

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 080**

51 Int. Cl.:

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0565 (2006.01)

H01M 10/0568 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2015** E **15810690 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019** EP **3227944**

54 Título: **Batería de litio orgánico**

30 Prioridad:

01.12.2014 FR 1461704

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.05.2019

73 Titular/es:

BLUE SOLUTIONS (33.3%)
Odet
29500 Ergué Gabéric, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%) y
UNIVERSITE DE NANTES (33.3%)

72 Inventor/es:

LECUYER, MARGAUD;
DESCHAMPS, MARC;
GAUBICHER, JOËL;
POIZOT, PHILIPPE;
GUYOMARD, DOMINIQUE y
LESTRIEZ, BERNARD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 714 080 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

Batería de litio orgánico

- 5 La presente invención se refiere al campo de las baterías de litio orgánico de altas densidades de energía y de potencia. En particular, la presente invención se refiere a una batería de litio orgánico que comprende un electrodo positivo a base de compuestos orgánicos redox y un electrolito que comprende una concentración elevada en sal de litio, y a su procedimiento de fabricación.
- 10 Las baterías de litio se han vuelto unos constituyentes indispensables en numerosos dispositivos que comprenden unos aparatos portátiles, tales como, especialmente los teléfonos móviles, los ordenadores y la herramienta ligera, o unos aparatos más pesados tales como medios de transportes de dos ruedas (bicicletas, ciclomotores) o de cuatro ruedas (vehículos automóviles eléctricos o híbridos). También se estudian ampliamente para una utilización en el campo del almacenamiento estacionario de energía.
- 15 Una batería de litio metálico comprende al menos un electrodo negativo y al menos un electrodo positivo entre los cuales se coloca un separador impregnado por un electrolito líquido o un electrolito polimérico sólido que asegura por sí mismo a la vez la separación física de los electrodos y el transporte de los iones litio. El electrodo negativo está constituido de una hoja de litio metálica o de una aleación de litio, eventualmente soportada por un colector de corriente; y el electrodo positivo está constituido de un colector de corriente que soporta un material de electrodo que contiene al menos una materia activa de electrodo positivo capaz de insertar unos iones litio de manera reversible, eventualmente un polímero que tiene el papel de aglutinante (por ejemplo poli(fluoruro de vinilideno) o PVdF) y/o eventualmente un agente que genera una conductividad electrónica (por ejemplo negro de carbono). El electrolito líquido está, por ejemplo, constituido de una sal de litio (por ejemplo LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , etc.) en solución en un disolvente seleccionado para optimizar el transporte y la disociación de los iones. Los disolventes de electrolito convencionales (por ejemplo carbonato de propileno, γ -butirolactona, sulfonato, dimetoxietano, tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, etc.) están saturados en condiciones normales a aproximadamente 1-1,5 mol/l de sal de litio. El separador está generalmente constituido de un material poroso no conductor electrónico, por ejemplo de un material polimérico a base de poliolefinas (por ejemplo polietileno) o de fibras (por ejemplo fibras de vidrio o fibras de madera).
- 20 Durante el funcionamiento de la batería, unos iones litio pasan del uno al otro de los electrodos a través del electrolito. Durante la descarga de la batería, una cantidad de litio reacciona con la materia activa de electrodo positivo a partir del electrolito, y una cantidad equivalente se introduce en el electrolito a partir de la materia activa del electrodo negativo, la concentración en litio permanece así constante en el electrolito. La inserción del litio en el electrodo positivo se compensa por aportación de electrones a partir del electrodo negativo mediante un circuito exterior. Durante la carga, tienen lugar los fenómenos inversos.
- 25 Los diversos constituyentes de una batería de litio se seleccionan a fin de producir, al coste más bajo posible, unas baterías que tienen una densidad de energía elevada, una buena estabilidad al ciclaje y que funcionan con seguridad.
- 30 Por razones históricos pero también rendimientos electroquímicos, las tecnologías actualmente comercializadas se basan en el uso casi-exclusivo de materiales de electrodo inorgánicos, principalmente a base de metales de transición tales como Co, Mn, Ni o Fe. Sin embargo, estos materiales de electrodo inorgánicos (por ejemplo LiCoO_2 , LiMnO_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, etc.) presentan numerosos inconvenientes tales como el riesgo de explosión de la batería, su toxicidad elevada, su dificultad de reciclaje, su coste elevado y/o su baja capacidad específica. Además, estos materiales inorgánicos se elaboran generalmente a partir de recursos de origen geológico (por ejemplo no renovables) y de alto consumo de energía en su procedimiento. Debido a los volúmenes de producción de baterías anunciados (varios millones de unidades por año para la tecnología Li-ion), estos materiales de electrodo inorgánicos tienen el riesgo de no estar ya disponibles en grandes cantidades a corto plazo. Por otro lado, ninguna de las tecnologías existentes responde perfectamente a las necesidades mientras que nuevas normas aparecen a nivel europeo en el plano medioambiental (véase <http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/>, directiva 2006/66/EC).
- 35 En este contexto, el desarrollo de baterías de litio orgánico que comprenden como materia activa de electrodo positivo una estructura orgánica redox (por ejemplo derivados de nitróxidos, compuestos poliaromáticos), es decir una estructura orgánica capaz de realizar una o varias reacciones de oxidorreducciones reversibles, especialmente intercambiando unos electrones con un electrodo y simultáneamente en asociación con unos iones litio, deja entrever algunas potencialidades. En primer lugar, estas estructuras orgánicas redox presentan la ventaja de comprender unos elementos químicos (C, H, N, O, S, en particular) que pueden potencialmente derivar de recursos renovables, haciéndolos así más abundantes. Después, se destruyen bastante fácilmente por simple combustión a temperatura relativamente moderada. Además, sus propiedades electroquímicas (propiedades de conducción iónica y electrónica, valor del potencial de oxidación, capacidad específica) pueden modularse por una funcionalización adaptada (por ejemplo integración de grupos atrayentes próximos al centro redox). Finalmente, las estructuras orgánicas redox tienen generalmente una densidad relativa del orden de 1 g/cm^3 , por lo tanto son más ligeras que os

materiales de electrodo inorgánicos, y conducen en consecuencia a baterías de litio que presentan un peso reducido.

5 Los estudios llevados a cabo sobre las baterías de litio orgánico desde el principio de los años 80 se han centrado exclusivamente sobre la búsqueda de nuevas estructuras orgánicas redox y han mostrado que las propiedades fundamentales requeridas para que una estructura redox pueda utilizarse como materia activa de electrodo positivo son la electroactividad, la reversibilidad y una casi insolubilidad en el electrolito.

10 A título de ejemplo, unos polímeros conductores π - conjugados tales como el polipirol, el politiofeno, la polianalina, el poliacetileno o el poliacriloxi(TEMPO) (con TEMPO: 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-N-oxilo) se han utilizado en baterías de litio como material de electrodo positivo. Sin embargo, estas estructuras orgánicas redox presentan generalmente unas capacidades específicas bajas, del orden de 100 mAh/g, especialmente debido a que no permiten intercambiar más de 0,5 electrón por monómero durante unas reacciones de oxidorreducciones.

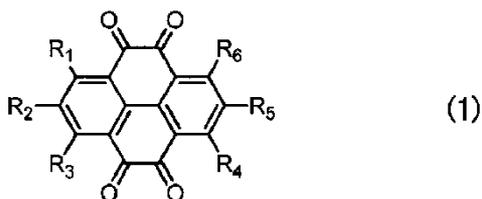
15 La utilización de derivados de la quinona como materia activa de electrodo positivo, caracterizándose una quinona generalmente por dos funciones carboniladas presentes en un núcleo aromático, también ha suscitado un interés creciente. A título de ejemplo, la 1,4-benzoquinona y la 9,10-fenantrenoquinona (que presentan dos funciones carboniladas) tienen respectivamente unas capacidades específicas teóricas elevadas, del orden de 500 mAh/g y 256 mAh/g. Además, pueden sufrir teóricamente una reacción de oxidorreducción de dos electrones. En particular, el document JPS5686466 describe una batería de litio orgánico que comprende un electrodo negativo constituido de litio metálico; un electrodo positivo que comprende 9,10-fenantrenoquinona como materia activa; un electrolito líquido constituido por LiClO₄ en solución en carbonato de propileno; y un separador impregnado de dicho electrolito líquido. La batería presenta una buena estabilidad en lo que se refiere a su capacidad de descarga. Sin embargo, la reversibilidad de las reacciones de oxidorreducción es insuficiente y la tensión de descarga media es relativamente baja (es decir del orden de 2-2,5 voltios). Unos resultados similares se han obtenido con la antraquinona.

30 Así, se ha propuesto unas quinonas que comprenden un mayor número de funciones carboniladas (por ejemplo tres o cuatro funciones carboniladas) a fin de mejorar los rendimientos electroquímicos de las baterías de litio orgánico. Por ejemplo, Yao *et al.* [Int. J. of Electrochem. Sci., 2011, 6, 2905] han descrito una batería de litio orgánico que comprende un electrodo negativo constituido de una hoja de litio metálico; un electrodo positivo constituido por un colector de corriente de aluminio que soporta un material de electrodo que comprende 5,7,12,14-pentacenotetrona (PT) como materia activa, negro de acetileno como agente que genera una conductividad electrónica y politetrafluoroetileno como aglutinante; un electrolito líquido constituido por bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) en solución a 1 mol/l en γ -butirolactona; y un separador de fibras de vidrio impregnado de dicho electrolito líquido. Sin embargo, la resistencia al ciclaje de tal batería se queda baja ya que la capacidad específica inicial es del orden de 300 mAh/g y cae a 170 mAh/g después de 10 ciclos. Esta mala estabilidad al ciclaje está principalmente relacionada con la solubilidad de la materia activa de electrodo positivo (PT) en el disolvente del electrolito líquido (véase γ -butirolactona). En efecto, la mayoría de las estructuras orgánicas redox de baja masa molar (es decir masa molar inferior a 3000 g/mol) son solubles en el disolvente del electrolito líquido. Asimismo, cuando una estructura orgánica redox se utiliza como materia activa de electrodo, la conductividad electrónica entre el colector de corriente y dicha materia activa se vuelve insuficiente y la reactividad se reduce. Además, la concentración de materia activa que puede introducirse en una reacción de oxidorreducción disminuye, lo que induce a una caída de la capacidad de la batería.

45 Se han propuesto también otras estructuras orgánicas redox a base de indolin-3-ona, tales como el colorante Índigo, también denominado Indigotina o 2-(1,3-dihidro-3-oxo-2H-indol-2-ilideno)-1,2-dihidro-3H-indol-3-ona.

50 En particular, Yao *et al.* [Chem. Letters, 2010, 39, 950] han descrito una batería de litio orgánico que comprende un electrodo negativo constituido de una hoja de litio metálico; un electrodo positivo constituido por un colector de corriente de aluminio que soporta un material de electrodo que comprende Indigotina como materia activa, negro de acetileno como agente que genera una conductividad electrónica y politetrafluoroetileno como aglutinante; un electrolito líquido constituido por hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) en solución a 1 mol/l en una mezcla de carbonato de propileno y de carbonato de dietilo; y un separador impregnado de dicho electrolito líquido. De nuevo, la capacidad específica cae de 200 mAh/g a 20 mAh/g después de una decena de ciclos, revelando una mala estabilidad al ciclaje.

60 A fin de evitar la disolución de la materia activa en el electrolito, la solicitud de patente EP 2546907 A1 describe la fabricación de una batería de litio orgánico que comprende un electrodo negativo constituido de una hoja de litio metálico; un electrodo positivo constituido por un colector de corriente de aluminio que soporta un material de electrodo que comprende una estructura orgánica redox de tipo pireno-4,5,9,10-tetraona que responde a la fórmula (1) siguiente:



negro de acetileno como agente que genera una conductividad electrónica y politetrafluoroetileno como aglutinante; un electrolito líquido constituido por hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) en solución a 1 mol/l en una mezcla de carbonato de etileno y de carbonato de metilo y de etilo; y un separador poroso de polietileno impregnado de dicho electrolito líquido. Los rendimientos de la batería de litio orgánico se mejoran en términos de resistencia al ciclaje y de tensión de descarga media. Sin embargo, la preparación de la estructura orgánica redox que responde a la fórmula (1) es compleja (por ejemplo comprende un gran número de etanos) y larga.

Así, el objetivo de la presente invención es paliar a los inconvenientes de la técnica anterior antes citados y proporcionar una batería de litio orgánico económico, que utiliza unas materias primas poco costosas, reciclables y no tóxicas, y que presentan buenos rendimientos electroquímicos, especialmente en términos de resistencia al ciclaje.

Estos objetivos son alcanzados por la invención que se describirá a continuación.

La invención tiene por lo tanto como primer objeto una batería de litio orgánico que comprende:

- un electrodo negativo que comprende litio metálico o una aleación de litio metálico,

- un electrodo positivo eventualmente soportado por un colector de corriente, comprendiendo dicho electrodo positivo al menos una estructura orgánica redox que comprende al menos dos funciones carbonilos $\text{C}=\text{O}$, dos funciones tionas $\text{C}=\text{S}$ o dos funciones iminas $\text{C}=\text{N}$, al menos un aglutinante polimérico P_1 y al menos un agente que genera una conductividad electrónica, siendo dicha estructura orgánica redox diferente de los agentes azufrados seleccionados entre el azufre elemental S_8 y los compuestos orgánicos azufrados que comprenden al menos un enlace $\text{S}-\text{S}$,

siendo dicha batería de litio orgánico caracterizada por que comprende además un electrolito que comprende al menos una sal de litio L_1 y al menos un poliéter lineal o cíclico líquido de masa molar inferior o igual a $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ aproximadamente, entendiéndose que:

* cuando el electrolito es un electrolito líquido, la concentración en sal de litio L_1 en dicho electrolito líquido es de al menos 1,6 mol/l aproximadamente, y el electrolito líquido impregna un separador poroso, y

* cuando el electrolito es un electrolito polimérico gelificado, comprende además al menos un aglutinante polimérico P_2 soluble en el poliéter lineal o cíclico líquido de masa molar inferior o igual a $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ aproximadamente, y la concentración en sal de litio L_1 en dicho electrolito polimérico gelificado es tal que la relación O/Li es de cómo mucho 15 aproximadamente, entendiéndose que en la relación O/Li "O" designa el número de átomos de oxígeno proporcionado por las unidades éteres del poliéter lineal o cíclico líquido de masa molar inferior o igual a $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ aproximadamente, y eventualmente por las unidades éteres del aglutinante polimérico P_2 si los contiene, y "Li" designa el número de iones litio proporcionado por la sal de litio L_1 .

Los inventores de la presente solicitud han descubierto así que la utilización de una concentración elevada en sal de litio asociada a la presencia de un poliéter lineal o cíclico líquido de masa molecular inferior o igual a $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ aproximadamente en el electrolito de la batería de litio orgánico permiten mejorar significativamente los rendimientos electroquímicos de dicha batería, especialmente en términos de estabilidad de la capacidad específica durante la descarga sobre un gran número de ciclos. Esto es totalmente sorprendente en la medida en la que un aumento de la concentración en sal de litio en un electrolito convencional se acompaña generalmente de una disminución de conductividad iónica, de un aumento de la viscosidad y de una disminución de la movilidad de los iones litio, induciendo a una disminución de la capacidad específica y una limitación en cuanto al régimen de corriente que puede utilizarse.

Gracias a la utilización de tal electrolito, la disolución y la difusión de la estructura orgánica redox del electrodo positivo en la batería son fuertemente limitadas.

Además, la batería de litio orgánico de la invención presenta la ventaja de poder realizarse con diversas estructuras orgánicas redox sin, no obstante, tener que modificar sus estructuras, especialmente por adición de nuevos grupos funcionales.

El poliéter lineal o cíclico líquido es preferentemente un poliéter lineal o cíclico líquido de masa molar inferior o igual a 2000 g mol^{-1} aproximadamente, y más preferiblemente inferior o igual a 600 g mol^{-1} aproximadamente.

El poliéter líquido es preferentemente lineal.

5 Dicho poliéter lineal o cíclico líquido del electrolito de la batería de la invención se puede seleccionar entre:

* los polietilenglicoles de fórmula $\text{H}[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_m-\text{OH}$ en la que m está comprendido entre 1 y 13,

10 * los éteres de glicol de fórmula $\text{R}[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_p-\text{O}-\text{R}'$ en la que p está comprendido entre 1 y 13, y R y R' , idénticos o diferentes, son unos grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos, que pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono,

15 * los éteres de fórmula $\text{R}^1[\text{CH}_2-\text{O}]_q-\text{R}^{1'}$ en la que q está comprendido entre 1 y 13, R^1 y $\text{R}^{1'}$, idénticos o diferentes, son unos grupos alquilo, lineales, ramificados o cíclicos, que pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono y eventualmente unos heteroátomos,

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

20 * una de sus mezclas.

El o los poliéteres utilizados en el electrolito de la invención están particularmente estables frente al litio y a estructuras orgánicas redox, permitiendo así limitar al máximo las reacciones parásitas.

25 En un modo de realización preferido, el poliéter lineal o cíclico líquido es el tetra etilenglicol dimetiléter (TEGDME) de fórmula $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4-\text{OCH}_3$ (es decir R , $\text{R}' = \text{CH}_3$ y $p = 4$) o el tetraetilenglicol (TEG) de fórmula $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ (es decir $m = 4$).

30 La sal de litio L_1 se puede seleccionar entre el fluorato de litio (LiFO_3), el bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio (LiTFSI), el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), el fluoroborato de litio (LiBF_4), el metaborato de litio (LiBO_2), el perclorato de litio (LiClO_4), el nitrato de litio (LiNO_3), la litio bis(fluorosulfonyl)imida (LiFSI), el litio bis(oxalato)borato ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ o LiBOB) y sus mezclas.

35 LiTFSI es la sal de litio L_1 preferida.

Por supuesto, el electrolito de la batería de la invención es no acuoso, es decir que no comprende agua o disolventes acuosos. En efecto, un electrolito acuoso no es compatible con un electrodo negativo de litio metálico.

40 El electrolito no comprende, preferentemente, disolventes orgánicos de tipo carbonato, siendo estos últimos inestables en presencia de un electrodo de litio a largo plazo y conduciendo al consumo de este último por la formación de una espuma de litio.

45 Según una primera variante, el electrolito es un electrolito líquido. Impregna entonces completamente el separador poroso a fin de impregnar la porosidad.

La elección del separador porosa no es limitativa y éste es bien conocido por el experto en la materia.

50 El separador poroso puede ser de un material poroso no conductor electrónico, generalmente de un material polimérico a base de poliolefina (por ejemplo polietileno) o de fibras (por ejemplo fibras de vidrio o fibras de madera).

Según esta primera variante, la concentración de sal de litio L_1 en el electrolito líquido va de 1,6 a 8 moles/l aproximadamente, preferentemente de 1,8 a 6 moles/l aproximadamente, y más preferiblemente de 2,1 a 5 moles/l aproximadamente.

55 El electrolito líquido puede estar constituido por una sal de litio L_1 en solución en un disolvente que comprende al menos un poliéter lineal o cíclico líquido.

El electrolito líquido puede estar únicamente constituido de una sal de litio L_1 y de un poliéter lineal o cíclico líquido.

60 El electrolito líquido es, preferentemente, una solución que comprende 4,5 moles/l de LiTFSI en TEGDME.

Según una segunda variante, el electrolito es un electrolito polimérico gelificado.

65 La relación O/Li del electrolito polimérico gelificado puede ir de 2 a 15 aproximadamente, preferentemente de 3 a 10 aproximadamente, y más preferiblemente de 4 a 8 aproximadamente.

El aglutinante polimérico P_2 del electrolito polimérico gelificado debe ser soluble en el poliéter líquido.

5 El aglutinante polimérico P_2 puede permitir solubilizar la sal de litio L_1 presente en gran concentración en el electrolito polimérico gelificado y asegurar la resistencia mecánica de dicho electrolito polimérico gelificado. El electrolito polimérico gelificado puede entonces utilizarse solo, es decir sin separador poroso, y así formar una película de electrolito seco autosoportado.

10 El aglutinante polimérico P_2 del electrolito polimérico gelificado se puede seleccionar entre:

* las poliolefinas tales como los homopolímeros o los copolímeros de etileno, los homopolímeros o los copolímeros de propileno (por ejemplo copolímero de etileno y de propileno);

15 * los polímeros que comprenden varias unidades éteres tales como los poliéteres, las polieterimidadas o los poliviniléteres;

* los polímeros halogenados tales como los homopolímeros o los copolímeros de cloruro de vinilo, de fluoruro de vinilideno (PVdF), de cloruro de vinilideno, de tetrafluoruro de etileno o de clorotrifluoroetileno o los copolímeros de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP);

20 * los polímeros no conductores electrónicos de tipo aniónicos tales como el poli(estirensulfonato), el poli(ácido acrílico), el poli(glutamato), el alginato, la gelatina o la pectina;

* los poliacrilatos;

25 * los elastómeros tales como los homopolímeros o los copolímeros de etileno, de propileno, de estireno, de butadieno o de cloropreno; y

* una de sus mezclas.

30 Por copolímero, se entiende, en el presente documento, un compuesto polimérico obtenido a partir de al menos dos monómeros diferentes.

35 El aglutinante polimérico P_2 puede tener una masa molar estrictamente superior a $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ aproximadamente, preferentemente de manera estricta superior a $50\,000\text{ g mol}^{-1}$ aproximadamente, y más preferiblemente estrictamente superior a $100\,000\text{ g mol}^{-1}$ aproximadamente.

Los poliéteres pueden presentar una estructura lineal, en peine o de bloques.

40 A título de ejemplos de poliéteres, se pueden citar los homopolímeros o los copolímeros de óxido de etileno (por ejemplo POE, copolímero de POE), de óxido de metileno, de óxido de propileno, de epiclorhidrina o de alilglicidiléter.

45 El electrolito polimérico gelificado puede comprender del 40 al 80% en masa aproximadamente de aglutinante polimérico P_2 , y preferentemente del 50 al 70% en masa aproximadamente de aglutinante polimérico P_2 , con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

50 Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, el aglutinante polimérico P_2 es una mezcla de un polímero P_{2-A} y de un polímero P_{2-B} , permitiendo dicho polímero P_{2-A} solubilizar la sal de litio L_1 presente en gran concentración en el electrolito polimérico gelificado y permitiendo dicho polímero P_{2-B} asegurar la resistencia mecánica de dicho electrolito polimérico gelificado.

Basta con que uno cualquiera de los polímeros P_{2-A} o P_{2-B} sea soluble en el poliéter lineal o cíclico líquido de masa molar inferior o igual a $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ aproximadamente.

55 Preferentemente, los dos polímeros P_{2-A} y P_{2-B} son solubles en el poliéter lineal o cíclico líquido de masa molar inferior o igual a $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ aproximadamente.

60 El polímero P_{2-A} puede ser un polímero que comprende varias unidades éteres tal como se ha definido anteriormente.

El polímero P_{2-B} puede ser un polímero halogenado tal como se ha definido anteriormente.

65 El electrolito polimérico gelificado puede comprender del 5 al 30% en masa aproximadamente de polímero P_{2-A} , y preferentemente del 10 al 25% en masa aproximadamente de polímero P_{2-A} con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

Los polímeros P_{2-A} preferidos son el copolímero de óxido de etileno y de óxido de propileno y el copolímero de óxido de etileno y de óxido de butileno.

5 El electrolito polimérico gelificado puede comprender del 20 al 50% en masa aproximadamente de polímero P_{2-B}, y preferentemente del 30 al 45% en masa aproximadamente de polímero P_{2-B}, con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

10 Los polímeros P_{2-B} preferidos son el polifluoruro de vinilideno (PVdF) y el copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP).

El electrolito polimérico gelificado puede comprender del 18 al 50% en masa aproximadamente de sal de litio L₁, más preferentemente del 25 al 50% en masa aproximadamente de sal de litio L₁, y más preferiblemente del 30 al 45% en masa aproximadamente de sal de litio L₁ con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

15 El electrolito polimérico gelificado puede comprender del 1 al 35% en masa aproximadamente de poliéter lineal o cíclico líquido, preferentemente del 2 al 30% en masa aproximadamente de poliéter lineal o cíclico líquido, y más preferentemente del 2 al 15% en masa aproximadamente de poliéter lineal o cíclico líquido, con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

20 La batería conforme a la invención puede funcionar entre 0 y 110°C aproximadamente, y preferentemente entre 20 y 100°C aproximadamente.

25 En un modo de realización particular de la invención, el electrodo positivo de la batería de la invención comprende al menos un 50% en masa aproximadamente de estructura orgánica redox, y preferentemente al menos un 65% en masa aproximadamente de estructura orgánica redox, con respecto a la masa total de dicho electrodo positivo.

30 En la presente invención, la expresión "estructura orgánica redox" significa una estructura orgánica electroactiva capaz de reaccionar reversiblemente con el litio, es decir una estructura orgánica capaz de realizar una o varias reacciones de oxidorreducciones reversibles, intercambiando unos electrones con un electrodo y simultáneamente asociándose con unos iones litio.

La estructura orgánica redox representa la materia activa del electrodo positivo (es decir el material de electrodo positivo) de la batería litio orgánico de la invención.

35 En la presente invención, al ser diferente la estructura orgánica redox de los agentes azufrados seleccionados entre el azufre elemental S₈ y los compuestos orgánicos azufrados que comprenden al menos un enlace S-S, esta no es una materia activa de electrodo positivo tal como aquellas generalmente utilizadas como materia activa de electrodo positivo en una batería de litio azufre. Los compuestos orgánicos azufrados que comprenden al menos un enlace S-S pueden ser los polisulfuros orgánicos, especialmente los de la fórmula general R²-S-S_n-R³ en la que R² y R³,
40 idénticos o diferentes, representan una cadena alquilo lineal, ramificada o cíclica, que puede comprender de 1 a 20 átomos de carbono, y estando n comprendido entre 1 y 50; o los polímeros disulfuros que presentan una cadena de enlace S-S que pueden romperse durante el ciclo de descarga de una batería litio azufre, y reformados durante el ciclo de carga. Los compuestos orgánicos azufrados que comprenden al menos un enlace S-S pueden también ser los compuestos de fórmula Li₂S_w en la que w > 1 o los polímeros carbono-azufre de fórmula (C₂S_{x1})_{y1} en la que x₁ =
45 2,5-50 y y₁ ≥ 2.

La estructura orgánica redox puede ser diferente de Li₂S que corresponde al estado descargado de los compuestos de fórmula Li₂S_w tales como se han definido anteriormente.

50 La estructura orgánica redox comprende al menos dos funciones carbonilos C=O, dos funciones tónicas C=S o dos funciones iminas C=N, eventualmente presentes sobre al menos un núcleo aromático. Se prefieren Las funciones carbonilos.

55 Según una forma particularmente preferida de la invención, la estructura orgánica redox pertenece a una cualquier de las siguientes familias: las quinonas, las antraquinonas, las benzoquinonas, las naftoquinonas, los oxo-indolilidenos, los compuestos derivados del esqueleto C₆O₆ (es decir derivados de rodizonato), los compuestos que comprenden al menos un piraceno tetracíclico, y los compuestos derivados del esqueleto calix[4]areno.

60 La estructura orgánica redox que comprende al menos dos funciones tónicas C=S se pueden seleccionar entre los equivalentes azufrados de estos compuestos, por ejemplo las ciclohexadienodionas, los compuestos derivados del esqueleto C₂S₂(C₆H₄)₂, los tio-indolilidenos y los derivados del esqueleto C₆O_nS_{6-n}.

65 El electrodo positivo puede comprender del 1 al 30% en masa aproximadamente, y preferentemente del 2 al 20% aproximadamente en masa de agente que genera una conductividad electrónica, con respecto a la masa total del electrodo positivo.

El agente que genera una conductividad electrónica que conviene para la presente invención se selecciona preferentemente entre el negro de carbono, el carbono SP, el negro de acetileno, las fibras y nanofibras de carbono, los nanotubos de carbono, el grafeno, el grafito, las partículas y fibras metálicas y una de sus mezclas.

5 El agente que genera una conductividad electrónica es preferentemente el negro de carbono.

Preferentemente, el agente que genera una conductividad electrónica está en forma de partículas esféricas (es decir en forma de bolas) a fin de favorecer la conducción, en particular en el sentido perpendicular al electrodo positivo (es decir en el sentido de su grosor) y así favorecer los procesos electroquímicos dentro del electrodo. En efecto, las
10 partículas de agente que generan una conductividad electrónica en forma esférica tienen una propensión a formar unas redes conductoras tridimensionales.

A título de ejemplo de negro de carbono, se pueden citar los negros de carbono comercializados bajo las referencias: Ketjenblack 600JD[®], Ketjenblack 700JD[®] y Timcal Ensaco 350G[®].

15 Según una forma de realización particular, el electrodo positivo comprende del 2 al 30% en masa aproximadamente de aglutinante polimérico P₁, y preferentemente del 5 al 20% en masa aproximadamente de aglutinante polimérico P₁, con respecto a la masa total del electrodo positivo.

20 El aglutinante polimérico P₁ se puede seleccionar entre los copolímeros y los homopolímeros de etileno; los copolímeros y los homopolímeros de propileno; los homopolímeros y los copolímeros de óxido de etileno (por ejemplo POE, copolímero de POE), de óxido de metileno, de óxido de propileno, de epiclorhidrina, de alilglicidiléter y sus mezclas; los polímeros halogenados tales como los homopolímeros y los copolímeros de cloruro de vinilo, de fluoruro de vinilideno (PVdF), de cloruro de vinilideno, de tetrafluoruro de etileno, o de clorotrifluoroetileno, los
25 copolímeros de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP) o sus mezclas; los poliácridatos tales como el polimeacrilato de metilo; los polialcoholes tales como el alcohol polivinílico (PVA); los polímeros conductores electrónicos tales como la polianalina, el polipirrol, los polifluorenos, los polipirenos, los poliazulenos, los polinaftalenos, los poliácetilenos, el poli(p-fenilen-vinileno), los policarbazoles, los poliindoles, las poliazepinas, los politiofenos, el polisulfuro de p-fenileno o sus mezclas; los polímeros de tipo catiónico tales como la polietilenimina (PEI), la polianalina en forma de sal emeraldina (ES), el poli(N-vinilimidazol cuaternizado), el poli(acrilamido-co-cloruro de dialildimetilamonio) (AMAC) o sus mezclas; y una de sus mezclas.

35 El aglutinante polimérico P₁ es preferentemente un copolímero de POE o un copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno.

El electrodo positivo puede comprender además al menos un poliéter lineal o cíclico líquido tal como se define en la presente invención. La presencia del poliéter lineal o cíclico líquido en el electrodo positivo permite mejorar su conductividad iónica.

40 El electrodo positivo puede entonces comprender del 2 al 30% en masa aproximadamente de poliéter lineal o cíclico líquido, y preferentemente del 8 al 20% en masa aproximadamente de poliéter lineal o cíclico líquido, con respecto a la masa total del electrodo positivo.

45 El electrodo positivo puede comprender además al menos una sal de litio L₂.

El electrodo positivo puede entonces comprender del 1 al 25% en masa aproximadamente de sal de litio L₂, preferentemente del 1 al 15% en masa aproximadamente de sal de litio L₂, y más preferentemente del 1 al 10% en masa aproximadamente de sal de litio L₂, con respecto a la masa total del electrodo positivo.

50 La sal de litio L₂ se puede seleccionar entre el fluorato de litio (LiFO₃), la bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI), el hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), el fluoroborato de litio (LiBF₄), el metaborato de litio (LiBO₂), el perclorato de litio (LiClO₄), el nitrato de litio (LiNO₃), la litio bis(fluorosulfonil)imida (LiFSI), el litio bis(oxalato)borato (LiB(C₂O₄)₂ o LIBOB) y sus mezclas.

55 LiTFSI es la sal de litio L₂ preferida.

El electrodo positivo de la invención puede presentar una porosidad inferior o igual al 40% en volumen aproximadamente, y preferentemente inferior o igual al 30% en volumen aproximadamente, con respecto al volumen total del electrodo positivo. Esto permite así mejorar la densidad de energía de la batería.

60 Conviene señalar que la masa total del electrodo positivo comprende la masa de la estructura orgánica redox, la masa del aglutinante polimérico P₁, la masa del agente que genera una conductividad electrónica, eventualmente la masa del poliéter lineal o cíclico líquido si está presente y eventualmente la masa de la sal de litio L₂ si está presente.

65 El electrodo positivo puede prepararse:

- 5 a) mezclando al menos una estructura orgánica redox con al menos un agente que genera una conductividad electrónica, al menos un aglutinante polimérico P₁, eventualmente al menos una sal de litio L₂, eventualmente al menos un poliéter lineal o cíclico líquido, y eventualmente al menos un disolvente de dicho aglutinante polimérico P₁, para obtener una pasta de electrodo.
- b) aplicando dicha pasta de electrodo sobre al menos un soporte,
- 10 c) secando dicha pasta de electrodo para obtener un electrodo positivo en forma de película soportada.
- El aglutinante polimérico P₁, la sal de litio L₂ y el poliéter lineal o cíclico líquido son tales como se definen en la presente invención.
- 15 La etapa a) se puede realizar por extrusión o por trituración.
- La extrusión es muy ventajosa ya que permite obtener fácilmente unos electrodos poco porosos utilizando al mismo tiempo poco disolvente. Permite también evitar una etapa de calandrado sobre el electrodo seco que puede generar unas modificaciones de estructura del electrodo, y perjudicar a la calidad de la red percolante electrónica. Finalmente, la etapa de calandrado presenta el inconveniente de aumentar el número de etapas para obtener el electrodo y así su coste de producción.
- 20 El disolvente del aglutinante polimérico P₁ de la etapa a) permite solubilizar dicho aglutinante polimérico P₁.
- 25 Cuando está presente, dicho disolvente representa preferentemente menos del 30% en masa aproximadamente de la masa total de la mezcla de la estructura orgánica redox, de agente que genera una conductividad electrónica, de aglutinante polimérico P₁, eventualmente de sal de litio L₂ y eventualmente de poliéter lineal o cíclico líquido.
- 30 La utilización durante la fabricación del electrodo positivo de una baja cantidad de disolvente del aglutinante polimérico P₁ permite conducir a un electrodo positivo de baja porosidad (es decir $\leq 40\%$ en volumen aproximadamente). Esta baja porosidad permite controlar y optimizar la cantidad de estructura orgánica redox presente en el electrodo positivo, y así conseguir densidades volúmicas de energía óptimas.
- 35 El disolvente de la etapa a) se puede seleccionar entre el agua, la *N*-metilpirrolidona, los disolventes de tipo carbonato, tales como el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo o el carbonato de metilo y de etilo, la acetona, los alcoholes tales como el metanol, el etanol o el propanol, y sus mezclas.
- El disolvente se selecciona preferentemente entre agua, acetona, alcoholes, y sus mezclas.
- 40 La etapa b) se puede realizar por laminación o por recubrimiento.
- El soporte puede ser un colector de corriente y/o una película de soporte.
- 45 A título de ejemplo de colector de corriente, se puede citar un colector de corriente de aluminio recubierto de una capa a base de carbono (capa anticorrosión).
- A título de ejemplo de película de soporte, se puede citar una película plástica de tipo polietileno tereftalato (PET) siliconado.
- 50 La película soportada de electrodo positivo obtenido al final de la etapa c) puede tener un grosor que va de 2 a 100 μm aproximadamente, y preferentemente de 10 a 60 μm aproximadamente.
- La etapa c) se puede realizar a una temperatura suficiente para permitir la eliminación del disolvente de la etapa a).
- 55 La invención tiene como segundo objeto un procedimiento de fabricación de una batería de litio orgánico tal como se define en el primer objeto de la invención, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
- 60 A) una etapa de preparación de un electrolito líquido o de un electrolito polimérico gelificado tal como se define en la presente invención, especialmente por mezcla de al menos un poliéter lineal o cíclico líquido d con al menos una sal de litio L₁,
- comprendiendo dicho procedimiento además una u otra de las secuencias B1 o B2 siguientes:
- 65 B1) una etapa de ensamblaje de un electrodo positivo, de un electrodo negativo, tales como se definen en la presente invención, y de un electrolito polimérico gelificado preparado en la etapa A), o

B2-i) una etapa de ensamblaje de un electrodo positivo, de un electrodo negativo y de un separador poroso, tales como se definen en la presente invención, y

5 B2-ii) una etapa de impregnación del ensamblaje tal como se obtiene en la etapa B2-i) por el electrolito líquido preparado en la etapa A).

El poliéter lineal o cíclico líquido, la sal de litio L_1 y el aglutinante polimérico P_2 son tales como se definen en el primer objeto de la invención.

10 El electrolito líquido de la etapa A) se prepara preferentemente disolviendo bajo agitación al menos una sal de litio L_1 en un poliéter lineal o cíclico líquido, eventualmente a una temperatura que va de 20 a 120°C aproximadamente.

15 El electrolito polimérico gelificado de la etapa A) se puede obtener por extrusión de al menos un aglutinante polimérico P_2 con una solución que comprende al menos un poliéter lineal o cíclico líquido y al menos una sal de litio L_1 , para obtener una pasta de electrolito, después por laminación de la pasta de electrolito, especialmente entre dos películas de soporte para obtener una película de electrolito polimérico gelificado.

La extrusión se puede realizar a una temperatura que va de 60 a 170°C aproximadamente.

20 Las dos películas de soporte pueden ser unas películas plásticas de PET siliconadas.

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

25 Ejemplos

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

- negro de carbono "Ketjenblack 600JD[®]", AkzoNobel,

30 - Indigotina, 2-(1,3-dihidro-3-oxo-2*H*-indol-2-iliden)-1,2-dihidro-3*H*-indol-3-ona, de pureza 95%, Sigma Aldrich,

- copolímero de POE (co-POE), $M_w \sim 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, "ZSN 8100", Zeospan,

35 - copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP), $M_w = 6\cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, "Solex", Solvay,

- LiTFSI, 3M,

- película de PET siliconada, Mitsubishi,

40 - Tetraetilenglicol dimetiléter (TEGDME) de pureza 99%, Sigma Aldrich,

- separador monocapa de propilenglicol, Celgard 2500,

45 N-metilpirrolidona (NMP), de pureza 99,5%, Sigma Aldrich.

Salvo que se indique lo contrario, todos los materiales se utilizaron tal cual se recibieron de los fabricantes.

EJEMPLO 1

50 Fabricación de baterías B-1, B-2 et B-3

1.1 Preparación del electrodo positivo

55 Se mezclaron 3 g de negro de carbono Ketjenblack, 21 g de Indigotina, 4,8 g de copolímero de co-POE, 1,2 g de sal de litio (LiTFSI) y 5 g de agua a 80°C durante 20 minutos en un mezclador vendido bajo la denominación comercial Plastograph[®] EC por la compañía Brabender[®]. La cantidad de agua utilizada representaba el 16,6% en masa aproximadamente de la masa total del negro de carbono, de la Indigotina, del copolímero de co-POE y de la sal de litio LiTFSI.

60 La pasta así obtenida se ha limando después a 95°C sobre un colector de corriente de aluminio recubierto de una capa a base de carbono.

La película así obtenida se ha secado a 110°C durante 20 minutos en una estufa para obtener un electrodo positivo **E-1** en forma de película conforme a la invención.

65

La tabla 1 a continuación presenta la composición másica del electrodo positivo **E-1** obtenida:

Tabla 1

Electrodo positivo	Negro de carbono (%)	Sal de litio (%)	Co-POE (%)	Índigo (%)
E-1	10	4	16	70

5 1.2 Preparación de electrolitos poliméricos gelificados

Se ha disuelto la sal de litio (LiTFSI) en TEGDME bajo agitación magnética a 50°C. Después, a la mezcla obtenida, se ha añadido un copolímero de POE Zeospan® y un copolímero de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP). La mezcla resultante se ha mezclado en el mezclador Plastograph® EC tal como se describe en el ejemplo 1.1, a 130°C durante 40 minutos. La pasta de electrolito obtenida se ha laminado a 125°C entre dos películas plásticas de PET siliconadas.

La tabla 2 siguiente presenta la composición másica de dos electrolitos poliméricos gelificados obtenidos:

15 Tabla 2

Electrolito polimérico gelificado	TEGDME (%)	Sal de litio (%)	Co-POE (%)	PVdF-co-HFP (%)	Relación O/Li
PG-1	6	39	20	35	4
PG-2	24,7	13,3	22	40	22

1.3 Preparación de un electrolito polimérico sólido

El electrolito polimérico sólido se ha preparado por extrusión de una mezcla de sal de litio (LiTFSI), de copolímero del POE Zeospan® y de PVDF-co-HFP, después por laminación de la pasta de electrolito obtenida a 125°C entre dos películas plásticas de PET siliconadas.

La tabla 3 siguiente presenta la composición másica del electrolito polimérico sólido obtenida:

25 Tabla 3

Electrolito polimérico sólido	TEGDME (%)	Sal de litio (%)	Co-POE (%)	PVdF-co-HFP (%)
PS-1	0	12	48	40

El electrolito polimérico sólido no conforme a la invención y tal como se ha preparado anteriormente, comprende una concentración en sal de litio tal que la relación O/Li del número de átomos de oxígeno proporcionados por las unidades éteres del co-POE sobre el número de iones litio proporcionados por la sal de litio es de 22.

1.4 Fabricación de baterías de litio orgánico

Se han preparado tres baterías **B-1**, **B-2** y **B-3** ensamblando bajo atmósfera anhidra (aire con un punto de rocío < -40°C) por laminado manual a temperatura ambiente:

- el electrodo positivo **E-1** obtenido en el ejemplo 1.1 anterior,

- un electrodo negativo que comprende litio metálico en forma de una película de litio metálico de 100 µm de grosor aproximadamente, y

- el electrolito polimérico gelificado **PG-1** obtenido en el ejemplo 1.2 anterior, o el electrolito polimérico gelificado **PG-2** obtenido en el ejemplo 1.2 anterior, o el electrolito polimérico sólido **PS-1** obtenido en el ejemplo 1.3 anterior.

La batería **B-1** es conforme a la invención ya que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito polimérico gelificado tales como se definen en la presente invención.

Por el contrario, las baterías **B-2** y **B-3** no son conformes a la invención ya que no comprenden un electrolito líquido o polimérico gelificado tal como se define en la presente invención.

La capacidad específica (en mAh/g) de la batería **B-1** (curva con los círculos llenos), de la batería **B-2** (curva con los triángulos llenos), y de la batería **B-3** (curva con los cuadrados llenos) en función del número de ciclos a un régimen de corriente de C/10 y a una temperatura de 100°C se detalla en la figura 1.

Estos resultados muestran que la utilización de un electrolito polimérico gelificado tal como se define en la presente invención permite conservar una capacidad específica del mismo orden de tamaño que las obtenidas con un electrolito polimérico sólido (batería **B-3**) en unas baterías de litio orgánico.

La capacidad relativa que corresponde a la relación de la capacidad de descarga del ciclo n sobre la capacidad de descarga del primer ciclo, de las baterías **B-1** (curva con los círculos llenos), **B-2** (curva con los triángulos llenos) y **B-3** (curva con los cuadrados llenos) en función del número de ciclos a un régimen de corriente de C/10 y una temperatura de 100°C se detalla en la figura 2.

En particular, la figura 2 muestra, para la batería **B-3** (electrolito polimérico sólido), una caída muy rápida de la capacidad de descarga durante los primeros ciclos y la ausencia de estabilización en los ciclos ulteriores, probablemente relacionados con una disolución de la Indigotina en el electrolito polimérico sólido y así, su difusión. Por el contrario, la utilización de un electrolito polimérico gelificado tal como se define en la presente invención permite mejorar significativamente la ciclabilidad de la batería de litio orgánico.

La utilización de un electrolito polimérico sólido que presenta una concentración en sal de litio tal que la relación O/Li del número de átomos de oxígeno proporcionados por las unidades éteres del co-POE sobre el número de iones litio proporcionado por la sal de litio es superior a 15 no está tampoco apropiado ya que generaría un aumento significativo de la viscosidad del electrolito, y así una disminución significativa de la capacidad restituida y por lo tanto de la densidad de energía.

EJEMPLO 2

Fabricación de baterías B-4 y B-5

2.1 Preparación del electrodo positivo

Se mezclaron 1,75 g de negro de carbono Ketjenblack, 24,5 g de Indigotina, 4,53 g de TEGDME, 1,42 g de sal de litio (LiTFSI), 2,8 g de polímero PVDF-co-HFP y 5 g de N-metilpirrolidona (NMP) a 120°C durante 20 minutos en un mezclador vendido bajo la denominación comercial Plastograph® EC por la compañía Brabender®. La cantidad de NMP utilizada representaría el 14% en masa aproximadamente de la masa total del negro de carbono, de la Indigotina, del TEGDME, de la sal de litio LiTFSI y del PVDF-co-HFP.

La pasta así obtenida se laminó después a 80°C sobre un colector de corriente de aluminio recubierto de una capa a base de carbono.

La película así obtenida se secó a 110°C durante 20 minutos en una estufa para obtener un electrodo positivo **E-2** en forma de película conforme a la invención.

La tabla 4 a continuación presenta la composición másica del electrodo positivo **E-2** obtenido:

Tabla 4

Electrodo positivo	Negro de carbono (%)	Sal de litio (%)	TEGDME (%)	PVDF-co- HFP (%)	Índigo (%)
E-2	5	4,06	12,94	8	70

2.2 Preparación de dos electrolitos líquidos

Se han preparado dos electrolitos líquidos **L-1** y **L-2** por disolución de una sal de litio LiTFSI en TEGDME bajo agitación magnética durante 10 min a 50°C. El electrolito líquido **L-1**, conforme a la invención, presentaba una concentración en sal de litio igual a 2,27 moles/l. El electrolito líquido **L-2**, no conforme a la invención, presentaba una concentración de 0,9 mol/l.

2.3 Fabricación de baterías de litio orgánico

Se han preparado dos baterías **B-4** y **B-5** ensamblando, bajo atmósfera anhidra (aire con un punto de rocío < -40°C) por laminado manual a temperatura ambiente:

- el electrodo positivo **E-2** obtenido en el ejemplo 2.1 anterior,
- un electrodo negativo que comprende litio metálico en forma de una película de litio metálico de 100 µm de grosor aproximadamente, y
- un separador Celgard 2500 impregnado del electrolito líquido **L-1** obtenido en el ejemplo 2.2 anterior, o un separador Celgard 2500 impregnado del electrolito líquido **L-2** obtenido en el ejemplo 2.2 anterior.

La capacidad específica (en mAh/g) de la batería **B-4** (curva con los rombos negros llenos) y de la batería **B-5** (curva con los círculos vacíos) en función del número de ciclos a un régimen de corriente de C/20-D/20 (carga o descarga en 20 horas) y a una temperatura de 40°C se detalla en la figura 3.

- 5 Esta figura 3 pone en evidencia una caída más lenta de la capacidad de descarga para la batería **B-4** conforme a la invención (curva con los rombos negros llenos), lo que certifica de la eficacia de un contenido en sal de litio elevado para ralentizar la difusión de la materia activa en el electrolito líquido.

REIVINDICACIONES

1. Batería de litio orgánico que comprende:

5 - un electrodo negativo que comprende litio metálico o una aleación de litio metálico,

10 - un electrodo positivo eventualmente soportado por un colector de corriente, comprendiendo dicho electrodo positivo al menos una estructura orgánica redox que comprende al menos dos funciones carbonilos C=O, dos funciones tónicas C=S o dos funciones iminas C=N, al menos un aglutinante polimérico P₁ y al menos un agente que genera una conductividad electrónica, siendo dicha estructura orgánica redox diferente de los agentes azufrados seleccionados entre el azufre elemental S₈ y los compuestos orgánicos azufrados que comprenden al menos un enlace S-S,

15 siendo dicha batería de litio orgánico caracterizado por que comprende además un electrolito que comprende al menos una sal de litio L₁ y al menos un poliéter lineal o cíclico líquido de masa molar inferior o igual a 10 000 g·mol⁻¹, entendiéndose que:

20 * cuando el electrolito es un electrolito líquido, la concentración en sal de litio L₁ en dicho electrolito líquido es de al menos 1,6 mol/l, y el electrolito líquido impregna un separador poroso, y

25 * cuando el electrolito es un electrolito polimérico gelificado, éste comprende además al menos un polímero P₂ soluble en el poliéter lineal o cíclico líquido de masa molar inferior o igual a 10 000 g·mol⁻¹ y la concentración en sal de litio L₁ en dicho electrolito polimérico gelificado es tal que la relación O/Li es de cómo mucho 15, entendiéndose que en la relación O/Li, "O" designa el número de átomos de oxígeno proporcionados por las unidades éteres del poliéter lineal o cíclico líquido de masa molar inferior o igual a 10 000 g·mol⁻¹, y eventualmente por las unidades éteres del aglutinante polimérico P₂ si los contiene, y "Li" designa el número de iones litio proporcionados por la sal de litio L₁.

30 2. Batería según la reivindicación 1, caracterizada por que la sal de litio L₁ se selecciona entre el fluorato de litio (LiFO₃), la bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio (LiTFSI), el hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), el fluoroborato de litio (LiBF₄), el metaborato de litio (LiBO₂), el perclorato de litio (LiClO₄), el nitrato de litio (LiNO₃), la litio bis(fluorosulfonyl)imida (LiFSI), el litio bis(oxalato)borato (LiB(C₂O₄)₂ o LiBOB) y sus mezclas.

35 3. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el electrodo positivo comprende al menos un 50% en masa de estructura orgánica redox con respecto a la masa total de dicho electrodo positivo.

40 4. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el electrodo positivo comprende del 1 al 30% en masa de agente que genera una conductividad electrónica con respecto a la masa total del electrodo positivo.

45 5. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el agente que genera una conductividad electrónica se selecciona entre el negro de carbono, el carbono SP, el negro de acetileno, las fibras y nanofibras de carbono, los nanotubos de carbono, el grafeno, el grafito, las partículas y fibras metálicas y una de sus mezclas.

6. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el electrodo positivo comprende del 2 al 30% en masa del aglutinante polimérico P₁ con respecto a la masa total del electrodo positivo.

50 7. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el aglutinante polimérico P₁ se selecciona entre los copolímeros y los homopolímeros de etileno; los copolímeros y los homopolímeros de propileno; los homopolímeros y los copolímeros de óxido de etileno, de óxido de metileno, de óxido de propileno, de epíclorhidrina, de alilglicidiléter y sus mezclas; los polímeros halogenados; los poliácridatos; los polialcoholes; los polímeros conductores electrónicos; los polímeros de tipo catiónico; y una de sus meclas.

55 8. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el aglutinante polimérico P₂ se selecciona entre las poliolefinas, los polímeros que comprenden varias unidades éteres, los polímeros halogenados, los polímeros no conductores electrónicos de tipo aniónico, los poliácridatos, los elastómeros y una de sus mezclas.

60 9. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el electrolito polimérico gelificado comprende del 40 al 80% en masa de aglutinante polimérico P₂ con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

65 10. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el aglutinante polimérico P₂ es una mezcla de un polímero P_{2-A} y de un polímero P_{2-B}, permitiendo dicho polímero P_{2-A} solubilizar la sal de litio

L₁ presente en una gran concentración en el electrolito polimérico gelificado y permitiendo dicho polímero P_{2-B} asegurar la resistencia mecánica de dicho electrolito polimérico gelificado.

5 11. Batería según la reivindicación 10, caracterizada por que el polímero P_{2-A} es un polímero que comprende varias unidades éteres y el polímero P_{2-B} es un polímero halogenado.

12. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la relación O/Li del electrolito polimérico gelificado va de 3 a 10.

10 13. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el electrolito polimérico gelificado comprende del 1 al 35% en masa de poliéter lineal o cíclico líquido con respecto a la masa total del electrolito polimérico gelificado.

15 14. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que la concentración de la sal de litio L₁ en el electrolito líquido va de 1,8 a 6 moles/l.

15. Procedimiento de fabricación de una batería de litio orgánico tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

20 A) una etapa de preparación de un electrolito líquido o de un electrolito polimérico gelificado tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14,

comprendiendo dicho procedimiento además una u otra de las secuencias B1 o B2 siguientes:

25 B1) una etapa de ensamblaje de un electrodo positivo, de un electrodo negativo, tales como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, y de un electrolito polimérico gelificado preparado en la etapa A), o

B2-i) una etapa de ensamblaje de un electrodo positivo, de un electrodo negativo y de un separador poroso, tales como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, y

30 B2-ii) una etapa de impregnación del ensamblaje tal como se obtiene en la etapa B2-i) por el electrolito líquido preparado en la etapa A).

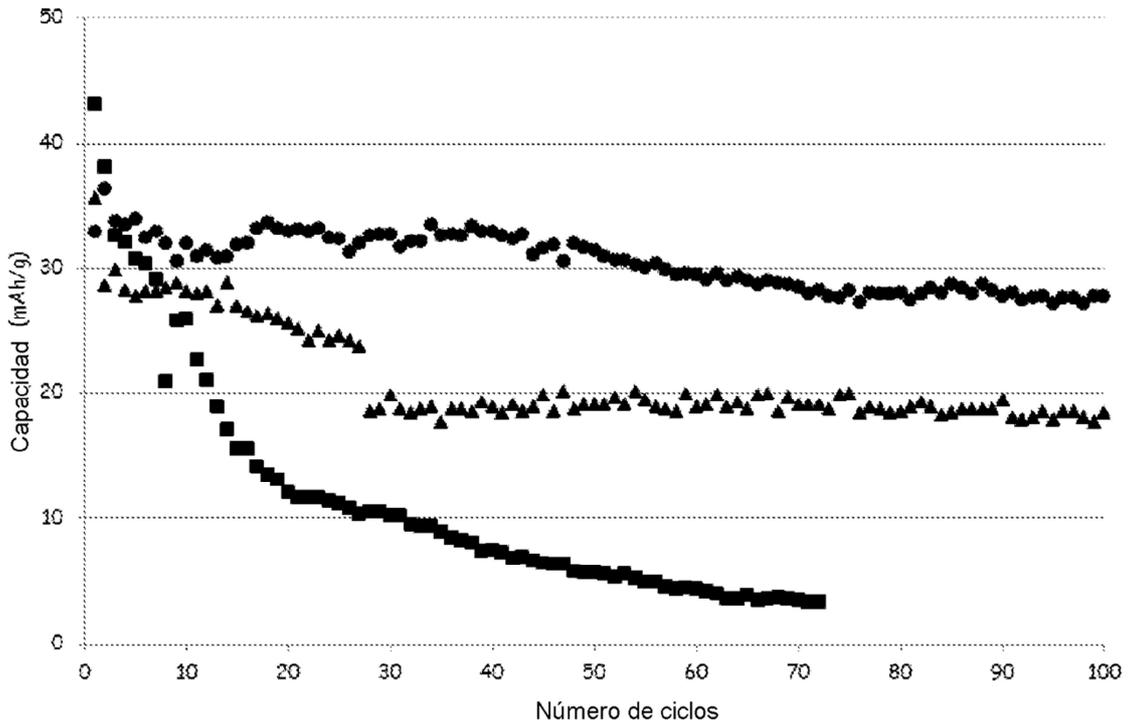


FIG.1

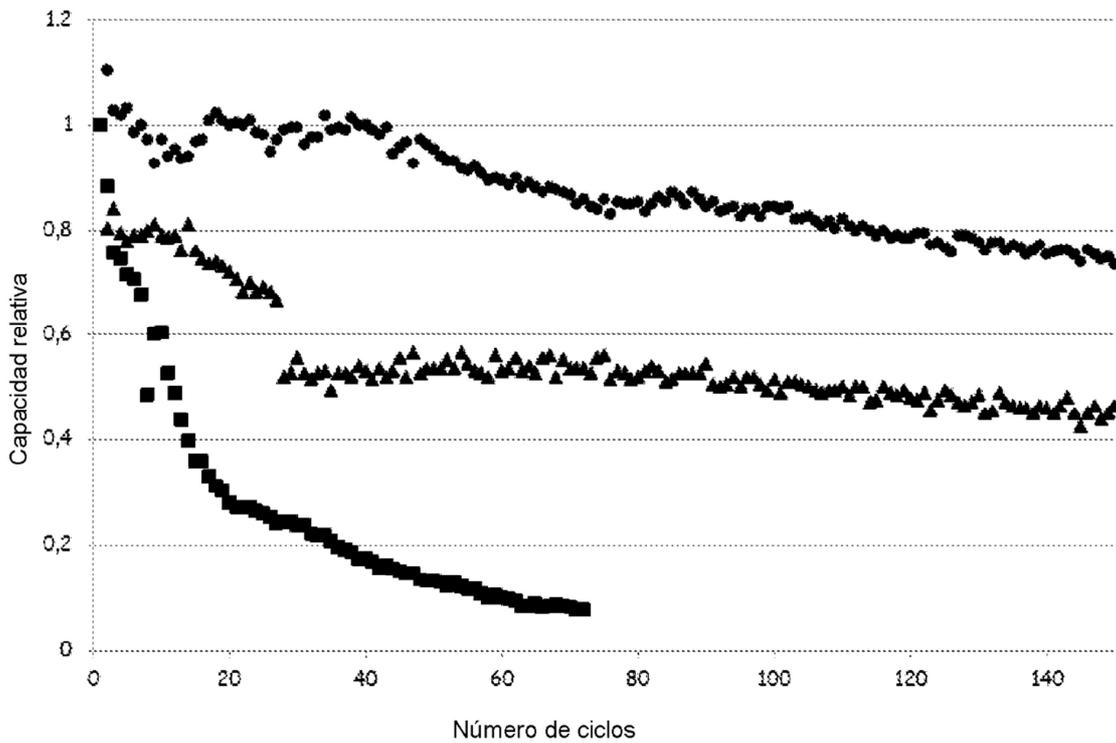


FIG.2

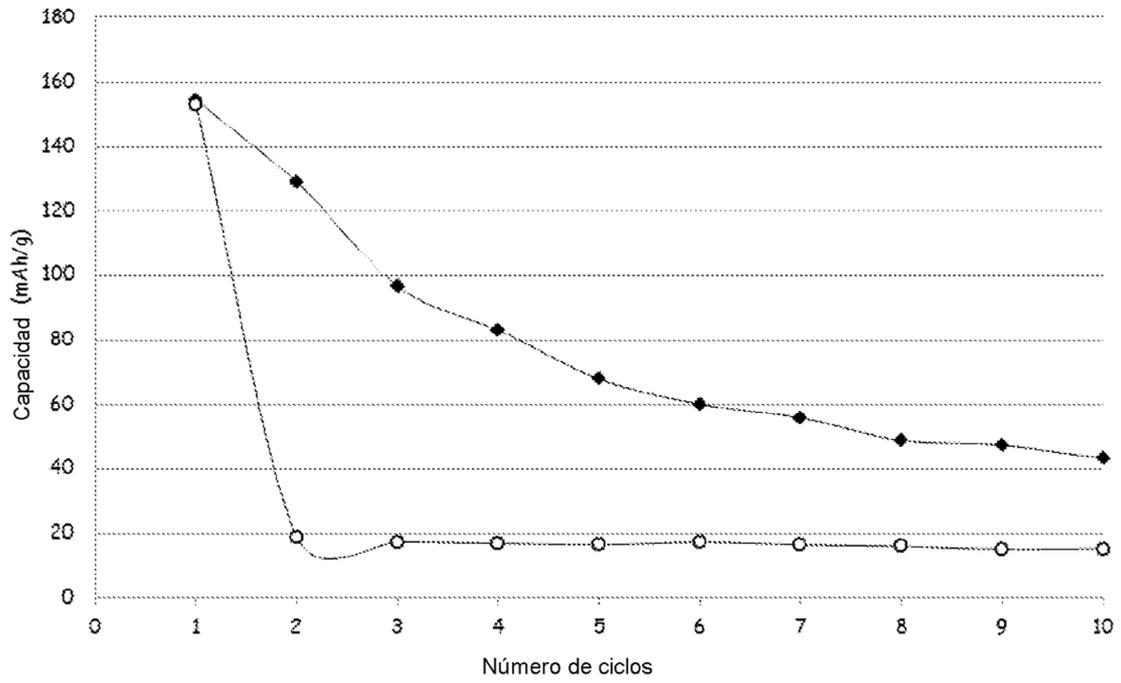


FIG.3