propiedades mecánicas del POE por adición de partículas coloidales duras, por aumento de la masa molecular media en número del POE o por la reticulación han causado frecuentemente una disminución de la conductividad iónica. De manera similar, los ensayos de mejora de la conductividad del POE por adición de plastificantes han conducido al deterioro de las propiedades mecánicas.

Con el fin de aumentar la conductividad iónica de la matriz de POE de los electrolitos polímeros sólidos, se ha considerado también en la bibliografía copolimerizar unos macrómeros de POE o elaborar unos copolímeros secuenciados o de bloque a base de POE. Es sobre esta última estrategia por lo que las investigaciones más importantes se han llevado a cabo gracias al desarrollo importante de las técnicas de polimerización radical controlada tales como la ATRP (acrónimo de la expresión inglesa "Atom Transfer Radical Polymerization").

Los copolímeros de bloque de POE utilizados en los electrolitos polímeros sólidos pueden ser unos copolímeros dibloques A-B o unos copolímeros tri-bloques A-B-A.

Se ha propuesto por ejemplo, en particular por Sadoway D.R. (J. Power Sources, 2004, 129, 1-3), unos copolímeros dibloques en los que el primer bloque es un poli(metacrilato de alquilo), en particular el poli(metacrilato de laurilo) (PLMA), el poli(metacrilato de n-butilo) (PnMBA), o el poli(metacrilato de metilo) (PMMA), y el segundo bloque es el

poli(metacrilato de polietilenglicol), que comprende 9 unidades de óxido de etileno (PMAPEG). A título de ejemplo, el copolímero PLMA-*b*-PMAPEG dopado con LiCF_3SO_3 presenta una conductividad del orden de $8 \cdot 10^{-6}$ S/cm a temperatura ambiente, lo que es insuficiente.

Más recientemente, Niitani *et al.* (Electrochemical Solid-State Letters, 2005, 8(8), 1385-A388; J. Power Resources, 2005, 146, 386-390 y EP 1 553 117), han descrito un polímero tribloque compuesto de PMAPEG (23 unidades de OE) como bloque central y de poliestireno (PS) como bloques externos. Según este documento, el polímero que tiene la mejor conductividad iónica a 30°C ($2 \cdot 10^{-4}$ S/cm) es un copolímero dopado con LiClO_4 con una relación OE:Li = 20. Esta conductividad iónica es correcta, pero corresponde a un líquido visco-elástico y no a un sólido. Además, el número de transporte en ión litio es bajo, lo que conlleva una mala resistencia en potencia y una caída importante de la capacidad más allá de C/10.

La solicitud internacional WO 00/05774 describe un electrolito polímero sólido que incluye un copolímero de bloque con micro-separación de fase que comprende un bloque conductor iónico, un segundo bloque no miscible con el bloque conductor iónico, un anión inmovilizado sobre el electrolito polímero, y una especie catiónica (Li^+) que asegura la neutralidad del polímero y la movilidad iónica. La utilización de tal copolímero permite evitar el empleo de una sal de litio adicional. En este copolímero, el anión está preferentemente inmovilizado en el segundo bloque, lo que induce una micro-separación de fase de los cationes y de los aniones del electrolito polímero con el objetivo de mejorar el número de transporte de los iones litio (t^+) a un valor superior a 0,5. El bloque conductor iónico puede estar constituido en particular de óxido de polietileno (PEO), de polietilenglicol (PEG), de óxido de polipropileno (PPO) o de polipropilenglicol (PPG). La masa molecular media en número del bloque conductor iónico es superior a 50 kg/mol, y de manera particularmente preferida superior a 200000 kg/mol. El segundo bloque es no miscible con el primero y puede estar constituido de un bloque no conductor iónico tal como un polialquilacrilato de tipo metacrilato, un polidimetilsiloxano, un polibutadieno, un poliisopreno, unos poliestirenos modificados con unas cadenas laterales flexibles alquilfluorocarbono o siloxano fijadas sobre los grupos fenilo, etc. El anión está preferentemente enlazado al polímero por un enlace covalente y se puede seleccionar entre los carboxilatos, los sulfonatos y los fosfonatos. Estos polímeros pueden ser utilizados en cualquier tipo de baterías y tienen unas temperaturas de funcionamiento que varían entre 20 y 100°C.

Por otro lado, se ha propuesto también, en particular por R. Meziane *et al.*, (Electrochimica Acta, 2011, en la prensa, disponible en línea [doi:10.1016/j.electacta.2011.03.074](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.074)), unos polímeros que comprenden un polianión deslocalizado fijado en el esqueleto polímero, en sustitución de los electrolitos polímeros constituidos de una simple mezcla de un polímero de tipo POE y de una sal a base de bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio, en particular con el objetivo de aumentar el número de transporte de los iones Li^+ que es sólo del orden de 0,2 aproximadamente para este tipo de electrolito clásico. El polímero es un poliestireno que tiene unos grupos sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida (PSTFSI (a)), se obtiene por polimerización radicalar a partir de monómeros de tipo 4-estireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de sodio. Este polímero se utiliza después en simple mezcla con POE para realizar una membrana de electrolito que no contiene iones litio adicionales. A título comparativo, unas membranas preparadas con PSTFSI obtenida por modificación química del poliestireno sulfonato de sodio (PSTFSI (b)) en mezcla con POE, así como con poli(estireno sulfonato) de litio (PSSO_3Li) en mezcla con POE son también ensayadas para su conductividad iónica. Los resultados obtenidos muestran una conductividad equivalente a 70°C entre las membranas constituidas de la mezcla PSTFSI (b)/POE y de la mezcla PSSO_3Li /POE mientras que la obtenida con la membrana PSTFSI (a)/POE es 10 veces más elevada (del orden de $9,5 \cdot 10^{-6}$ S/cm⁻¹). El número de transporte de los iones litio, no obstante, no es indicado. Los autores indican sin embargo, que la conductividad de la membrana PSTFSI (a)/POE es todavía insuficiente frente a la conductividad iónica deseable, que es del orden de 10^{-5} S/cm⁻¹ a temperatura ambiente. Además, como los dos polímeros no están unidos entre sí de manera covalente, es probable una macro-separación de fase que provoque una caída de conductividad a lo largo del tiempo.

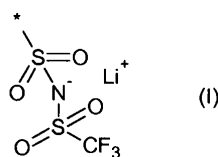
Por lo tanto, existe una necesidad de un compuesto que pueda ser utilizado a título de electrolito sólido para baterías de tipo LMP, que tenga una conductividad iónica mejorada con respecto a la de los polímeros disponibles en la técnica anterior, un número de transporte de los iones litio elevado, y que tenga al mismo tiempo una buena resistencia mecánica.

Este objetivo es alcanzado por la utilización, a título de electrolito sólido, de los compuestos que constituyen el objeto de la invención y que se describirán a continuación.

La presente invención tiene también por objeto un copolímero di-bloque de tipo BA o tri-bloque de tipo BAB, caracterizado por que:

- el bloque A es una cadena de polioxietileno no sustituido que tiene una masa molecular media en número inferior o igual a 100 kDa;

- el bloque B es un polímero aniónico susceptible de ser preparado a partir de uno o varios monómeros seleccionados entre los monómeros vinílicos y derivados, estando dichos monómeros sustituidos con un anión sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida (TFSI) de fórmula siguiente:



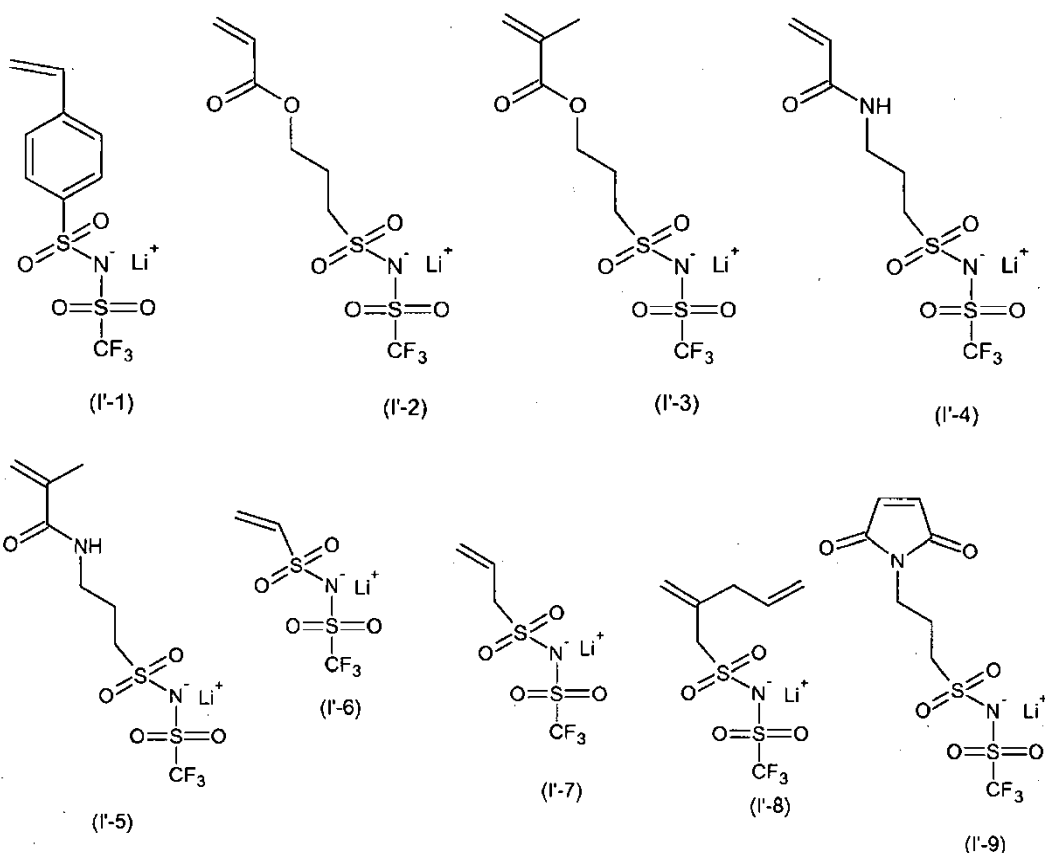
en la que * representa el punto de unión de dicho anión de fórmula (I) a dicho monómero por medio de un enlace covalente o de una cadena alquilo lineal que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

En los copolímeros conformes a la invención, el anión de la fórmula (I) está unido en la cadena que constituye el bloque B, bien directamente por medio de un enlace covalente, o bien por medio de una cadena alquilo. El único ión móvil después de la disociación del copolímero es el catión Li^+ , lo que le confiere unas propiedades específicas (muy buena conductividad, número de transporte de los cationes Li^+ (t^+) próximo a 1), teniendo al mismo tiempo una buena resistencia mecánica.

Según la invención, el bloque A comprende preferentemente de 225 a 2250 unidades de óxido de etileno, y aún más preferiblemente de 500 a 1150 unidades de óxido de etileno. Un valor muy particularmente preferido es de 795 unidades de óxido de etileno.

La masa molecular del bloque A es siempre inferior a 100 kDa y varía preferiblemente de 10 a 50 kDa.

Entre los monómeros vinílicos constitutivos del o de los bloques B, se puede mencionar en particular la estireno-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (STFSiLi) o (I'-1), el acrilato de sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (ATFSiLi) o (I'-2), el metacrilato de sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (MMATFSiLi) o (I'-3), la acrilamida de sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (I'-4), la metacrilamida de sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (I'-5), la etilen-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (I'-6), la propilen-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (I'-7), las dienos-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (I'-8), y la maleimida-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio (I'-9). Estos monómeros pueden ser representados por las fórmulas (I'-1) a (I'-9) siguientes:



El bloque B puede además resultar de la copolimerización de al menos un monómero vinílico tal como se ha definido anteriormente y de al menos un monómero seleccionado entre el estireno, un acrilato de poli(etilenglicol) (APEG) y

un acrilato de alquilo en el que el grupo alquilo comprende de 1 a 16 átomos de carbono.

Según una forma de realización preferida de la invención, el copolímero se selecciona entre:

5 i) los copolímeros tribloque de tipo P(STFSiLi)-*b*-POE-*b*-P(STFSiLi) en el que la relación P(STFSiLi)/POE varía del 10 al 40% en masa aproximadamente;

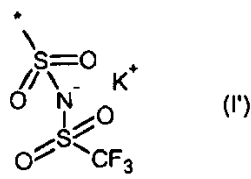
10 ii) los copolímeros tribloque de tipo P(MMATFSiLi-stat-APEG)-*b*-PEO-*b*-P(MMATFSiLi-stat-APEG) en los que los bloques B son unos copolímeros estadísticos de metacrilato de TFSiLi y de acrilato de polietilenglicol para los cuales la relación P(MMATFSiLi-stat-APEG)/POE varía del 10 al 40% en masa aproximadamente.

15 Unos copolímeros preferidos según la presente invención son los copolímeros P(STFSiLi)-*b*-POE-*b*-P(STFSiLi), en los que cada uno de los bloques PSTFSiLi presenta una masa molecular media en número que varía de 2000 a 7500 g/mol y el bloque central de POE una masa molecular media en número de 35000 g/mol. Un copolímero aún más preferido según la presente invención es el copolímero P(STFSiLi)-*b*-POE-*b*-P(STFSiLi), en el que cada uno de los bloques PSTFSiLi presenta una masa molecular media en número de aproximadamente 4900 g/mol y el bloque central de POE una masa molecular media en número de 35000 g/mol, representando el bloque POE el 78% en masa de la masa total del copolímero.

20 Otro copolímero particularmente preferido según la presente invención es el copolímero P(MMATFSiLi-stat-APEG)-*b*-PEO-*b*-P(MMATFSiLi-stat-APEG) en el que los bloques B son unos copolímeros estadísticos de metacrilato de TFSiLi y de acrilato de polietilenglicol, en los que cada uno de los bloques P(MMATFSiLi-stat-APEG) presenta una masa molecular media en número de aproximadamente 7500 g/mol, y el bloque central de POE una masa molecular media en número de 35000 g/mol, representando el bloque POE el 70% en masa de la masa total del copolímero.

25 Los copolímeros conformes a la invención se pueden preparar mediante cualquier método de polimerización controlada (ATRP («Atom Transfert Radical Polymerization»), RAFT («Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer»), aniónica, catiónica, NMP («Nitroxide-Mediated Radical Polymerization»)),

30 - bien directamente con un monómero vinílico que lleva un anión de fórmula (I') siguiente:



35 - o bien indirectamente con un monómero vinílico clásico, después por post-funcionalización del polímero obtenido (injerto del anión de fórmula (I')).

Dicha polimerización es entonces seguida de una etapa de intercambio iónico a fin de sustituir el catión K^+ por un catión Li^+ .

40 A título de ejemplo, cuando la síntesis se realiza según el método NMP, está consiste en sintetizar en primer lugar una macroalcoxiamina a base de POE después en copolimerizar dicha macroalcoxiamina y los monómeros vinílicos portadores de un anión de la fórmula (I'), después en realizar un intercambio iónico a fin de sustituir el catión K^+ por un catión Li^+ . La síntesis de las macroalcoxiaminas a base de POE se puede realizar según el método descrito en la solicitud internacional WO 2007/113236. La síntesis de los monómeros vinílicos portadores del anión de la fórmula (I) se puede realizar por ejemplo según el método descrito por R. Meziane *et al.* (*ibid*).

De manera más precisa, consiste:

50 i) en una primera etapa, en copolimerizar unos monómeros que llevan el anión de la fórmula (I'), siendo dichos monómeros seleccionados en particular entre los monómeros de las fórmulas (I'-1) a (I'-9).

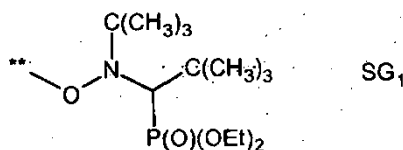
con una macroalcoxiamina de la fórmula (III) siguiente:



55 en la que:

- $n = 1$ o 2

60 - SG1 es una unidad de la fórmula siguiente:



siendo ** el punto de unión de las unidades SG1 a uno de los extremos de la unidad POE cuando $n = 1$ y a cada uno de los extremos de la unidad POE cuando $n = 2$, siendo POE una cadena de poli(óxido de etileno) que tiene una masa molecular media en número inferior a 100 kDa; después

ii) en una segunda etapa, en intercambiar los cationes K^+ por unos cationes Li^+ .

Así, según este procedimiento, la puesta en reacción de una macroalcoxiamina de la fórmula (III) en la que $n = 1$ conduce a la obtención de polímeros dibloque de tipo BA y la realización de una macroalcoxiamina de fórmula (III) en la que $n = 2$, conduce a la obtención de un copolímero tribloque de tipo BAB tal como se ha definido anteriormente.

La primera etapa se realiza preferentemente en un disolvente polar tal como, por ejemplo, la N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), agua a una temperatura que varía de 80 a 120°C, durante un tiempo de 2 a 20 horas.

El intercambio de cationes de la etapa ii) se puede realizar, por ejemplo, mediante una membrana de diálisis, utilizando una sal de litio tal como, por ejemplo, el cloruro de litio.

Cuando la etapa ii) está terminada, el copolímero resultante conforme a la invención se lava entonces preferentemente para eliminar el exceso de sal de litio y eventualmente el exceso de monómero vinílico que no hubiera polimerizado, después se evapora preferentemente la solución a vacío para permitir el almacenamiento del copolímero.

Los ensayos realizados muestran que la utilización de copolímeros conformes a la presente invención a título de electrolito polímero sólido en una batería de litio metal conduce a un dispositivo de almacenamiento de la energía que presenta excelentes rendimientos a baja temperatura (aproximadamente 60°C), en particular un número de transporte de los iones litio superior a 0,84, y una conductividad iónica de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ a 60°C. Los copolímeros conformes a la presente invención, cuando se utilizan a título de electrolito polímero sólido, presentan también una buena resistencia mecánica, una gran estabilidad térmica (que asegura la seguridad de los dispositivos de almacenamiento de energía que los comprenden), y una estabilidad en potencial mejorada. El número de transporte elevado permite limitar la formación de gradiente de concentración en el electrolito durante la descarga (respectivamente en la carga) que permite aumentar los rendimientos en potencia (respectivamente la velocidad de carga). La utilización de estos copolímeros a título de electrolito polímero sólido en una batería de litio metal permite también limitar el crecimiento dendrítico del litio y así considerar unas recargas rápidas y seguras. En efecto, el problema de la tecnología de las baterías de litio metal es la formación de electrodeósitos heterogéneos de litio (incluyendo las dendritas) durante la recarga, lo que disminuye la ciclabilidad y puede provocar unos cortocircuitos. Estos polímeros son por otro lado estables hasta 4,5 V frente a Li^+/Li .

Su utilización como electrolito en una batería compuesta de litio para el ánodo y de $LiFePO_4$ para el cátodo, conduce a un dispositivo que presenta una muy buena resistencia de la capacidad (retención de más del 90% de la capacidad a C/2 sea cual sea la temperatura ensayada, y el 80% a un régimen de C).

Así, la invención tiene también por objeto la utilización de al menos un copolímero dibloque de tipo BA o tribloque de tipo BAB tal como se ha definido anteriormente, a título de electrolito sólido en una batería de litio, y en particular en una batería de litio metal.

Otro objeto de la invención es un electrolito polímero sólido, caracterizado por que comprende al menos un copolímero dibloque de tipo BA o tribloque de tipo BAB tal como se ha definido anteriormente.

El electrolito sólido polímero conforme a la invención puede comprender además un plastificante tal como un carbonato o una mezcla de carbonatos seleccionados entre el propilen-carbonato, el etilen-carbonato y el dimetilcarbonato, succinonitrilo, tetraetilsulfonamida, etc.

El electrolito sólido polímero conforme a la presente invención puede presentarse en particular en cualquier forma apropiada, por ejemplo en forma de una hoja, de una película o de una membrana. El electrolito sólido polímero conforme a la invención se puede preparar mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia, tal como por ejemplo por revestimiento o por extrusión.

Finalmente, la invención tiene también por objeto una célula de una batería recargable de litio que comprende un ánodo de litio metálico y un cátodo que comprende al menos un compuesto activo de electrodo positivo seleccionado entre los compuestos de la inserción de iones litio entre los cuales se encuentra un electrolito polímero sólido, caracterizada por que dicho electrolito polímero sólido es tal como se ha definido anteriormente.

La temperatura de funcionamiento ideal de tal célula es de 60 a 100°C aproximadamente.

El material activo de electrodo positivo se selecciona preferentemente entre los fosfatos de litio, y en particular LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiNiPO_4 ; los óxidos de litio tales como por ejemplo LiCoO_2 y LiMn_2O_4 y sus mezclas. Entre estos compuestos, LiFePO_4 es particularmente preferido.

Según una forma de realización preferida de la invención, el peso base del cátodo (es decir la cantidad de material activo de electrodo positivo/cm²/superficie) es superior a 0,6 mAh/cm², preferentemente varía de 0,6 a 2,5 mAh/cm².

Además del material activo de electrodo positivo, el electrodo positivo puede también comprender un agente que genera una conductividad eléctrica tal como un material carbonado como, por ejemplo, negro de carbón, fibras de carbón, nanotubos de carbón y sus mezclas.

El electrodo positivo puede también comprender además al menos un copolímero conforme a la invención y tal como se ha definido anteriormente, lo que permite impedir la formación de un gradiente de concentración en el grosor del cátodo durante el ciclado, y así mejorar los rendimientos en potencia de la batería o aumentar el peso base del cátodo. En este caso, el copolímero sólido aniónico conforme a la presente invención representa preferentemente del 25 al 45% en masa con respecto a la masa total del cátodo.

También según una forma de realización preferida, las proporciones másicas del electrodo positivo son las siguientes: material activo de electrodo positivo/electrolito polímero sólido/carbón: 60/32/8.

La presente invención se ilustra mediante los ejemplos de realización siguientes, a los que no obstante no está limitada.

EJEMPLOS

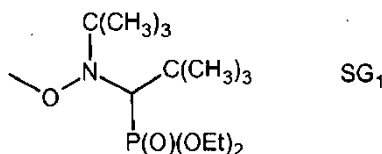
Materias primas utilizadas en los ejemplos:

- cloruro de oxalilo, acetonitrilo anhidro (Alfa-Aeser),

- sal de sodio del ácido 4-estirenosulfónico, dimetilformamida (DMF), trietilamina, dimetilaminopirridina (DMAP), cloruro de litio, diclorometano, cloruro de acrililo, éter dietílico, tetrahidrofurano (THF) (Sigma-Aldrich),

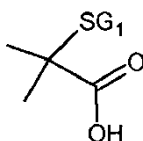
- trifluorometilsulfonamida (Rhodia)

- nitróxido de fórmula (SG1) (Arkema) siguiente:



- POE α , ω hidroxilado ($M_n = 10000$ g/mol y 35000 g/mol)(Sigma-Aldrich);

- MAMA-SG1 de fórmula siguiente (Arkema)



Ejemplo 1

Síntesis de copolímeros de bloque de PSTFSILi-*b*-PEO-*b*-PSTKSILi

1) síntesis de la 4-estirenosulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de potasio (STFSIK)

1.1) síntesis del cloruro de 4-sulfonil-estireno

Se añadieron 2 ml de cloruro de oxalilo (23,3 mmoles) y 0,087 g (1 mmoles) de dimetilformamida (DMF) en 40 ml de acetonitrilo anhidro. El medio de reacción se agita durante 5 horas para promover la formación de un complejo de Vilsmeier-Haack (complejo entre el DMF y el cloruro de oxalilo $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{CClH}$). Cuando la solución cambia a amarillo, se añadieron 4 g de sal de sodio del ácido estireno-sulfónico lentamente a la mezcla de reacción, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó después durante 24 horas a temperatura ambiente. El precipitado de NaCl formado se ha eliminado por filtración. Se obtuvieron 42 ml de solución de cloruro de 4-sulfonil-estireno.

RMN ^1H (300 MHz; DMSO- d_6 ; 298 K): δ ppm 7,59 (d, 2H); 7,44 (d, 2H); 6,72 (q, 1H); 5,84 (d, 1H); 5,27 (d, 1H); 5,27 (d, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz; DMSO- d_6 ; 298 K): δ ppm 146,91; 137,66; 136,16; 125,93; 125,72; 115,18.

1.2) Síntesis de la 4-estirenosulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de potasio (STFSIK)

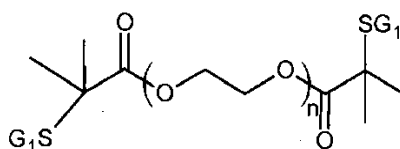
Se añadieron sucesivamente 8,1 ml de trietilamina (28,2 mmoles), 2,89 g de trifluorometilsulfonamida (19,4 mmoles) y una cantidad catalítica de DMAP (aproximadamente 215 mg) en 30 ml de acetonitrilo anhidro. Se agitó la mezcla de reacción durante 1 hora. Se enfrió la solución de cloruro de 4-sulfonil-estireno obtenida antes en la etapa 1.1) hasta 0°C, después se añadió lentamente el medio de reacción que contiene la trifluorometilsulfonamida. La mezcla resultante se colocó bajo agitación magnética energética durante 16 horas. Después de la evaporación del disolvente, se recuperó un sólido marrón que se disolvió después en 50 ml de diclorometano. Esta solución se lavó dos veces con 20 ml de una solución acuosa de NaHCO_3 al 4% después con 20 ml de ácido clorhídrico 1M. La 4-estirenosulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de potasio se obtuvo por neutralización del monómero ácido con la ayuda de un exceso de K_2CO_3 en agua. Se agitó la suspensión resultante durante 1 hora, se filtró y se secó para dar 4,2 g del producto esperado en forma de un sólido amarillo claro. Su recristalización en agua dio 3,63 g de polvo (rendimiento 53%).

RMN ^1H (300 MHz; DMSO- d_6 ; 298 K): δ ppm 7,73 (d, 2H); 7,57 (d, 2H); 6,79 (q, 1H); 5,95 (d, 1H); 5,38 (d, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz; DMSO- d_6 ; 298 K): δ ppm 144,21; 139,55; 135,57; 126,43; 125,87; 126,36.

2) Síntesis de la macroalcoxiamina PEO-diSG1

Se ha sintetizado la macroalcoxiamina SG1-MAMA-POE-MAMA-SG1 (o PEO-diSG 1) de fórmula siguiente:



en la que SG1 es tal como se ha definido anteriormente y el valor n es tal que $M_n = 35$ kg/mol.

Se solubilizaron 10 g de POE α,ω hidroxilado ($M_n = 10\,000$ g/mol), 1,4 ml de trietilamina, en un matraz de tres bocas que contiene 40 ml de diclorometano. La mezcla de reacción se desgasificó por burbujeo de nitrógeno durante 20 minutos. Con la ayuda de una ampolla de bromo, se introdujo gota a gota después y a una temperatura de 90°C, 0,9 ml de cloruro de acrililo solubilizado (5 eq.) en 10 ml de diclorometano. Se dejó reaccionar durante aproximadamente 15 horas. La mezcla de reacción se filtró para eliminar el cloruro de trietilamonio. El filtrado se lavó dos veces con 20 ml de una solución acuosa saturada en NaHCO_3 . La fase orgánica se precipitó en éter dietílico. El diacrilato de POE se recuperó por filtración y después se secó a vacío. Después, se introdujeron 2 g de diacrilato de POE en un «Schlenk» provisto de un «Rotaflo». Se introdujeron 0,16 g (4,2 mmoles) de MAMA-SG1 de fórmula indicada anteriormente, disuelta en 6 ml de THF, sobre el diacrilato de POE. La suspensión se desoxigenó por burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos. Se sumergió el «Schlenk» en un baño de aceite termostático a 100°C durante 1 hora. El THF se evaporó al vacío a temperatura ambiente.

Se obtuvo la PEO-diSG1 esperada.

3) Síntesis de un copolímero de bloques de PSTFSILi-*b*-PEO-*b*-PSTFSILi al 30,8% en masa de PSTFSILi

Se coloraron 0,84 g de macroalcoxiamina PEO-diSG1 obtenida antes en la etapa anterior ($2,34 \cdot 10^{-5}$ moles), 0,6 g de STFSIK ($1,7 \cdot 10^{-3}$ moles) obtenido antes en la etapa 1), $1,15 \cdot 10^{-3}$ g de nitróxido de fórmula SG1 (pureza al 85% másica, incluyendo $3,3 \cdot 10^{-6}$ moles), y 3,5 ml de DMF, en un matraz de tres bocas equipado de un refrigerante, de un burbujeador y de una barra imantada. Se desgasificó la mezcla durante 20 min por burbujeo de argón con el fin de eliminar el oxígeno del medio de reacción. Después, la mezcla se calentó a 110°C durante 4 h. Se detuvo la

reacción de polimerización sumergiendo el matraz en un baño de hielo. El disolvente (DMF) se evaporó después a vacío y el residuo obtenido se disolvió en 30 ml de agua desionizada. La solución obtenida se colocó entonces en una membrana de diálisis vendida bajo la denominación comercial de Cellu-Sep® T2 por la compañía Orange Scientific, que tiene un límite de retención (MWCO) de 6 000-8 000 Da y se dializó con 4 veces 1 litro de solución de cloruro de litio (0,25 moles/l), a fin de realizar el intercambio de cationes K^+ por los cationes Li^+ (0,25 moles/l), después con 4 veces 1 litro de agua desionizada a fin de eliminar el exceso de cloruro de litio. La etapa de diálisis permitió asimismo eliminar el monómero y el DMF restante. La solución de copolímero se evaporó después al vacío.

Se obtuvieron el copolímero de bloques esperado en el que cada uno de los bloques PSTFSILi presentaba una masa molecular media en número de 7300 g/mol (estimado a partir del 30,8% másico medido por RMN) y el bloque central de POE una masa molecular media en número de 35000 g/mol, representando el bloque PSTFSILi el 30,8% en masa de la masa total del copolímero.

Se prepararon también en este ejemplo unos copolímeros idénticos pero en los que el bloque PSTFSILi representaba respectivamente el 9,5; el 21,4 o el 42,9% en masa de la masa total del copolímero:

Síntesis de un copolímero de bloques de PSTFSILi-*b*-PEO-*b*-PSTKSILi al 9,5% en masa de PSTFSILi.

Se colocaron 0,72 g de macroalcoxiamina PEO-diSG1 obtenida antes en la etapa anterior ($2,02 \cdot 10^{-5}$ moles), 0,15 g de STFSIK ($4,26 \cdot 10^{-4}$ moles) obtenido antes en la etapa 1), $9,89 \cdot 10^{-4}$ g de nitróxido de fórmula SG1 (pureza al 85% másico, incluyendo $2,9 \cdot 10^{-6}$ moles), y 2,2 ml de DMF, en un matraz de tres bocas equipado de un refrigerante, de un burbujeador y de una barra imantada. Se desgasificó la mezcla durante 20 min por burbujeador de argón a fin de eliminar el oxígeno del medio de reacción. Se calentó después la mezcla a 110°C durante 2h50. La purificación se realizó de la misma manera que el copolímero al 30%.

Se obtuvo el copolímero de bloques esperado en el que cada uno de los bloques PSTFSILi presentaba una masa molecular media en número de 1800 g/mol (estimado a partir del 9,5% másico medido por RMN) y el bloque central de POE una masa molecular media en número de 35000 g/mol, representando el bloque PSTFSILi el 9,5% en masa de la masa total del copolímero.

Síntesis de un copolímero de bloques de PSTFSILi-*b*-PEO-*b*-PSTKSILi al 21,4% en masa de PSTFSILi.

Se colocaron 0,96 g de macroalcoxiamina PEO-diSG1 obtenida antes en la etapa anterior ($2,67 \cdot 10^{-5}$ moles), 0,4 g de STFSIK ($1,13 \cdot 10^{-3}$ moles) obtenido antes en la etapa 1), $1,31 \cdot 10^{-3}$ g de nitróxido de fórmula SG1 (pureza al 85% másico, incluyendo $3,8 \cdot 10^{-6}$ moles), y 3,3 ml de DMF, en un matraz de tres bocas equipado de un refrigerante, de un burbujeador y de una barra imantada. Se desgasificó la mezcla durante 20 min por burbujeador de argón con el fin de eliminar el oxígeno del medio de reacción. Se calentó después la mezcla a 110°C durante 3h10. La purificación se realizó de la misma manera que el copolímero al 30,8%.

Se obtuvo el copolímero de bloques esperado en el que cada uno de los bloques PSTFSILi presentaba una masa molecular media en número de 4800 g/mol (estimado a partir del 21,4% másico medido por RMN) y el bloque central de POE una masa molecular media en número de 35000 g/mol, representando el bloque PSTFSILi 21,4% en masa de la masa total del copolímero.

Síntesis de un copolímero de bloques de PSTFSILi-*b*-PEO-*b*-PSTKSILi al 42,9% en masa de PSTFSILi

Se colocaron 0,72 g de macroalcoxiamina PEO-diSG1 obtenida antes en la etapa anterior ($2,02 \cdot 10^{-5}$ moles), 0,8 g de STFSIK ($2,26 \cdot 10^{-3}$ moles) obtenido antes en la etapa 1), $9,85 \cdot 10^{-3}$ g de nitróxido de fórmula SG1 (pureza al 85% másico, incluyendo $2,8 \cdot 10^{-6}$ moles), y 4,7 ml de DMF, en un matraz de tres bocas equipado de un refrigerante, de un burbujeador y de una barra imantada. Se desgasificó la mezcla durante 20 min por burbujeador de argón con el fin de eliminar el oxígeno del medio de reacción. Se calentó después la mezcla a 110°C durante 4h20. La purificación se realizó de la misma manera que el copolímero al 30,8%.

Se obtuvo el copolímero de bloques esperado en el que cada uno de los bloques PSTFSILi presentaba una masa molecular media en número de 13100 g/mol (estimado a partir del 42,9% másico medido por RMN) y el bloque central de POE una masa molecular media en número de 35000 g/mol, representando el bloque PSTFSILi el 42,9% en masa de la masa total del copolímero.

Ejemplo 2

Síntesis de un copolímero de bloques de P(MMATFSILi-stat-APEG)-*b*-PEO-*b*-P(MMATFSILi-stat-APEG)

1) Síntesis de la 3-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida propil-metacrilato de potasio (MMATFSIK)

Este producto se sintetizó según el mismo protocolo que la 4-estirenosulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de potasio (STFSIK) utilizando la sal de potasio del ácido 3-sulfopropil-metacrílico en lugar de la sal de sodio del ácido estiren-

sulfónico. Se utilizaron en primer lugar 2,0 ml de cloruro de oxalilo, 0,087 g de DMF, 40 ml de acetonitrilo anhidro y 5,0 g de la sal de potasio del ácido 3-sulfopropil-metacrílico; después: 8,1 ml de trietilamina, 2,89 g de trifluorometilsulfonamida, una cantidad catalítica de DMAP (aproximadamente 215 mg) y 30 ml de acetonitrilo anhidro.

RMN ^1H (300MHz; DMSO- d_6 ; 298 K): δ ppm 6,04 (s, 1H); 5,67 (m, 1H); 4,17 (t, 2H); 3,06 (m, 2H); 2,01 (m, 2H); 1,88 (s, 3H);

RMN ^{13}C (75 MHz; DMSO- d_6 ; 298 K): δ ppm 166,4 (C=O); 135,7 (C=C); 125,7 (CH₂=C); 120,0 (CF₃ q); 63,6; 51,2; 23,4; 17,9.

2) Síntesis del copolímero de bloques de P(MMATFSILi-stat-APEG)-*b*-PEO-*b*-P(MMATFSILi-stat-APEG) al 9% en masa de P(MMATFSILi-stat-APEG)

Se colocaron 1,05 g de macroalcoxiamina PEO-diSG1 obtenida antes en la etapa 2) del ejemplo 1 ($3,0 \cdot 10^{-5}$ moles), 0,124 g de MMATFSIK ($1,13 \cdot 10^{-3}$ moles) obtenido antes en la etapa 1), $8,7 \cdot 10^{-4}$ g de nitróxido de fórmula SG1 (pureza al 85%, incluyendo $3,3 \cdot 10^{-6}$ moles), y 4,8 ml de agua desionizada en un tubo de Schlenk equipado de una barra imantada. Se desgasificó la mezcla por 3 ciclos sucesivos de congelación en nitrógeno líquido/desgasificado a vacío/descongelación/puesta en atmósfera de argón, con el fin de eliminar el oxígeno del medio de reacción. Se calentó después la mezcla a 110°C durante 4h. Se detuvo la reacción de polimerización sumergiendo el matraz en un baño de hielo. La mezcla de reacción obtenida se diluyó en 30 ml de agua desionizada y se colocó en una membrana de diálisis vendida bajo la denominación comercial de Cellu-Sep® T2 por la compañía Orange Scientific, que tiene un límite de retención (MWCO) de 6,000-8,000 Da y dializado con 4 veces 1 litro de solución de cloruro de litio (0,25 mol/l), con el fin de realizar el intercambio de cationes K⁺ por los cationes Li⁺ (0,25 mol/l), después con 4 veces 1 litro de agua permutada a fin de eliminar el exceso de cloruro de litio. La etapa de diálisis permitió asimismo eliminar el monómero restante. La solución de copolímero se evaporó después a vacío.

Se obtuvo el copolímero de bloques esperado en el que cada uno de los bloques P(MMATFSILi-stat-APEG) presentaba una masa molecular media en número de 1700 g/mol (estimado a partir del 9% másico medido por RMN) y el bloque central de POE una masa molecular media en número de 35000 g/mol, representando el bloque P(MMATFSILi-stat-APEG) el 9% en masa de la masa total de copolímero (7% de MMATFSILi y 2% de APEG).

Se prepararon también respectivamente unos polímeros P(MMATFSILi-stat-APEG)-*b*-PEO-*b*-P(MMATFSILi-stat-APEG) al 20 y 30% en peso de P(MMATFSILi-stat-APEG) según el mismo procedimiento, utilizando unas proporciones diferentes de materia prima.

Ejemplo 3

Estudio de las propiedades físicas y químicas de PSTFSILi-*b*-PEO-*b*-PSTKSILi preparados en el ejemplo 1

1) Propiedades termodinámicas

La fusión de los cristallitos de en POE los diferentes copolímeros preparados antes en el ejemplo 1, se ha estudiado por análisis térmico diferencial (DSC de la expresión inglesa «*Differential Scanning Calorimetry*») mediante un aparato vendido bajo la referencia DSC 2920 por la compañía Thermal Analysis utilizando una barquilla de aluminio, en el intervalo de temperatura -70°C a 80°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, (caudal de nitrógeno: 10 ml/min).

Los termogramas obtenidos se presentan en la figura 1 anexa en la que el flujo de calor (en W/g) depende de la temperatura. En esta figura, la curva en línea de puntos corresponde al copolímero al 9,5% en peso de PSTFSILi, la curva en línea continua al copolímero al 21,2% en peso de PSTFSILi, la curva de guiones al copolímero al 30,8% en peso de PSTFSILi y la curva de guiones y puntos alternos al copolímero al 42,9% en peso de PSTFSILi.

Se resumen los datos en la tabla 1 siguiente:

TABLA 1

% másico de P(STFSILi)	T _f (°C)	ΔH_f Tribloque (J/g)	ΔH_f POE (J/g)	Porcentaje de cristalinidad %	T _g (°C)
0	63,9	/	179	83	-60
9,5	54,3	115,4	127,5	59,7	-
21,4	51,3	79,4	100,1	47,3	-
30,8	40,5	48,2	69,6	32,6	-25,1
42,9	-	-	-	-	-25,8

En esta tabla, T_f es la temperatura de fusión, ΔH_f tribloque la entalpía de fusión del copolímero tribloque, ΔH_f POE es la entalpía de fusión del bloque POE sólo, y T_g es la temperatura de transición vítrea del POE.

Se constata una fuerte disminución al mismo tiempo de la temperatura de fusión y de la entalpía de fusión (pico endotérmico) de los cristallitos de POE cuando la proporción de P(STFSiLi) aumenta de tal manera que la muestra al 42,9% en masa de POE no presenta ya ningún rastro de fusión. Se constata también un aumento importante de la temperatura de transición vítrea del POE, característico de una movilidad segmentaria reducida que se debe relacionar a una fuerte interacción de los grupos éter del POE con los grupos TFSiLi del bloque polianiónico similar a la del homo POE directamente complejoado con una sal de TFSiLi. Tal complejación es muy favorable para la disociación de la cabeza polar TFSiLi y para la formación de un par anión (fijo)/catión (móvil).

2) Conductividad iónica

La caracterización de la conductividad iónica de los copolímeros preparados en el ejemplo 1 anterior se ha realizado por espectroscopia de impedancia sobre un analizador de frecuencias 1260 vendido por la compañía Solartron. Los resultados obtenidos son detallados en la figura 2 anexa en la que las variaciones obtenidas en función de la temperatura son dadas en coordenadas de Arrhenius. En estas figuras, se representan también los valores obtenidos con un homopolímero de PEO de masa molecular media en número igual a 35 kg/mol, dopado por una sal de litio (LiTFSi) en una cantidad tal que la relación OE/Li sea de 30 (curva en trazo negro continuo). El máximo de conductividad se observa para un 78% en masa de PEO con respecto a la masa total del copolímero, es decir para una relación OE/Li aproximadamente de 30. Esta alcanza $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ a 60°C , lo que no tiene precedente a tal temperatura de funcionamiento para los electrolitos polímeros sin disolvente de aniones fijados. El número de transporte de estos materiales se midió por impedancia con la ayuda de un analizador de frecuencias 1260 vendido por la compañía Solartron, alcanzó unos valores superiores a 0,84.

3) Estabilidad en potencial

La estabilidad electroquímica de estos copolímeros se estudió por voltametría cíclica utilizando unas células constituidas de un ánodo de litio metal, de un copolímero tal como se ha preparado en el ejemplo 1 a título de electrolito sólido y de una hoja de platino como cátodo. Las mediciones se han efectuado a 80°C entre 1,5 y 5,5 V (frente a Li^+/Li) a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} .

Los resultados obtenidos se dan en la figura 3 anexa en la que la intensidad (en μA) depende del potencial (en V frente a Li^+/Li).

Estos resultados muestran que estos copolímeros son estables hasta 4,5 V frente a Li^+/Li , lo que es superior a la del homopolímero de PEO dopado con sal de litio correspondiente (3,8 V frente a Li^+/Li). Este resultado es coherente con el hecho de que la inestabilidad a alto potencial se debe a los aniones que, en el caso de los copolímeros conformes a la invención, están fijados en el esqueleto del polímero, lo que refuerza su estabilidad electroquímica. Esto permite considerar la utilización de materiales de cátodo a relativamente alto potencial (entre 4 y 4,3 V frente a Li^+/Li) tales como el LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, etc.

Ejemplo 4

Preparación de baterías de litio que incorporan los copolímeros PSTFSiLi-*b*-PEO-*b*-PSTKSILi preparados en el ejemplo 1 a título de electrolito polímero sólido

Se ensamblaron unos prototipos de baterías a base del copolímero conforme a la presente invención, al 30,8% en masa de P(STFSiLi) tal como se ha preparado antes en el ejemplo 1, utilizando litio metálico como ánodo y LiFePO_4 al cátodo como material de cátodo modelo. El grosor de la capa de electrolito sólido era de aproximadamente $70 \mu\text{m}$. Se ha realizado por revestimiento una formulación no optimizada de cátodo compuesto al 60% en masa de LiFePO_4 , el 32% en masa de copolímero conforme a la invención y el 8% en masa de negro de carbono. La capacidad superficial medida era del orden de $0,75 \text{ mAh.cm}^{-2}$, lo que es comparable a las tecnología Li-ion estándares.

Se han llevado a cabo unos ensayos de ciclación a diferentes temperaturas (60°C , 70°C y 80°C) y diferentes regímenes de descarga de D/60 a 2D, la carga es generalmente de C/15 salvo sobre los últimos ciclos C/8 y C/4. La figura 4 anexa presenta la capacidad (en mAh/g) restituida en función del número de ciclos de la batería ensayada. Los diferentes regímenes son indicados en la figura así como las temperaturas de ensayos.

Los resultados son muy interesantes en la medida en la que la batería así preparada presenta una ciclabilidad comparable a 60°C , 70°C y 80°C , lo que es un buen resultado con respecto a los resultados de la bibliografía sobre los polímeros secos. Más aún cuando es el mismo prototipo de batería que ha funcionado en las diferentes condiciones térmicas, lo que es un tratamiento drástico ya que los ensayos son habitualmente realizados en condiciones isotérmicas, salvo en los casos de una simulación del envejecimiento acelerado.

La resistencia de potencia de la batería se da en la figura 5 anexa, en la que la capacidad restituida (en mAh/g)

depende del logaritmo de la densidad de corriente (curva de pseudo Ragone). En esta figura, la curva cuyos puntos son unos cuadrados rellenos corresponde al funcionamiento a 80°C, la curva cuyos puntos son unos triángulos vacíos corresponde al funcionamiento a 70°C, y la curva cuyos puntos son unos rombos rellenos corresponde al funcionamiento a 60°C.

5 Se constata en particular una retención de más del 80% de la capacidad a C/2, sea cual sea la temperatura ensayada y una restitución del 80% de la capacidad a 80°C a 2D. No existe *a priori* en la técnica anterior ninguna tecnología de polímero seco que ofrezca tales rendimientos. Sin querer estar ligado a ninguna teoría, los inventores piensan que estos resultados están relacionados con el hecho de que el electrolito presente entre los dos electrodos, pero también en el cátodo compuesto, presenta un número de transporte catiónico que se acerca a 1 y que tiene al mismo tiempo una conductividad correcta (poco penalizadora en términos de polarización). Esto permite impedir la formación de gradientes de concentración (en el electrolito y el electrodo) durante el ciclado, lo que limita usualmente en gran medida la potencia de las baterías.

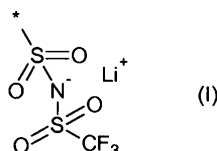
10
15

REIVINDICACIONES

1. Copolímero dibloque de tipo BA o tribloque de tipo BAB, caracterizado por que:

- el bloque A es una cadena de polioxietileno no sustituido que tiene una masa molecular media en número inferior o igual a 100 kDa;

- el bloque B es un polímero aniónico susceptible de ser preparado a partir de uno o varios monómeros seleccionados entre los monómeros vinílicos y derivados, estando dichos monómeros sustituidos con un anión sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida (TFSI) de fórmula siguiente:



en la que * representa el punto de unión de dicho anión de fórmula (I) a dicho monómero por medio de un enlace covalente o de una cadena alquilo lineal que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

2. Copolímero según la reivindicación 1, caracterizado por que el bloque A comprende de 225 a 2250 unidades de óxido de etileno.

3. Copolímero según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la masa molecular del bloque A varía de 10 a 50 kDa.

4. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los monómeros vinílicos constitutivos del o de los bloques B se seleccionan entre la estiren-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio, el acrilato de sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio, el metacrilato de sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio, la acrilamida de sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio, la metacrilamida de sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio, la etilen-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio, la propilen-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio, las dienos-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio, y la maleimida-sulfonil(trifluorometilsulfonil)imida de litio.

5. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el bloque B resulta de la copolimerización de al menos un monómero vinílico tal como se ha definido en la reivindicación 4 y de al menos un monómero seleccionado entre el estireno, un acrilato de poli(etilenglicol) y un acrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo comprende de 1 a 16 átomos de carbono.

6. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se selecciona entre:

i) los copolímeros tribloque de tipo P(STFSiLi)-*b*-POE-*b*-P(STFSiLi) en el que la relación P(STFSiLi)/POE varía del 10 a 40% en masa;

ii) los copolímeros tribloque de tipo P(MMATFSiLi-stat-APEG)-*b*-PEO-*b*-P(MMATFSiLi-stat-APEG) en los que los bloques B son unos copolímeros estadísticos de metacrilato de TFSiLi y de acrilato de polietilenglicol para los cuales la relación P(MMATFSiLi-stat-APEG)/POE varía del 10 al 40% en masa.

7. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se selecciona entre los copolímeros P(STFSiLi)-*b*-POE-*b*-P(STFSiLi), en los que cada uno de los bloques PSTFSiLi presenta una masa molecular media en número que varía de 2000 a 7500 g/mol y el bloque central de POE una masa molecular media en número de 35000 g/mol.

8. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se trata del copolímero P(STFSiLi)-*b*-POE-*b*-P(STFSiLi), en el que cada uno de los bloques PSTFSiLi presenta una masa molecular media en número de aproximadamente 4900 g/mol y el bloque central de POE una masa molecular media en número de 35000 g/mol, representando el bloque POE el 78% en masa de la masa total del copolímero.

9. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se trata del copolímero P(MMATFSiLi-stat-APEG)-*b*-PEO-*b*-P(MMATFSiLi-stat-APEG) en el que los bloques B son unos copolímeros estadísticos de metacrilato de TFSiLi y de acrilato de polietilenglicol, en los que cada uno de los bloques P(MMATFSiLi-stat-APEG) presenta una masa molecular media en número de 7500 g/mol, y el bloque central de POE una masa molecular media en número de 35000 g/mol, representando el bloque POE el 70% en masa de la masa total del copolímero.

10. Utilización de al menos un copolímero dibloque de tipo BA o tribloque de tipo BAB tal como se ha definido en

cualquiera de las reivindicaciones anteriores, a título de electrolito sólido en una batería de litio.

11. Utilización según la reivindicación 10, a título de electrolito sólido en una batería de litio metal.

- 5 12. Electrolito polímero sólido, caracterizado por que comprende al menos un copolímero dibloque de tipo BA o tribloque de tipo BAB tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 10 13. Electrolito según la reivindicación 12, caracterizado por que comprende además un plastificante seleccionado entre un carbonato o una mezcla de carbonatos seleccionados entre el propilencarbonato, el etilencarbonato y el dimetilcarbonato, succinonitrilo, tetraetilsulfonamida.
- 15 14. Célula de una batería recargable de litio que comprende un ánodo de litio metálico y un cátodo que comprende al menos un compuesto activo de electrodo positivo seleccionado entre los compuestos de inserción de los iones litio, entre los cuales se encuentra un electrolito polímero sólido, caracterizado por que dicho electrolito polímero sólido es un electrolito según la reivindicación 12 o 13.
- 20 15. Célula según la reivindicación 14, caracterizada por que su temperatura de funcionamiento es de 60 a 100°C.
- 20 16. Célula según la reivindicación 14 o 15, caracterizada por que el material activo del electrodo positivo es LiFePO_4 .
- 25 17. Célula según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizada por que la cantidad de material activo de electrodo positivo/cm²/cara es superior a 0,6 mAh/cm².
- 25 18. Célula según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizada por que el electrodo positivo comprende además un agente que genera una conductividad eléctrica.
- 30 19. Célula según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, caracterizada por que el electrodo positivo comprende además al menos un copolímero tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 30 20. Célula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizada por que las proporciones másicas del electrodo positivo son las siguientes: material activo de electrodo positivo/electrolito polímero sólido/carbono: 60/32/8.

FIGURA 1

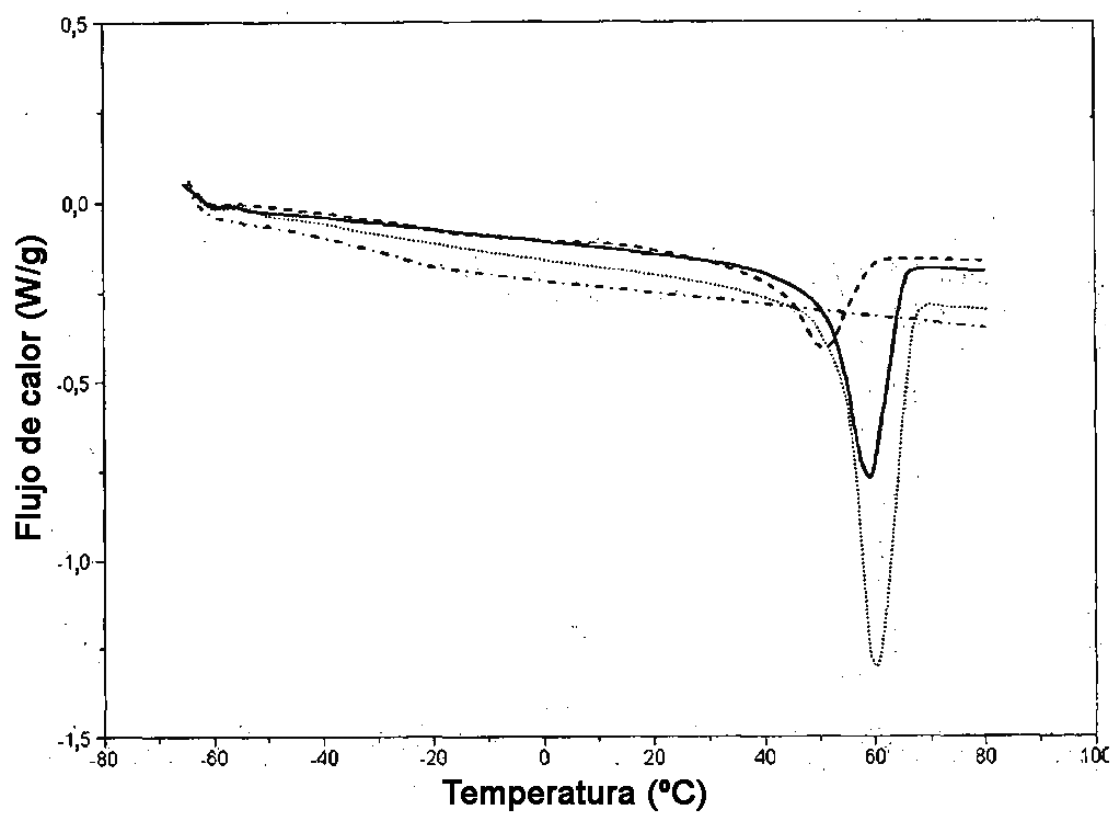


FIGURA 2

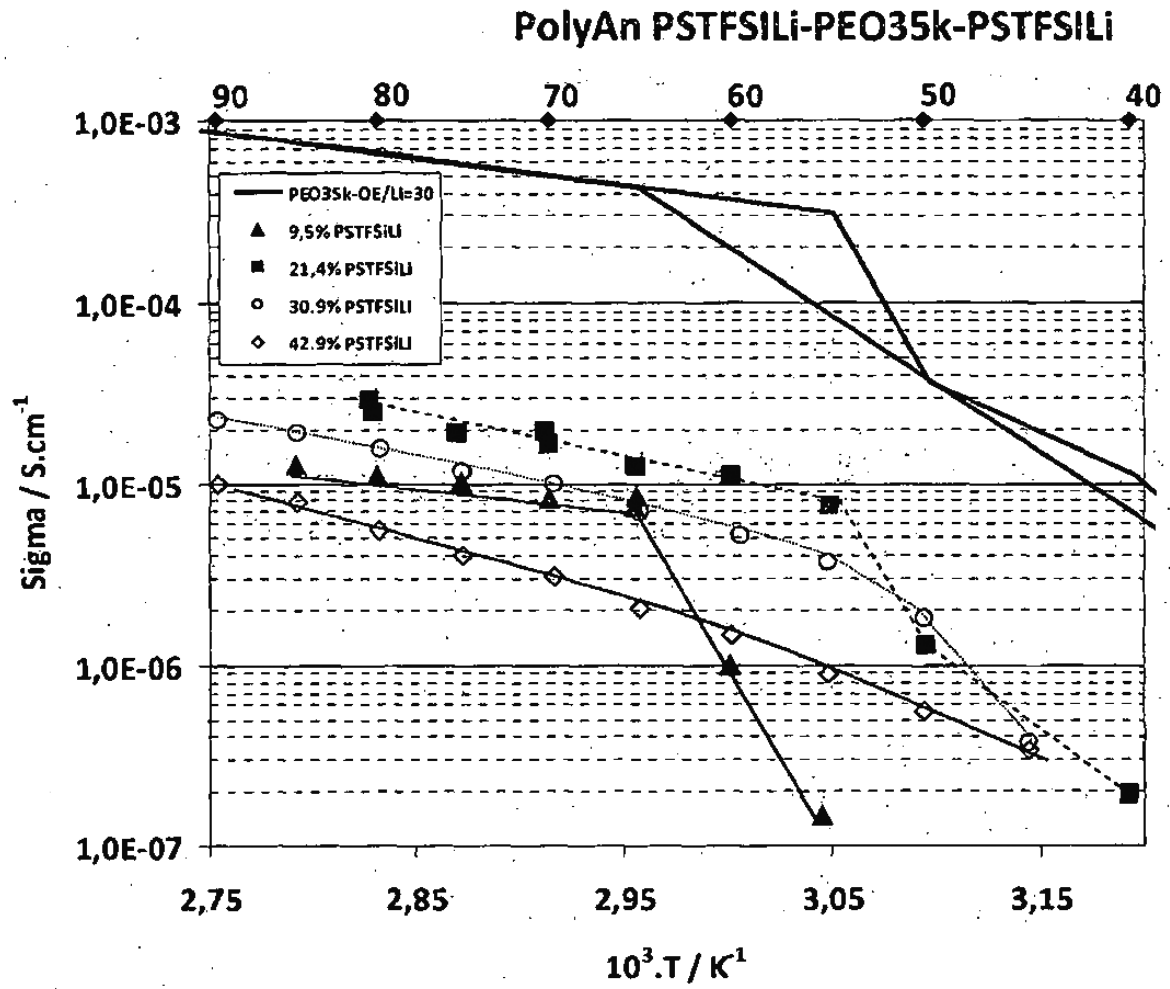


FIGURA 3

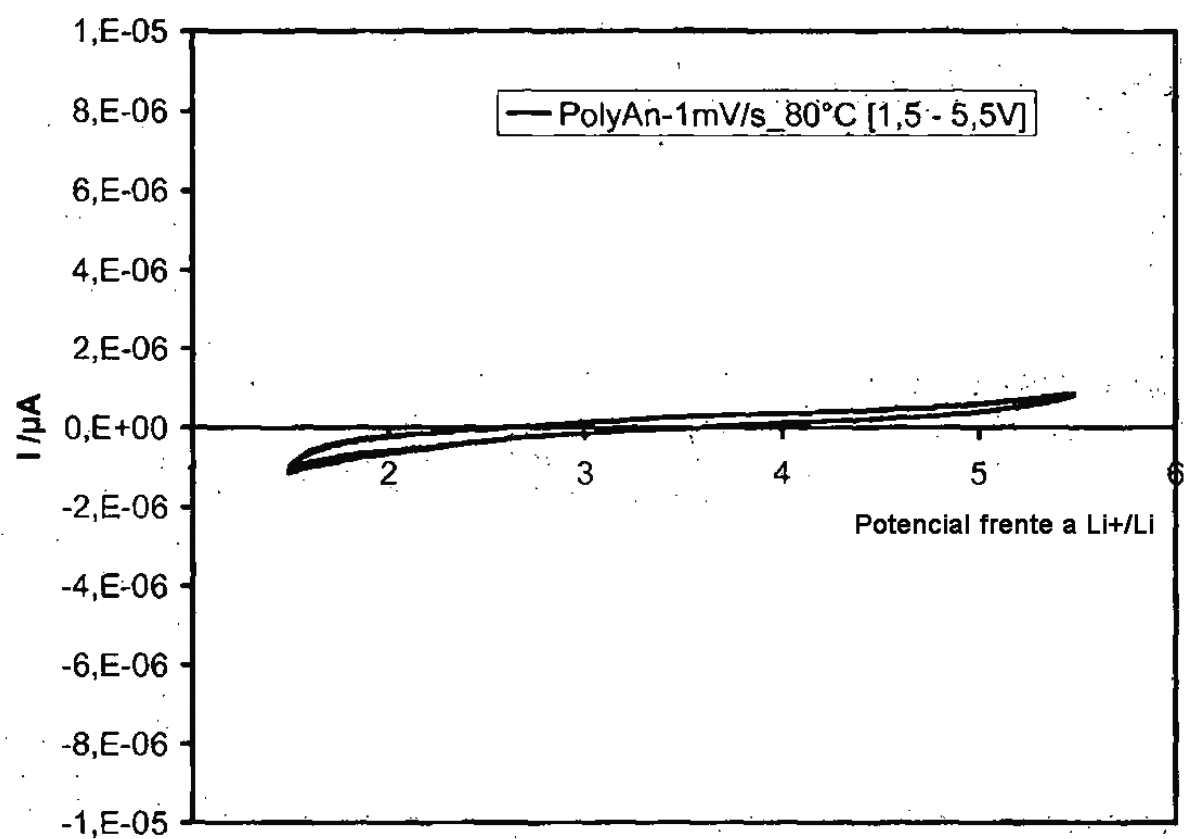


FIGURA 4

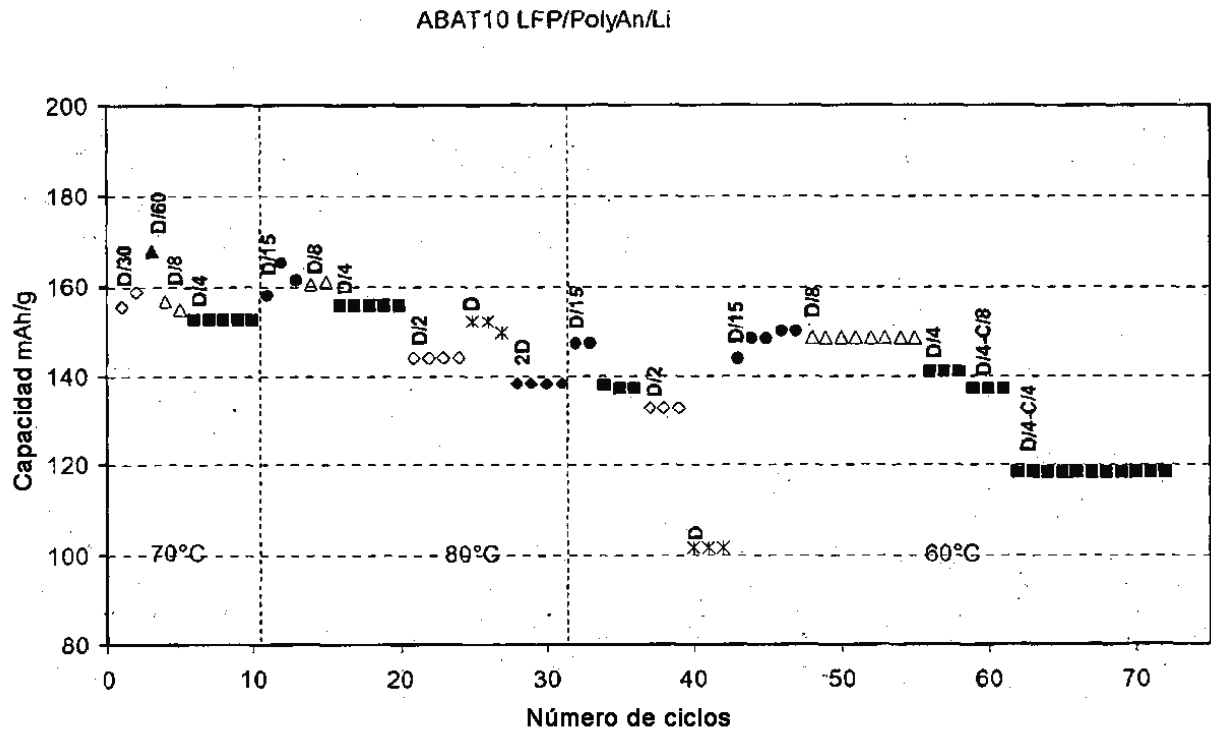


FIGURA 5

