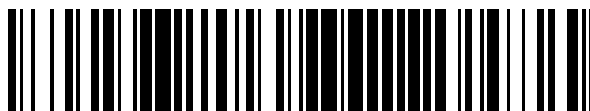


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 997**

51 Int. Cl.:

H01M 2/16 (2006.01)

C08L 83/00 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2010 PCT/FR2010/000115**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.08.2010 WO10092258**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2010 E 10707094 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2396839**

54 Título: **Baterías no acuosas de alta energía a base de geles conductores iónicos, su procedimiento de preparación y su uso**

30 Prioridad:

13.02.2009 FR 0950936

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

26.06.2018

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%)
3, rue Michel Ange
75794 Paris Cedex 16, FR;
UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2 SCIENCES ET
TECHNIQUES (33.3%) y
UNIVERSITÉ DE NANTES (33.3%)**

72 Inventor/es:

**LE BIDEAU, JEAN;
DUCROS, JEAN-BAPTISTE;
GUYOMARD, DOMINIQUE y
SOUDAN, PATRICK**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 673 997 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

Baterías no acuosas de alta energía a base de geles conductores iónicos, su procedimiento de preparación y su uso

5 **[0001]** La presente invención tiene por objeto baterías no acuosas de alta energía que utilizan geles conductores iónicos o ionogeles, su procedimiento de preparación y su uso.

[0002] El procedimiento sol-gel es bien conocido en la técnica anterior, es simple de implementar, se lleva a cabo en condiciones templadas y facilita la conformación de los materiales (Brinker y Scherer, 1990).
 10 Convencionalmente, el procedimiento sol-gel consiste en un procedimiento de hidrólisis y condensación que a partir de un precursor molecular (solución verdadera) conduce a la formación de una solución coloidal (o sol), acto seguido, por conexión de partículas coloidales, a la formación de un esqueleto sólido continuo denominado gel. El procedimiento sol-gel no hidrolítico es un caso particular de procedimiento sol-gel, tiene lugar en ausencia de agua (Vioux, 1997). Otro caso particular notable consiste en un procedimiento sol-gel de obtención de geles de sílice por
 15 uso de ácido fórmico (formación de agua *in situ*) (Sharp, 1994; Dai, 2000).

[0003] Los líquidos iónicos son formados por la asociación de cationes y aniones y se encuentran en estado líquido a una temperatura cercana a la temperatura ambiente. Presentan propiedades notables tales como una volatilidad nula, una conductividad iónica elevada, así como propiedades catalíticas. Se utilizan actualmente en
 20 numerosos campos, especialmente como electrolitos (Bonhôte *et al.*, 1996; Olivier-Bourbigou *et al.*, 2000; Branco *et al.*, 2002; Doyle *et al.*, 2000; Noda *et al.*, 2000; Sun *et al.*, 2001; Aurbach *et al.*, 2008 Journal of Power Sources, DOI:10.1016/j.jpowsour.2008.09.099).

[0004] La solicitud internacional WO 2005/007746 describe ionogeles que son conductores iónicos que se
 25 presentan en forma de un sólido monolítico en el que se confina un líquido iónico con el fin de asociar las propiedades fisicoquímicas de un sólido mineral u organomineral con las de un líquido iónico. Estos ionogeles se fabrican en una sola etapa que consiste en mezclar en fase homogénea una solución, en medio líquido iónico, uno o más precursores sol-gel (alcoxisilano, alquilalcoxisilano, arilalcoxisilano, halogenosilano, halogenoalcoxisilano, alcóxido metálico, alquilalcóxido metálico o arilalcóxido metálico, haluro metálico, etc.), solos, o en presencia de una
 30 solución acuosa (ácida, básica, salina, etc.), un ácido carboxílico, o de otro donante de oxígeno (alcohol, éter, etc.).

[0005] Aunque estos ionogeles presentan numerosas propiedades interesantes, su uso como electrolitos presenta aún inconvenientes debido a su fuerte poder de retirada durante su preparación, una baja resistencia que resulta en un cortocircuito electrónico entre los dos electrodos que el ionogel debe separar, y con un contenido de
 35 agua excesivo para una aplicación con litio.

[0006] Las baterías sólidas son baterías en las que los electrodos y el electrolito son sólidos; el electrolito es un compuesto aislante que separa electrónicamente el electrodo positivo del electrodo negativo, mientras que permite el paso de especies iónicas (iones Li⁺, Na⁺ o Mg²⁺) entre los dos. Estas baterías permiten reducir los
 40 riesgos de fugas de líquido, de calcinación, de emisión de gases etc. observados con las baterías que utilizan soluciones electrolíticas convencionales líquidas y, por tanto, se mejora la seguridad de uso. Sin embargo, debido a la conductividad relativamente baja de los electrodos y electrolitos sólidos, las baterías obtenidas se forman en capas delgadas, y por lo tanto ofrecen una menor densidad de energía por unidad de superficie.

45 **[0007]** La publicación KIM *et al.* JOURNAL OF POWDER SOURCES, vol. 171 n.º 2, páginas 861-869 describe sistemas electrolíticos sin disolventes que constan de un polímero y la solicitud de patente WO 2008/120162 describe fuentes de energía en las que los electrolitos se pueden mezclar con polímeros.

[0008] Las siguientes referencias:

50 - AHMAD *ET AL*: "Ionogels encompassing ionic liquid with liquid like performance preferable for fast solid state electrochromic devices", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 9, no. 7, 15 de junio de 2007 (15-06-2007), páginas 1635-1638, ISSN: 1388-248, y
 - SIRISOPANAPORN C *ET AL*: "New, ionic liquid-based membranes for lithium battery application", JOURNAL OF
 55 POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 186, no. 2, 15 de enero de 2009 (15-01-2009), páginas 490-495, ISSN: 0378-7753,

constituyen también documentos de la técnica anterior. Sin embargo, ninguno de estos documentos describe ionogeles obtenidos por policondensación *in situ* de un precursor molecular inorgánico.

[0009] También existe una necesidad de disponer de baterías completamente sólidas de alta energía.

[0010] En consecuencia, los inventores desarrollaron una tecnología de batería Li (Li-ion o Li-metal), Na y Mg de alta energía completamente sólida a base de ionogel.

[0011] También la invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de un electrodo compuesto para baterías no acuosas de alta energía que comprende:

10 a. una etapa de colada en un electrodo compuesto, de un medio que comprende:

- al menos un líquido iónico y opcionalmente
- al menos un disolvente, o
- al menos un polímero, o

15 - una mezcla de al menos un disolvente y un polímero
dicho medio comprende además al menos una sal de litio o sodio con

i. al menos un precursor molecular inorgánico que consta de al menos un grupo hidrolizable, de fórmula general:



en la que

- 25 - x es un número entero que varía de 0 a 4,
- R representa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y
- R' representa:

- 30 * un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, o
* un grupo arilo que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, o
* un átomo de halógeno.

en ausencia de un ácido y opcionalmente en presencia de un catalizador capaz de reducir el tiempo de policondensación seleccionado entre metales, complejos metálicos, óxidos metálicos y sales metálicas,

- 35 ii. al menos un monómero polimerizable,
iii. una mezcla de ambos,

dicho medio tiene un exceso con el fin de impregnar la porosidad del electrodo y formar una película sobre la superficie de dicho electrodo,

40 b. una etapa de policondensación *in situ* de al menos un precursor molecular inorgánico o una etapa de polimerización de al menos un monómero polimerizable o de su mezcla por la puesta en reposo durante un periodo que puede ir de varios días hasta la obtención de un gel que contiene líquido iónico y la sal de litio o sodio mencionada anteriormente y opcionalmente el disolvente o el polímero o la mezcla de los dos, dicho gel se
45 sitúa en la porosidad de dicho electrodo compuesto y en la forma de una capa en contacto con dicho electrodo compuesto con el fin de obtener una red continua entre el electrolito contenido en el electrodo y el electrolito ionogel situado en contacto con el electrodo, y opcionalmente

c. una etapa de eliminación de agua hasta que el contenido de agua del gel conductor iónico sea inferior a 50 ppm.

50 **[0012]** La etapa de eliminación de agua se realizará en este estado si se quiere utilizar un electrodo impregnado con ionogel para sensores electroquímicos, o baterías de litio-aire con un electrodo negativo compuesto, tal como $Li_4Ti_5O_{12}$ u otro.

55 **[0013]** El electrodo compuesto de inicio implementado en el procedimiento según la invención, puede ser cualquier electrodo positivo o cualquier electrodo negativo disponible comercialmente preparado por técnicas conocidas por el experto en la materia. A modo de ejemplo de electrodo positivo, puede mencionarse $LiFePO_4$ o $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ y a modo de electrodo negativo puede citarse electrodos de carbono grafito o litio-metal.

[0014] Así, según la invención, el procedimiento se realiza en una sola etapa ("*one pot*").

[0015] El término "ionogel" designa un esqueleto sólido continuo que confina un líquido iónico con opcionalmente un disolvente o un polímero o una mezcla de ambos.

5 **[0016]** La expresión "líquido iónico" designa la asociación de cationes y aniones en el estado líquido a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, por ejemplo, líquido a una temperatura comprendida entre -20 y +100 °C.

10 **[0017]** Según la invención, las sales de litio, sodio o magnesio que se utilizan se seleccionan entre las sales utilizadas comúnmente en el campo. A modo de ejemplo, la sal de litio se puede seleccionar 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 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$.

15 **[0018]** Según la invención, el disolvente puede ser un disolvente líquido que comprende uno o más compuestos seleccionados entre carbonatos lineales como por ejemplo carbonato de etileno, carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, o carbonatos cíclicos, éteres lineales o cíclicos, ésteres lineales como acetato de etilo o ésteres cíclicos, sulfonas lineales o cíclicas, sulfamidas y nitrilos o una mezcla de los mismos. Ventajosamente, el disolvente está constituido por al menos dos carbonatos seleccionados entre carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y carbonato de metilo y etilo.

20 **[0019]** Los polímeros son aquellos utilizados normalmente en el campo y conocidos por el experto en la materia, a saber, materiales sólidos o semi-sólidos (geles) que pueden soportar y mantener una estructura porosa cuyos poros son compresibles. También pueden ser polisacáridos.

25 **[0020]** Los monómeros polimerizables son también aquellos que se utilizan convencionalmente en el campo y conocidos por el experto en la materia.

[0021] Las proporciones en las mezclas líquido iónico/disolvente, líquido iónico polímero, o líquido iónico/disolvente/polímero son preparadas por el experto en la materia en función del tipo de compuestos utilizados y forman parte del conocimiento general.

30 **[0022]** La expresión "precursor molecular inorgánico" designa el reactivo que contiene el elemento o uno de los elementos básicos de los cuales se formará el gel; el precursor presenta el elemento o los elementos anteriores rodeados de ligandos (apéndices que no contienen el o los elementos básicos). También se conoce como "precursor sol-gel".

35 **[0023]** La expresión "grupo hidrolizable" designa un grupo químico unido a una entidad molecular y que puede ser separada de la misma por hidrólisis. Los precursores moleculares utilizados en el contexto de la invención bien, que comprenden al menos tres grupos hidrolizables o bien que ya poseen una dimensión (cadenas poliméricas más o menos ramificadas) para los que 1 o 2 grupos hidrolizables son suficientes para la formación de gel.

40 **[0024]** En el sentido de la presente invención, el catalizador capaz de reducir el tiempo de policondensación se puede seleccionar entre cualquier compuesto que tenga esta propiedad, especialmente metales, complejos metálicos, en particular sales metálicas, y óxidos metálicos. Ventajosamente, el catalizador es laurato de estaño.

45 **[0025]** Según la invención, la concentración de sal de litio, sodio o magnesio se comprende ventajosamente entre 0,1 mol/l y 2 mol/l de líquido iónico o mezcla líquido iónico/disolvente o de la mezcla líquido iónico/polímero o mezcla líquido iónico/disolvente/polímero.

50 **[0026]** Según la presente invención, el líquido iónico, el disolvente o el polímero pueden utilizarse secos (menos de 50 ppm de agua) o ya hidratados (que contiene generalmente menos de 10 % de agua en masa). Cuando están muy secos, se hidratan gradualmente durante la reacción de policondensación o polimerización.

[0027] En una realización ventajosa del procedimiento según la invención, sólo se utiliza un líquido iónico y al menos una sal de litio o sodio con

55 i.i. al menos un precursor molecular inorgánico que consta de al menos un grupo hidrolizable, de fórmula general:



en la que

- x es un número entero que varía de 0 a 4,
- R representa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y
- R' representa:

5

- * un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, o
- * un grupo arilo que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, o
- * un átomo de halógeno

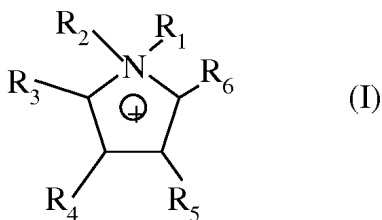
- 10 en ausencia de un ácido y opcionalmente en presencia de un catalizador capaz de reducir el tiempo de policondensación seleccionado entre metales, complejos metálicos, óxidos metálicos y sales metálicas,
 ii. al menos un monómero polimerizable,
 iii. una mezcla de ambos.

- 15 **[0028]** En otra realización ventajosa del procedimiento según la invención, la sal contenida en el medio es una sal de litio.

- [0029]** Según un procedimiento ventajoso de la presente invención, el líquido iónico se selecciona entre los que comprenden, a modo de catión, un núcleo imidazolio, piridinio, pirrolidinio o piperidinio, dicho núcleo puede estar
 20 sustituido en el átomo de nitrógeno, con uno o dos grupos alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y en carbonos con uno o más grupos alquilo de 1 a 30 átomos de carbono.

- [0030]** En el sentido de la presente invención, se entiende por grupo alquilo de 1 a 30 átomos de carbono con cadenas hidrocarbonadas saturadas o que lleva uno o más dobles enlaces y que contiene de 1 a 30 átomos de
 25 carbono, ventajosamente de 1 a 18 átomos de carbono y más ventajosamente de 1 a 8 átomos de carbono; se pueden citar a modo de ejemplos los grupos metilo, etilo, propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, t-butilo, pentilo, isopentilo, 2,2-dimetil-propilo, hexilo, 2,3-dimetil-2-butilo, heptilo, 2,2-dimetil-3-pentilo, 2-metil-2-hexilo, octilo, 4-metil-3-heptilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo,

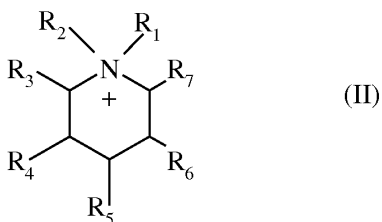
- 30 **[0031]** En una realización ventajosa de la invención, el catión es un núcleo pirrolidinio de la siguiente fórmula (I):



35 en la que

- R₁ y R₂ representan cada uno independientemente uno del otro un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono,
 R₃ a R₆ representan cada uno independientemente uno del otro un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a
 40 átomos de carbono,

o un núcleo piperidinio de la siguiente fórmula (II):



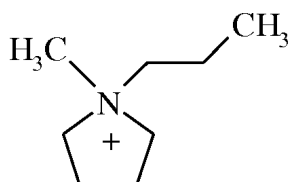
45 en la que R₁ y R₂ representan cada uno independientemente uno del otro un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de

carbono y

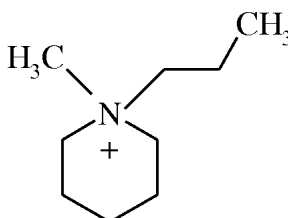
R₃ a R₇ representan cada uno independientemente uno del otro un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 30 átomos de carbono, ventajosamente de 1 a 18 átomos de carbono, incluso más ventajosamente de 1 a 8 átomos de carbono.

5

[0032] En una realización particularmente ventajosa, el catión se selecciona entre



10 y

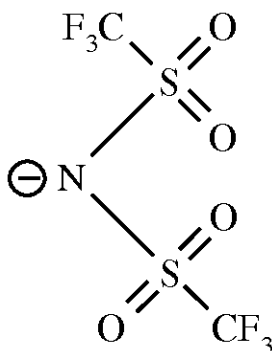


[0033] Según un procedimiento ventajoso de la presente invención, el líquido iónico se selecciona entre los 15 que comprenden, a modo de anión, aquellos seleccionados entre haluros, aniones perfluorados y boratos.

[0034] Los aniones haluro se seleccionan particularmente entre los siguientes aniones: cloruro, bromuro, fluoruro o yoduro.

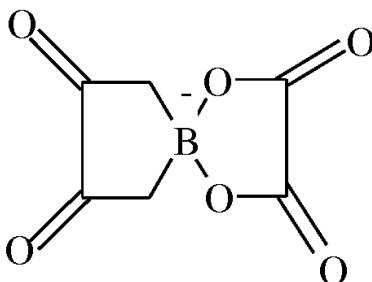
20 **[0035]** En una realización particularmente ventajosa de la invención, el anión se selecciona entre:

- bis(trifluorometilsulfonyl)imida de fórmula:



25

- hexafluorofosfato de fórmula PF₆⁻
- tetrafluoroborato de fórmula BF₄⁻ y
- oxaloborato de fórmula



[0036] Se entiende por derivados de los elementos periódicos 3, 4 y 5 de la tabla de Mendeleiev particularmente silicio y otros compuestos organo-metálicos, en particular los basados en titanio, cinc, circonio, plata, estaño o aluminio, como por ejemplo $TiCl_4$, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, $Al(OCH(CH_3)_2)_3$, $Si(OCH_3)_4$, $SnCl_4$.

[0037] En una realización particularmente ventajosa de la invención, el precursor molecular inorgánico es un compuesto de fórmula general:



en la que:

- x es un número entero que varía de 0 a 4,

15 - R representa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y

- R' representa:

* un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, o

* un grupo arilo que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, o

20 * un átomo de halógeno,

dicho compuesto es en particular tetrametoxisilano o metiltrimetoxisilano o una mezcla de estos compuestos.

[0038] En el sentido de la presente invención, se entiende por arilo aquel que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, un mono o multiciclo aromático que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, especialmente los grupos fenilo, tolilo, xililo, naftilo, antrilo, y fenantrilo.

[0039] En una realización particularmente ventajosa de la invención, la relación molar líquido iónico/precursor molecular inorgánico o disolvente/precursor molecular inorgánico o polímero/precursor molecular inorgánico o mezcla disolvente/líquido iónico/precursor molecular inorgánico o mezcla polímero disolvente/precursor molecular inorgánico o mezcla líquido iónico polímero/precursor molecular inorgánico o mezcla líquido iónico disolvente polímero/precursor molecular inorgánico en el medio se comprende entre 0,25 y 1. La elección de esta relación molecular permite obtener un compuesto que presenta buenas características mecánicas (no friable, manipulable).

35 **[0040]** En una realización ventajosa de la invención, la mezcla se deja reposar durante 2 a 9 días en atmósfera y temperatura ambientes.

[0041] Según la invención, la etapa c) de eliminación de agua puede realizarse por cualquier técnica conocida por el experto en la materia, en particular mediante la colocación en un horno, al vacío, a una temperatura 40 comprendida entre 50 y 100 °C durante un periodo comprendido entre 1 h y 5 días.

[0042] El procedimiento comprende las siguientes etapas:

a. una etapa de colada de un medio que comprende:

45

- al menos un líquido iónico y opcionalmente

- al menos un disolvente, o

- al menos un polímero, o

- una mezcla de ambos

50

dicho medio comprende de igual modo al menos una sal de litio, sodio o magnesio con

- 5 i. al menos un precursor molecular inorgánico que consta de al menos un grupo hidrolizable, en ausencia de un ácido y opcionalmente en presencia de un catalizador capaz de reducir el tiempo de policondensación,
 ii. al menos un monómero polimerizable,
 iii. una mezcla de ambos,

10 b. puesta en reposo de la mezcla obtenida en la etapa a) durante un periodo que puede ir de varios días hasta la obtención de un gel que contiene líquido iónico y la sal de litio, sodio o magnesio mencionada anteriormente y opcionalmente el disolvente o el polímero o la mezcla de los dos y capaz de conformarse particularmente en una forma de sólido monolítico transparente,

c. una etapa de eliminación de agua hasta que el contenido de agua del gel conductor iónico sea inferior a 50 ppm,

15 permite la preparación de un gel conductor iónico en forma sólida, designado "ionogel".

[0043] Los ionogeles así obtenidos tienen las siguientes características:

- 20 - son películas continuas,
 - son estables hasta temperaturas de aproximadamente 250 °C, en particular hasta aproximadamente 100 °C,
 - son transparentes,
 - son conductores iónicos, su conductividad iónica está, en particular, comprendida entre aproximadamente 10^{-4} y 10^{-3} S.cm⁻¹ a temperatura ambiente y entre 10^{-2} y 10^{-1} a 230 °C,
 - son aislantes electrónicos y
 25 - presentan un encogimiento inferior a 20 % en volumen después de la eliminación de agua. También se caracterizan por la presencia de una red iónico-covalente continua.

[0044] Los ionogeles tales como los obtenidos por la implementación del procedimiento descrito anteriormente comprenden un líquido iónico y opcionalmente un disolvente o un polímero o una mezcla de 30 disolvente y polímero y una sal de litio o sodio o magnesio tales como las que se han definido anteriormente confinadas en una red sólida continua formada a partir de al menos un precursor molecular inorgánico como se ha definido anteriormente.

[0045] La expresión "película continua" designa un esqueleto sólido que se extiende por todo el material sin 35 interrupción en el que al menos una de las dimensiones es de 1 a 100 µm.

[0046] El término "confinado" significa que el líquido iónico o el disolvente o el polímero o sus mezclas quedan contenidas en el material, que no fluye y no se evapora.

40 **[0047]** Debido a su transparencia, su conductividad iónica y su poder aislante, los ionogeles según la invención puede encontrar numerosas aplicaciones. Como aplicación basada en la transparencia puede citarse a modo de ejemplo la incorporación de indicadores de colores, o su uso en sistemas electrocromáticos, por ejemplo, para la visualización. Como aplicaciones basadas en la conductividad iónica se pueden mencionar a modo de ejemplo el uso en el contexto de la preparación de acumuladores electroquímicos y células fotovoltaicas que 45 requieren membranas conductoras iónicas que funcionen a temperaturas del orden de 100 °C.

[0048] Una de las ventajas de la invención reside en el hecho que permite disponer de conductores iónicos sólidos que se pueden formar en forma de películas delgadas estables y con buen rendimiento hasta temperaturas de al menos del orden de 100 °C.

50 **[0049]** Son particularmente útiles para la construcción de baterías completamente sólidas de alta energía.

[0050] La presente invención también tiene por objeto un electrodo compuesto tal como el obtenido por el procedimiento según la invención.

55 **[0051]** Acumulador o batería completamente sólido de litio, sodio o magnesio con unión electrodo-electrolito continua comprende ya sea un electrodo negativo, un electrodo positivo, o ambos electrodos preparados según la invención.

[0052] El acumulador o batería según la invención se puede preparar mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia mediante el montaje de dos electrodos según la invención o por el de un electrodo positivo según la invención con un electrodo negativo convencional o por el de un electrodo negativo según la invención con un electrodo positivo convencional. En todos los casos se obtiene un acumulador o una batería 5 completamente sólida en el que el ionogel desempeña el papel de separador entre los dos electrodos y el electrolito.

[0053] Los acumuladores o baterías según la invención se pueden utilizar en todas las aplicaciones convencionales de las baterías especialmente las baterías de litio, en particular en dispositivos electrónicos portátiles como, por ejemplo, teléfonos móviles, ordenadores portátiles, ordenadores y videocámaras.

10 **[0054]** Los siguientes ejemplos 1 a 3 y las figuras 1 a 5 ilustran la invención.

15 La figura 1 representa un electrodo según la invención que puede obtenerse mediante el procedimiento según la invención a partir de un líquido iónico y sal de litio. La zona A corresponde al electrodo cuyos poros están llenos de ionogel (que aparecen como granos más claros). La zona B corresponde al ionogel depositado en la superficie del electrodo y que actuará como un separador y electrolito durante el montaje con otro electrodo para fabricar un acumulador y C ilustra la estructura del ionogel que comprende el medio líquido iónico/sal de litio confinada en una estructura rígida.

20 La figura 2 representa el estado anterior de la técnica y muestra la capacidad específica obtenida cuando la interfaz del electrodo positivo ($\text{Li}_1\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)/ electrolito sólido (ionogel) no es continua.

La figura 3 muestra la capacidad obtenida cuando la interfaz del electrodo positivo ($\text{Li}_1\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)/electrolito sólido (ionogel) se optimiza según la invención (ejemplo 2) en presencia de una relación molar líquido iónico en silicio variable (---): relación molar = 0,25 (-----): relación molar = 0,5 (-): relación molar = 1.

25 La figura 4 muestra la reversibilidad de la reacción de carga/descarga (extracción/inserción de iones Li^+) del electrodo positivo. ● descarga; ▲ carga.

La figura 5 ilustra la ausencia de influencia nociva del gramaje en el rendimiento electroquímico de un electrodo preparado según el ejemplo 2 (-----): gramaje = 2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$; (-): gramaje = 4 2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

30 **EJEMPLO según de la técnica anterior: Electrodo compuesto sobre el que se deposita un ionogel sintetizado por separado**

1.1. *Modus operandi*

35 1.1.1 Síntesis general de ionogeles

[0055]

40 a) Un electrolito se sintetiza con la ayuda de una mezcla del líquido iónico 1-metil-1-propilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)imida (Py13-TFSI) o líquido iónico 1-metil-1-propilpiperidinio bis(trifluorometilsulfonil)imida (PP13-TFSI) y sal de litio (LiTFSI). La concentración de LiTFSI se fija entre 0,1 y 2 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Esta mezcla se denomina solución 1.

b) Se realiza una mezcla de un volumen de tetrametoxisilano (TMOS) con un volumen de metiltrimetoxisilano (MTMS). Esta mezcla se denomina solución 2.

45 c) Síntesis de sol: el electrolito (solución 1) se mezcla con el precursor de sílice (solución 2) en las siguientes proporciones másicas dadas en la tabla 1 y en la tabla 2 a continuación.

Tabla 1: Proporciones másicas utilizadas para la síntesis de ionogeles Py13-TFSI-LiTFSI (Py13-TFSI + 0,5 mol/l LiTFSI)

Relación molar	Masa de electrolito (g)	Masa TMOS-MTMS (g)
0,25	1,000	1,286
0,5	1,000	0,643
1	1,000	0,322

50

Tabla 2: Proporciones másicas utilizadas para la síntesis de ionogeles PP13-TFSI-LiTFSI (PP13-TFSI + 0,5 mol/l LiTFSI)

Relación molar	Masa de electrolito (g)	Masa TMOS-MTMS (g)
0,25	1,000	1,243
0,5	1,000	0,622
1	1,000	0,311

5 1.1.2. Preparación del electrodo

[0056] Se prepara según las técnicas conocidas del estado de la técnica anterior depositando simplemente un ionogel sobre un electrodo.

10 1.2. Resultados

[0057] Se proporcionan en la figura 2.

[0058] En este caso, la interfaz del electrodo positivo ($\text{Li}_1\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)/electrolito sólido (ionogel) no es continua. Por lo tanto, la capacidad específica obtenida es extremadamente baja (algunos mAh.g^{-1}) e invalida el dispositivo.

[0059] La baja capacidad específica obtenida (aproximadamente 1 % de la capacidad específica obtenida con un electrolito de tipo líquido iónico Py13-TFSI + 0,35 mol/kg LiTFSI) es probablemente debido a los granos de superficie del electrodo compuesto, que son los únicos en contacto directo con el electrolito sólido.

EJEMPLO 1: Electrodo preparado según la invención

1.1. Modus operandi

25

[0060] Se utiliza un electrolito previamente sintetizado a partir de una mezcla de 8,0709 g de Py13-TFSI y 0,8119 g de LiTFSI, un electrolito de tipo Py13-TFSI + 0,35 mol/kg LiTFSI (aproximadamente 0,5 mol/l).

[0061] Se utilizan 0,4645 g de este electrolito, que se mezclan con 0,2948 g de mezcla TMOS-MTMS en una cajita dosificadora de vidrio. Se obtiene entonces un sol con una relación molar líquido iónico en silicio de 0,5. Se mezcla utilizando una barra imantada durante 1 hora.

[0062] Se retiran 200 μl de esta mezcla, que se vierten sobre el electrodo compuesto (poroso) de tipo $\text{Li}_1\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. El resto de ionogel se deja en la cajita dosificadora de vidrio con el fin de conocer el tiempo de gelificación. En este caso, el tiempo de gelificación es de 30 horas.

[0063] Después de 30 horas, el electrodo compuesto gelificado se introduce en un horno a $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ al vacío durante 24 horas.

[0064] El electrodo compuesto así "ionogelizado" con interfaz (o unión) del electrodo positivo ($\text{Li}_1\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)/electrolito sólido (ionogel) continua se puede utilizar entonces en un acumulador de litio. Por lo tanto, se añade un contraelectrodo de litio metal por presión (del orden de 1 kg/cm^2), sobre el electrolito sólido (ionogel).

45 1.2. Resultados

[0065] Se proporcionan en las figuras 3 y 4.

[0066] Cuando se optimiza la interfaz del electrodo positivo ($\text{Li}_1\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)/electrolito sólido (ionogel), los rendimientos electroquímicos obtenidos son idénticos a las capacidades obtenidas por una semipila $\text{Li}_1\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ /líquido iónico (Py13-TFSI+0,35 mol/kg LiTFSI)/Li. Es decir, una capacidad específica de 110 mAh.g^{-1} con un régimen de carga/descarga de un ion Li^+ extraído/insertado en 20 horas. La polarización es idéntica en un electrolito completamente sólido y el electrolito líquido iónico. Además, la relación molar líquido iónico en silicio no afecta al rendimiento electroquímico (véase la figura 3). En este ejemplo, el contraelectrodo es un electrodo de litio metálico. La interfaz Li metal/electrolito es garantizada por una presión (del orden de 1 kg/cm^2) entre el electrodo

de Li metal y el electrolito sólido.

[0067] La reacción de carga/descarga (extracción/inserción de iones Li⁺) del electrodo positivo es reversible, como muestra la figura 4. Se puede observar que el ciclo es todavía posible hasta un potencial que alcanza 4,5 V vs Li⁺/Li.

[0068] No se detecta ninguna etapa nueva electroquímica de reducción o de oxidación en las curvas galvanostáticas (no presentadas en la presente memoria), lo que muestra que el electrolito es electroquímicamente estable hasta 4,5 V vs Li⁺/Li.

10

EJEMPLO 2: Medición de la influencia del gramaje sobre el rendimiento electroquímico

3.1. Modus operandi

15 **[0069]** El acumulador Li₁Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/electrolito sólido (ionogel)/Li preparado en el ejemplo 2 se introduce en una celda electroquímica estanca de tipo Swagelok®. Esta etapa se realiza en una caja de guantes, en la que los niveles de humedad y de oxígeno son inferiores a 5 ppm. Los experimentos de carga-descarga se llevan a cabo utilizando un potencióstato/galvanostato multicanal VMP (Bio-Logic) conectado a un ordenador y controlado por el software EC-Lab (Bio-Logic).

20

[0070] Los experimentos de carga-descarga de los acumuladores se realizan en una corriente constante. La corriente se calcula y se fija por el usuario de modo que un mol de iones litio sea insertado (o extraído) en un tiempo establecido por el usuario (normalmente 20 horas). Este tiempo define el régimen de carga-descarga del acumulador. Los ciclos se llevan a cabo en una ventana de potencial comprendido entre 2,7 V y 4,5 V vs Li⁺/Li. La temperatura de ciclo está fijada por el usuario, mediante la colocación de la celda Swagelok® en un horno ajustable.

25

3.2 Resultados

[0071] Se ilustran en la figura 5.

30

[0072] El gramaje del electrodo compuesto (que corresponde a la cantidad másica de material activo por unidad de área) no influye en el rendimiento electroquímico obtenido con un electrolito sólido ionogel.

[0073] Así, con la tecnología ionogel, es posible utilizar electrodos compuestos ya desarrollados comercialmente, sin cambiar la composición. Del mismo modo, un gran inconveniente de las baterías completamente sólidas desarrolladas actualmente es su bajo gramaje: el electrodo compuesto sólo contiene 40 % en masa (como máximo) de material activo. No obstante, en el caso de electrolitos ionogel, la porosidad del electrodo compuesto comercial está completamente humedecido por el ionogel: así, se conserva el 90 % en masa de material activo en el electrodo compuesto, y los rendimientos electroquímicos obtenidos son idénticos a los obtenidos con un electrolito de tipo líquido iónico.

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un electrodo compuesto para baterías no acuosas de alta energía que comprende:

5

a. una etapa de colada en un electrodo compuesto, de un medio que comprende:

- al menos un líquido iónico y opcionalmente
 - al menos un disolvente, o
 - al menos un polímero, o
 - una mezcla de al menos un disolvente y un polímero
- dicho medio que comprende además al menos una sal de litio o sodio con

10

i. al menos un precursor molecular inorgánico que consta de al menos un grupo hidrolizable, de fórmula general:

15



en la que

20

- x es un número entero que varía de 0 a 4,
- R representa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y
- R' representa:

25

- * un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, o
- * un grupo arilo que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, o
- * un átomo de halógeno.

en ausencia de un ácido y opcionalmente en presencia de un catalizador capaz de reducir el tiempo de policondensación seleccionado entre metales, complejos metálicos, óxidos metálicos y sales metálicas,

30

- ii. al menos un monómero polimerizable,
- iii. una mezcla de ambos,

35

dicho medio tiene un exceso con el fin de impregnar la porosidad del electrodo y formar una película sobre la superficie de dicho electrodo,

b. una etapa de policondensación *in situ* de al menos un precursor molecular inorgánico o una etapa de polimerización de al menos un monómero polimerizable o de su mezcla por la puesta en reposo durante un periodo que puede ir de varios días hasta la obtención de un gel que contiene líquido iónico y la sal de litio o sodio mencionada anteriormente y opcionalmente el disolvente o el polímero o la mezcla de los dos, dicho gel se sitúa en la porosidad de dicho electrodo compuesto y en la forma de una capa en contacto con dicho electrodo compuesto con el fin de obtener una red continua entre el electrolito contenido en el electrodo y el electrolito ionogel situado en contacto con el electrodo, y opcionalmente

40

45

c. una etapa de eliminación de agua hasta que el contenido de agua del gel conductor iónico sea inferior a 50 ppm.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el medio comprende solamente un líquido iónico y al menos una sal de litio o sodio con

50

i.i. al menos un precursor molecular inorgánico que consta de al menos un grupo hidrolizable, de fórmula general:

55



en la que

- x es un número entero que varía de 0 a 4,
- R representa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y

- R' representa:

- * un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, o
- * un grupo arilo que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, o
- * un átomo de halógeno.

5

en ausencia de un ácido y opcionalmente en presencia de un catalizador capaz de reducir el tiempo de policondensación seleccionado entre metales, complejos metálicos, óxidos metálicos y sales metálicas,

10

- ii. al menos un monómero polimerizable,
- iii. una mezcla de ambos.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la sal contenida en el medio es una sal de litio.

15

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el líquido iónico se selecciona entre los que comprenden, a modo de catión, un núcleo imidazolio, piridinio, pirrolidinio o piperidinio, dicho núcleo puede sustituirse en el átomo de nitrógeno con uno o dos grupos alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y en los carbonos con uno o más grupos alquilo de 1 a 30 átomos de carbono.

20

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el líquido iónico se selecciona entre los que comprenden, a modo de anión, aquellos seleccionados entre haluros, aniones perfluorados y boratos.

25

6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** R' representa un grupo arilo que comprende 6 a 10 átomos de carbono.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador es laurato de estaño.

30

8. Electrodo compuesto tal como el obtenido por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

35

9. Acumulador o batería completamente sólido de litio, sodio o magnesio con unión electrodo-electrolito continua que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo, o los dos electrodos según la reivindicación 8.

FIGURA 1

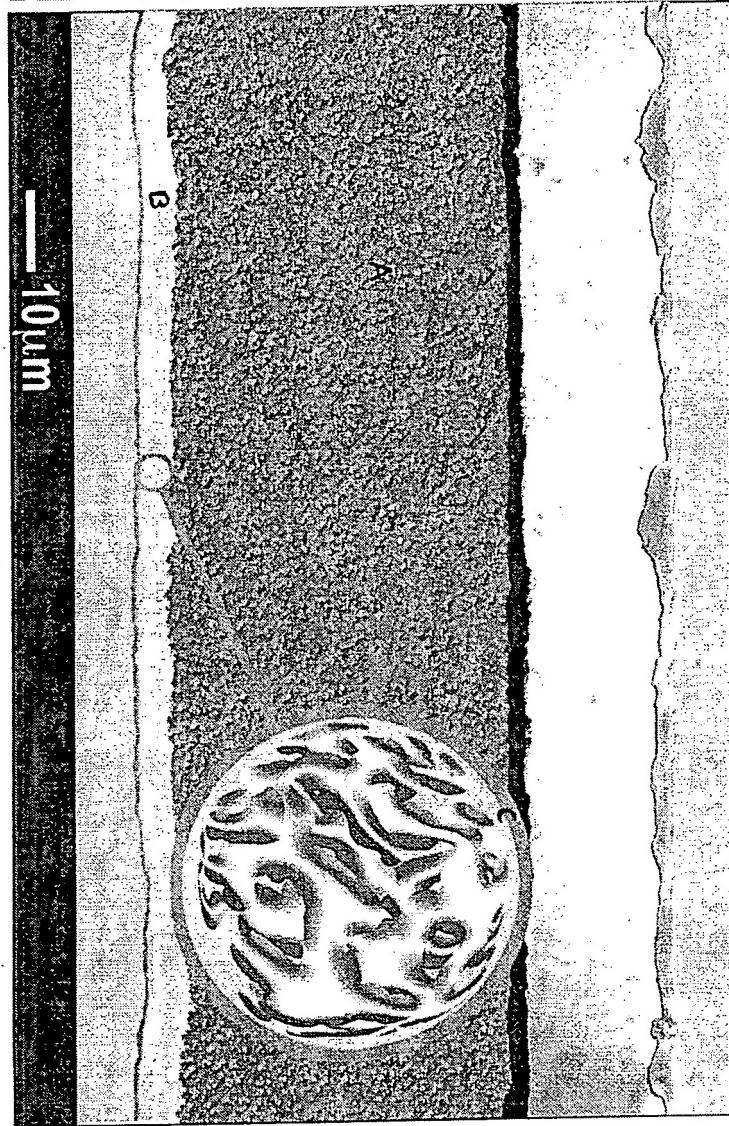


FIGURA 2

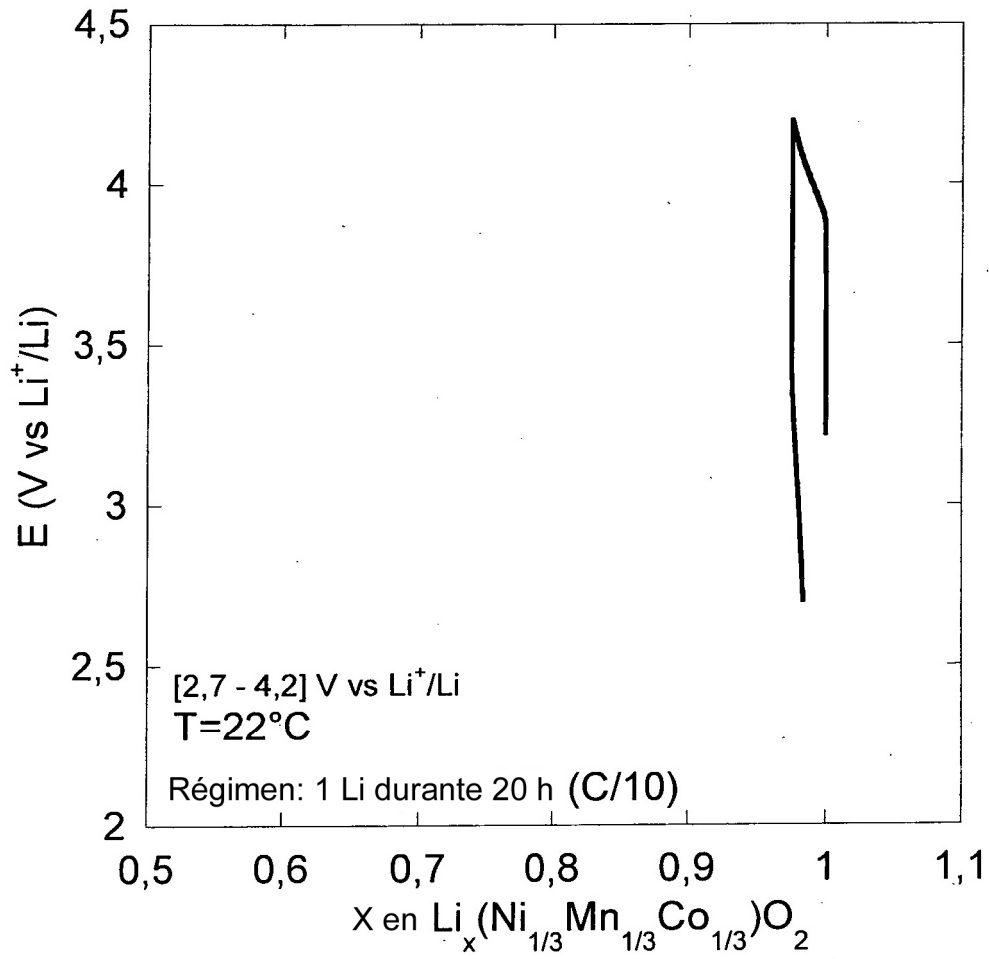


FIGURA 3

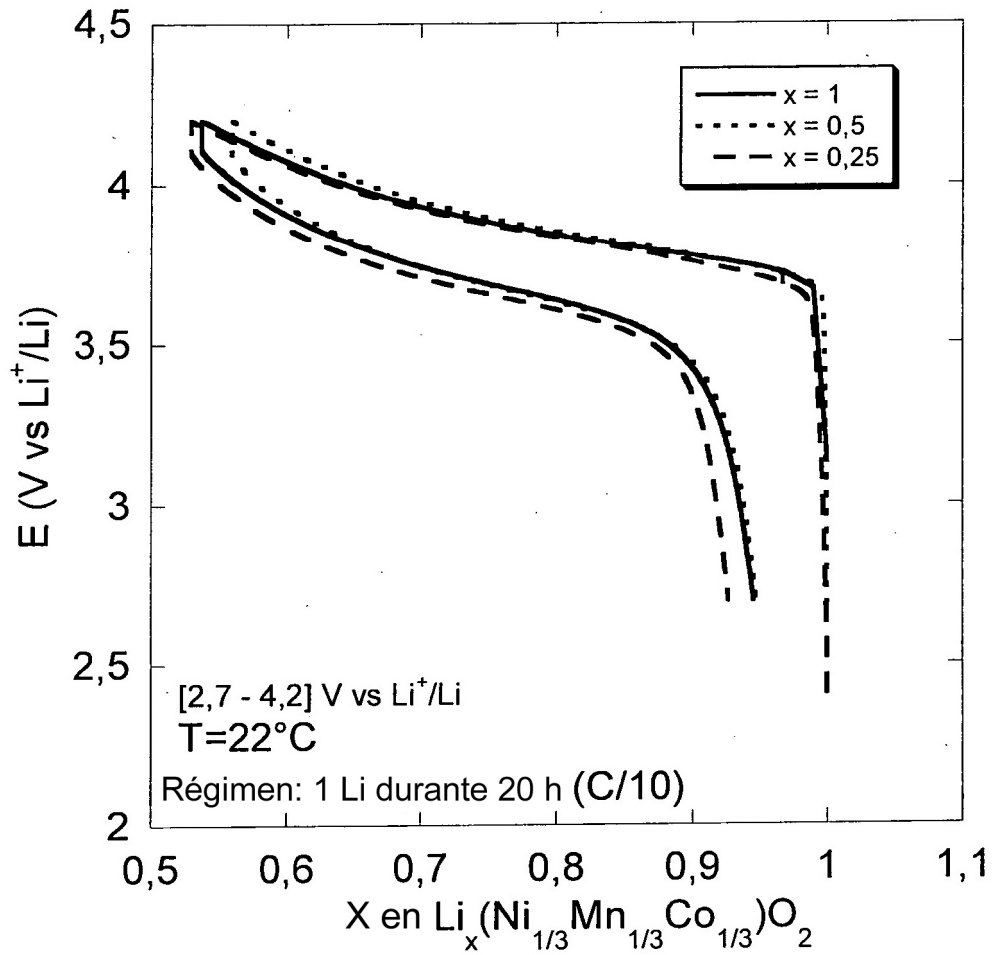


FIGURA 4

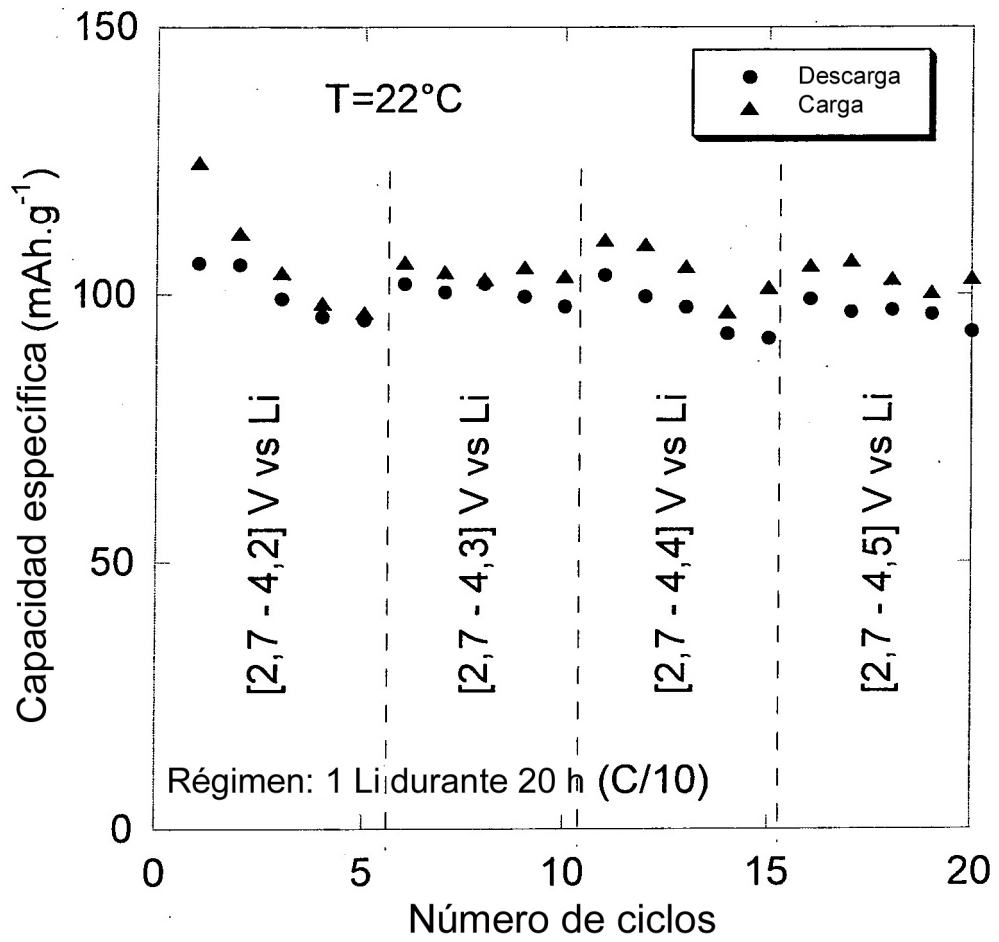


FIGURA 5

