

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 165**

51 Int. Cl.:

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2005 PCT/FR2005/000289**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2005 WO05078827**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2005 E 05717590 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 1714335**

54 Título: **Procedimiento de elaboración de un dispositivo electroquímico**

30 Prioridad:

10.02.2004 FR 0401285

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

05.06.2018

73 Titular/es:

BLUE SOLUTIONS (100.0%)

Odet

29500 Ergué Gabéric, FR

72 Inventor/es:

DESCHAMPS, MARC

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 671 165 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de elaboración de un dispositivo electroquímico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de elaboración de un sistema electroquímico con un electrolito polimérico sólido o con un electrolito gelificado.

Los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía, por ejemplo las baterías o los supercondensadores, que funcionan con altas tensiones elementales, requieren electrolitos que tengan un amplio rango de estabilidad. Tales electrolitos se obtienen por disolución de uno o varios compuestos iónicos en un disolvente líquido polar, un polímero solvatante, o sus mezclas. Los sistemas electroquímicos en los que el electrolito contiene una sal de litio y un disolvente polimérico de tipo poliéter son particularmente interesantes. Tales sistemas, que funcionan por circulación de iones de litio a través de un electrolito entre un ánodo y un cátodo, pueden estar constituidos por dos electrodos en forma de películas entre las cuales está confinado el electrolito, también en forma de película, enrollándose así el conjunto multicapa así formado. Sin embargo, la elaboración de tal dispositivo plantea unos problemas. Por un lado, las sales de litio son generalmente higroscópicas, y la preparación del material poliéter/sal de litio debe efectuarse en atmósfera anhidra. Por otro lado, un poliéter es un polímero débilmente cristalino que, mezclado con una sal de litio, forma un complejo que constituye un material pegajoso. De este modo, la elaboración de una película de material poliéter/sal de litio por extrusión es difícil. Para evitar este inconveniente, se ha propuesto la utilización de películas de soportes, a fin de evitar que la película de poliéter/sal de litio se pegue sobre sí misma. Sin embargo, cuando se quiere retirar la película de soporte, la fuerte adherencia entre la película de soporte y la película de electrolito provoca roturas que hacen al electrolito inutilizable.

El documento US 5552239 describe un procedimiento de elaboración de una batería que consiste en ensamblar unas películas sin sal de litio, añadiéndose la sal de litio después por impregnación de la batería con una solución de sal de litio.

El documento US 55622792 describe un procedimiento de elaboración de una batería con la formación de una película electrolito con una sal de litio y un aditivo por extrusión. Los inventores han constatado que, de manera sorprendente, una película de poliéter que no contiene sal puede prepararse por extrusión, y proteger la película de soporte antes de su utilización final, pudiendo dicha película de soporte desprenderse de la película de poliéter sin degradarla, debido a la baja adherencia entre el poliéter y la película de soporte.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento simple para la elaboración de sistemas electroquímicos que comprenden un electrolito poliéter/sal de litio.

El procedimiento según la invención y según las reivindicaciones depositadas, para la elaboración de un dispositivo electroquímico constituido por una película de electrolito poliéter/sal de litio entre dos películas que constituyen respectivamente el electrodo positivo y el electrodo negativo, consiste en ensamblar una estructura multi-capa que comprende un soporte colector de corriente, una película destinada a formar el electrodo positivo, una película de poliéter (designada a continuación como película de poliéter inicial) y una película destinada a formar el electrodo negativo. Se caracteriza por que:

- la película destinada a formar el electrodo positivo y/o la película destinada a formar el electrodo negativo están constituidas por un material compuesto que contiene la sal de litio;

- la película de poliéter inicial no contiene sal de litio;

- el dispositivo ensamblado se deja en reposo durante un tiempo suficiente para permitir a la sal de litio contenida en el material del electrodo positivo y/o en el material del electrodo negativo difundirse en la película de poliéter inicial.

En este tipo de dispositivo electroquímico, las películas que constituyen respectivamente el electrodo negativo, el electrodo positivo y el electrolito, tienen unos grosores comprendidos entre 10 μm y 150 μm . Teniendo en cuenta el reducido grosor de estas películas, la difusión de los iones de litio en la película de poliéter es suficiente para evitar el gradiente de concentración en sal en dicha película. La etapa de difusión se puede efectuar a temperatura ambiente. La difusión se puede acelerar aumentando la temperatura.

Como ejemplos de poliéteres utilizables en el ámbito de la presente invención para la película destinada a formar el electrolito, se pueden citar, en particular, los copolímeros que se obtienen a partir de óxido de etileno y de al menos un oxirano sustituido, y que comprenden al menos un 70% de unidades recurrentes $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ derivadas del óxido de etileno.

Las unidades recurrentes derivadas de un oxirano sustituido pueden ser unas unidades $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ (derivadas de un oxirano $\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}$) en los que R es un radical alquilo, seleccionado preferentemente entre los radicales alquilo que tienen de 1 a 16 átomos de carbono, más preferiblemente entre los radicales alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono.

Las unidades recurrentes derivadas de un oxirano sustituido pueden además ser unas unidades $-O-CH_2CHR'$ - (derivadas de un oxirano $CH_2-CHR'-O$) en los que R' es un grupo capaz de polimerizar por vía radical. Tal grupo se puede seleccionar entre los que comprenden un doble enlace, por ejemplo un grupo vinilo, alilo, vinilbencilo o acrililo. Como ejemplos de tales grupos, se pueden citar los grupos que responden a la fórmula $CH_2=CH-(CH_2)_q-(O-CH_2)_p$ con $1 \leq q \leq 6$ y $p=0$ o 1 , o a la fórmula $CH_3-(CH_2)_y-CH=CH-(CH_2)_x-(OCH_2)_p$, con $0 \leq x+y \leq 5$ y $p=0$ o 1 .

Un poliéter útil para la presente invención puede comprender unas unidades recurrentes derivadas de diversos oxiranos sustituidos.

Preferentemente, el poliéter utilizado según la presente invención comprende unas unidades recurrentes derivadas de al menos un oxirano sustituido, en el que el sustituyente comprende una función polimerizable. A título de ejemplo, se puede citar el aliilglicidiléter.

La sal de litio se puede seleccionar en particular entre $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, LiC_4BO_8 , $Li(C_2F_5SO_2)_2N$, $Li[(C_2F_5)_3PF_3]$, $LiCF_3SO_3$, $LiCH_3SO_3$, y $LiN(SO_2CF_3)_2$.

El material compuesto de la película destinada a formar el electrodo positivo comprende una materia activa, un aglutinante, la sal de litio, y eventualmente un material que confiere una conductividad electrónica.

La materia activa de electrodo positivo se puede seleccionar, en particular, entre $Li_{1+x}V_3O_8$, $0 < x < 4$, $Li_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, ($0 < x < 3$, $0 < n < 2$), $LiFePO_4$, los fosfatos y los sulfatos de hierro hidratados o no, los fosfatos y los sulfatos de vanadilo hidratados o no [por ejemplo $VOSO_4$ y $Li_xVOPO_4 \cdot nH_2O$ ($0 < n < 3$, $0 < x < 2$)], $LiMn_2O_4$, los compuestos derivados de $LiMn_2O_4$ obtenidos por sustitución parcial de Mn, preferentemente por Al, Ni y/o Co, $LiMnO_2$, los compuestos derivados de $LiMnO_2$ obtenidos por sustitución parcial de Mn, preferentemente por Al, Ni y/o Co, $LiCoO_2$, los compuestos derivados de $LiCoO_2$ obtenidos por sustitución parcial de Li, preferentemente por Al, Ti, Mg, Ni y/o Mn [por ejemplo $LiAl_xNi_yCO_{(1-x-y)}O_2$, ($x < 0,5$, $y < 1$)], $LiNiO_2$, y los compuestos derivados de $LiNiO_2$ por sustitución parcial de Ni, preferentemente por Al, Ti, Mg y/o Mn.

El aglutinante del electrodo positivo es un aglutinante orgánico electroquímicamente estable hasta un potencial de 4V frente a Li. Dicho aglutinante puede estar constituido o bien por un polímero no solvatante y al menos un compuesto polar aprótico, o bien por un polímero solvatante.

El compuesto polar aprótico se puede seleccionar entre los carbonatos lineales o cíclicos, los éteres lineales o cíclicos, los ésteres lineales o cíclicos, las sulfonas lineales o cíclicas, las sulfamidas y los nitrilos.

El polímero no solvatante se puede seleccionar entre:

- los homopolímeros y los copolímeros de fluoruro de vinilideno,

- los copolímeros de etileno, de propileno y de un dieno,

- los homopolímeros y los copolímeros de tetrafluoruro-etileno,

- los homopolímeros y los copolímeros de N-vinil-pirrolidona,

- los homopolímeros y los copolímeros de acrilonitrilo,

- los homopolímeros y los copolímeros de metacrilonitrilo.

El polímero no solvatante puede llevar funciones iónicas. A título de ejemplo de tal polímero, se pueden citar las sales de poliperfluoroéter sulfonato, de las cuales algunas se comercializan bajo la denominación Nafion[®], y las sales de poliestireno sulfonato.

Cuando el aglutinante es un polímero solvatante, éste confiere al material unas propiedades de conducción iónica y una mejor resistencia mecánica. Como ejemplos de polímeros solvatantes, se pueden citar los poliéteres de estructura lineal, en peine o en bloques, que forman o no una red, a base de poli(óxido de etileno); los copolímeros que contienen la unidad óxido de etileno u óxido de propileno o aliilglicidiléter; los polifosfazenos; las redes reticuladas a base de polietilenglicol reticulado por unos isocianatos; los copolímeros de oxietileno y de epiclorhidrina; y las redes obtenidas por policondensación y que llevan grupos que permiten la incorporación de grupos reticulables. Los copolímeros de óxido de etileno y de un comonomero reticulable son particularmente preferidos como aglutinante del material compuesto del electrodo positivo que confiere la conducción iónica y las propiedades mecánicas.

El compuesto que confiere unas propiedades de conducción electrónica es preferentemente un negro de carbono que no cataliza la oxidación del electrolito a potencial elevado. Numerosos negros de carbono del mercado

responden a esta condición. Se puede citar, en particular, el compuesto Ensagri Super S[®] comercializado por la compañía Chemetals.

5 La película destinada a formar el electrodo negativo del dispositivo electroquímico elaborado según el procedimiento de la presente invención puede estar constituida por una película de litio. Puede además estar constituida por un material compuesto que contiene una materia activa de electrodo negativo, la sal de litio, un aglutinante, y eventualmente un compuesto que confiere una conductividad electrónica. La materia activa se selecciona en particular entre:

10 - los compuestos carbonados (grafitos naturales o sintéticos, carbonos desordenados, etc.),

- las aleaciones con el litio de tipo Li_xM ($M=Sn, Sb, Si...$) (obtenidas a partir de SnO , de SnO_2 , de compuestos de Sn , $Sn-Fe(-C)$, de compuestos de Si , de compuestos de Sb , o

15 - los compuestos $Li_xCu_6Sn_5$ ($0 < x < 13$), los boratos de hierro, los pnicturos (por ejemplo $Li_{3-x-y}Co_yN$, $Li_{3-x-y}Fe_yN$, Li_xMnP_4 , Li_xFeP_2 , Li_xFeSb_2 , etc.), los óxidos simples con descomposición reversible (por ejemplo CoO , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , etc.), y los óxidos de inserción tales como los titanatos (por ejemplo TiO_2 , $Li_4Ti_5O_{12}$), MoO_3 o WO_3 .

20 El aglutinante de un electrodo compuesto negativo se puede seleccionar entre los aglutinantes definidos anteriormente para el electrodo positivo. Asimismo, el compuesto que confiere una conductividad electrónica al electrodo negativo se puede seleccionar entre los compuestos definidos para el electrodo positivo.

25 El material destinado a formar uno y/u otro de los electrodos puede contener además un disolvente orgánico líquido no volátil. En este caso particular, dicho disolvente líquido migra en la película de poliéter durante la etapa de reposo del procedimiento de elaboración. La película de electrolito finalmente contenida en el dispositivo electroquímico es entonces una película gelificada. En este caso particular, el poliéter es preferentemente un copolímero que comprende unas unidades reticulables que, después de la reticulación, conserva una resistencia mecánica suficiente en presencia del disolvente líquido. Dicho disolvente líquido se puede seleccionar en particular entre:

30 - los compuestos polares apróticos tales como los carbonatos lineales o cíclicos, los éteres lineales o cíclicos, los ésteres lineales o cíclicos, las sulfonas lineales o cíclicas, las sulfoamidas y los nitrilos,

- los ftalatos tales como el ftalato de dioctilo, el ftalato de dibutilo, y el ftalato de dimetilo,

35 - un polietilenglicol o poli(etilenglicol) dimetil éter de baja masa.

40 Cuando el poliéter de la película destinada a formar el electrolito es un copolímero que comprende unas unidades reticulables, el o los electrodos que están constituidos por un material compuesto pueden contener además un agente reticulante para dicho poliéter. En este caso, durante la etapa de reposo del procedimiento de elaboración, dicho agente reticulante migra en la película de poliéter en la cual provoca la reticulación, lo que mejora la resistencia mecánica.

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

45 **Ejemplo 1**

Elaboración de una batería con un electrolito polimérico sólido

50 Se ha preparado separadamente una película destinada a formar el electrolito y una película destinada a formar el electrodo positivo de una batería de litio, cuyo ánodo está constituido por una hoja de litio.

55 La película destinada a formar el electrolito es una película que tiene un grosor de 20 μm , y que está constituida por un copolímero de óxido de etileno, de óxido de propileno y de alilglicidiléter (AGE), con una relación en número de las unidades recurrentes respectivas de 94/4/2. La película destinada a formar el electrodo positivo está constituida por un material compuesto que comprende LiV_3O_8 como materia activa, carbono como agente que confiere una conductividad electrónica, una mezcla poli(fluoruro de vinilideno)/hexafluoropropileno (PVDF/HFP) (85/15 en peso) como aglutinante, LiTFSI como sal de litio e Irganox[®] comercializado por la compañía CIBA Geigy como antioxidante.

60 Se han efectuado varios ensayos, con cantidades diferentes para los diversos constituyentes. Las seis primeras columnas de la tabla siguiente dan los porcentajes en peso de los constituyentes del electrodo positivo. "Cátodo O/Li" representa la relación atómica O/Li en el electrodo positivo, $EpC^{\bar{}}$ representa el grosor de la película que constituye el electrodo positivo, O/Li total representa la relación atómica O/Li en la batería (electrodo positivo + electrolito después de la difusión).

65

ES 2 671 165 T3

POE	LiV ₃ O ₈	C	Irganox	PVDF /HFP	LiTFSi	Cátodo O/Li	Ep C+ (µm)	O/Li total
20,8	54	14	0,20	3,00	8	17	110	25,8
20,58	53,43	13,85	0,20	2,97	8,98	14,95	80	25,8
20,22	52,49	13,61	0,19	2,92	10,57	12,5	55	25,8
18,50	48,03	12,45	0,18	2,67	18,18	6,6	80	12

5 Para cada uno de los ensayos, la película de cátodo, la película de POE y la película de litio se han ensambladas superponiendo dichas películas en el orden indicado sobre un colector de corriente, y después aplicando una presión de 3 bar a una temperatura de 45°C.

Cada una de las baterías así constituidas se ha ensayado en ciclado bajo una tensión comprendida entre 2 y 3,3 V, con una corriente de descarga de 0,7 mA/cm² y una corriente de carga de 0,35 mA/cm².

10 Los resultados obtenidos en materia de energía, potencia y ciclado son similares a los que se obtienen por unas baterías que tienen la misma constitución, obtenidas a partir de una película de POE en la que la sal de litio se ha introducido antes del ensamblaje.

Ejemplo 2

15 Elaboración de una batería a electrolito gelificado según la invención

Se ha preparado separadamente una película destinada a formar el electrolito y una película destinada a formar el electrodo positivo de una batería de litio, cuyo ánodo es una hoja de litio.

20 La película destinada a formar el electrolito es una película que tiene un grosor de 20 µm y que se ha obtenido por extrusión de una mezcla constituida por un 99% en peso de un copolímero de óxido de etileno, de óxido de propileno y de AGE análogo al utilizado en el ejemplo 1, y un 1% en peso de agente reticulante Irgacure[®] comercializado por la compañía Ciba Gaigy.

25 La película destinada a formar el electrodo positivo (CG) tiene un grosor de 80 µm y está constituida por un material que tiene la composición siguiente:

- 30 - LiV₃O₈: 45% en peso
- Carbono: 12% en peso
- PVDF/HFP: 15% en peso
- 35 - Solución 1M de LiTFSi en una mezcla EC/PC (1/1): 28% en peso.

Las tres películas se aplicaron sobre un colector de corriente para obtener una batería que tiene la configuración siguiente: Li/POE/CG/colector de corriente.

40 Después de un tiempo de reposo de 1h, la batería funciona a temperatura ambiente, lo que significa que la solución de TFSi contenida en la película inicial del electrodo positivo ha impregnado la película POE, que se ha vuelto un electrolito gelificado.

45 La resistividad a temperatura ambiente del electrolito de esta batería, determinada por medición de impedancia, es del orden de 10 Ω.cm². Este resultado confirma que el electrolito líquido se ha difundido en la membrana polimérica y la ha gelificado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la elaboración de un dispositivo electroquímico constituido por una película de electrolito poliéter/sal de litio entre dos películas que constituyen respectivamente el electrodo positivo y el electrodo negativo, que consiste en ensamblar una estructura multi-capa que comprende un soporte colector de corriente, una película destinada a formar el electrodo positivo, una película de poliéter destinada a formar el electrolito y una película destinada a formar el electrodo negativo, caracterizado por que:
- la película destinada a formar el electrodo positivo y/o la película destinada a formar el electrodo negativo están constituidas por un material compuesto que contiene la sal de litio;
 - la película de poliéter destinada a formar el electrolito no contiene sal de litio y se obtiene por extrusión;
 - las películas que constituyen respectivamente el electrodo negativo, el electrodo positivo y el electrolito tienen unos grosores comprendidos entre 10 μm y 150 μm ;
 - el dispositivo ensamblado se deja en reposo durante un tiempo suficiente para permitir a la sal de litio contenida en el material del electrodo positivo y/o en el material del electrodo negativo difundirse en la película de polímero.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el poliéter se selecciona entre los copolímeros que se obtienen a partir de óxido de etileno y de al menos un oxirano sustituido, y que comprenden al menos un 70% de unidades recurrentes $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ derivadas del óxido de etileno.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el poliéter comprende unas unidades $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ derivadas de un oxirano $\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}$ en el que R es un radical alquilo.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que R es un radical alquilo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el poliéter comprende unas unidades $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHR}'-$ derivadas de un oxirano $\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}$, en el que R' es un grupo capaz de polimerizar por vía radical.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que dicho grupo capaz de polimerizar por vía radical se selecciona entre los que comprenden un grupo vinilo, alilo, vinilbencilo o acrililo.
7. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el poliéter comprende unas unidades recurrentes derivadas de diversos oxiranos sustituidos.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el material compuesto de la película destinada a formar el electrodo positivo comprende una materia activa, un aglutinante, un material que confiere una conductividad electrónica, y la sal de litio.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la materia activa de electrodo positivo se selecciona entre $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, $0 < x < 4$, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $n\text{H}_2\text{O}$, $0 < n < 2$, LiFePO_4 , los fosfatos y los sulfatos de hierro hidratados o no, los fosfatos y los sulfatos de vanadilo hidratados o no, LiMn_2O_4 , los compuestos derivados de LiMn_2O_4 obtenidos por sustitución parcial de Mn por Al, Ni y/o Co, LiMnO_2 , los compuestos derivados de LiMnO_2 obtenidos por sustitución parcial de Mn por Al, Ni y/o Co, LiCoO_2 , los compuestos derivados de LiCoO_2 obtenidos por sustitución parcial de Li por Al, Ti, Mg, Ni y/o Mn, LiNiO_2 , y los compuestos derivados de LiNiO_2 por sustitución parcial de Ni por Al, Ti, Mg y/o Mn.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la película que constituye el electrodo negativo es una película de litio.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la película destinada a formar el electrodo negativo está constituida por un material compuesto que comprende una materia activa, un aglutinante, un material que confiere una conductividad electrónica, y la sal de litio.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la materia activa se selecciona entre:
- los compuestos carbonados,
 - las aleaciones con el litio de tipo Li_xM con $\text{M}=\text{Sn}$, Sb , Si obtenidos a partir de SnO , de SnO_2 , de compuestos de Sn , $\text{Sn}-\text{Fe}(-\text{C})$, de compuestos de Si , de compuestos de Sb , o
 - los compuestos $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ $0 < x < 13$, los boratos de hierro, los pnicturos, los óxidos simples con descomposición reversible, y los óxidos de inserción tales como los titanatos, MoO_3 o WO_3 .

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 8 y 11, caracterizado por que la sal de litio se selecciona entre LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiC_4BO_8 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$, LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.
- 5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 u 11, caracterizado por que el aglutinante está constituido por un polímero no solvatante y al menos un compuesto polar aprótico, o bien por un polímero solvatante.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que el compuesto polar aprótico se selecciona entre los carbonatos lineales o cíclicos, los éteres lineales o cíclicos, los ésteres lineales o cíclicos, las sulfonas lineales o
10 cíclicas, las sulfamidas y los nitrilos.
16. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que el polímero no solvante se selecciona entre:
- 15 * los homopolímeros y los copolímeros de fluoruro de vinilideno,
- * los copolímeros de etileno, de propileno y de un dieno,
- * los homopolímeros y los copolímeros de tetrafluoruro-etileno,
- 20 * los homopolímeros y los copolímeros de N-vinil-pirrolidona,
- * los homopolímeros y los copolímeros de acrilonitrilo,
- 25 * los homopolímeros y los copolímeros de metacrilonitrilo.
17. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que el polímero no solvatante lleva funciones iónicas.
- 30 18. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que el aglutinante es un polímero solvatante, seleccionado entre los poliéteres de estructura lineal, en peine o en bloques, que forma o no una red, a base de poli(óxido de etileno); los copolímeros que contienen la unidad óxido de etileno u óxido de propileno o aliilglicidiléter; los polifosfazenos; las redes reticuladas a base de polietilenglicol reticulado por unos isocianatos; los copolímeros de oxietileno y de epiclorhidrina; y las redes obtenidas por policondensación y que llevan grupos que permiten la
35 incorporación de grupos reticulables.
19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 y 11, caracterizado por que el compuesto que confiere unas propiedades de conducción electrónica es preferentemente un negro de carbono que no cataliza por la oxidación del electrolito a potencial elevado.
- 40 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 u 11, caracterizado por que el material compuesto contiene además un disolvente orgánico líquido no volátil.
21. Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado por que dicho disolvente líquido se selecciona entre:
- 45 - los compuestos polares apróticos tales como los carbonatos lineales o cíclicos, los éteres lineales o cíclicos, los ésteres lineales o cíclicos, las sulfonas lineales o cíclicas, las sulfoamidas y los nitrilos,
- los ftalatos tales como el ftalato de dioctilo, el ftalato de dibutilo, y el ftalato de dimetilo,
- 50 - un polietilenglicol o poli(etilenglicol) dimetil éter de baja masa.
22. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el poliéter de la película destinada a formar el electrolito es un copolímero que comprende unas unidades reticulables, y por que al menos uno de los electrodos está constituido por un material compuesto que contiene además un agente reticulante para dicho poliéter.
55