

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 949**

51 Int. Cl.:

H01G 9/022	(2006.01)	C08F 290/06	(2006.01)
H01G 11/56	(2013.01)	H01M 4/587	(2010.01)
H01M 10/0525	(2010.01)	H01M 4/525	(2010.01)
C08F 283/00	(2006.01)	H01M 4/505	(2010.01)
C09D 133/12	(2006.01)		
C08G 65/26	(2006.01)		
C08G 65/333	(2006.01)		
C08L 33/12	(2006.01)		
C08L 71/02	(2006.01)		
H01M 10/0565	(2010.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2003 PCT/CA2003/00052**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2003 WO03063287**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2003 E 03700260 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 1466379**

54 Título: **Electrolito polimérico de alta estabilidad, y su uso en los sistemas electroquímicos**

30 Prioridad:

16.01.2002 CA 2367290

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

28.07.2020

73 Titular/es:

**HYDRO-QUEBEC (100.0%)
75, Boulevard René-Lévesque Ouest
Montréal, Québec H2Z 1A4, CA**

72 Inventor/es:

**ZAGHIB, KARIM;
PERRIER, MICHEL;
GUERFI, ABDELBAST;
DUPUIS, LISABETH;
CHAREST, PATRICK;
ALLAIRE, FRANÇOIS y
ARMAND, MICHEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 775 949 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrolito polimérico de alta estabilidad, y su uso en los sistemas electroquímicos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a electrolitos y a composiciones electrolíticas de alto rendimiento, especialmente de alta estabilidad, y a los sistemas electroquímicos que utilizan estos electrolitos y/o estas composiciones electroquímicas.

10

Estado de la técnica

La comercialización de la batería litio-ión por Sony, descrita por T. Nagura en 3rd Rechargeable Battery Seminar, Deerfield Beach, FL (1990) ha permitido una expansión y un avance importante de las baterías en el campo de los aparatos electrónicos portátiles, tales como los teléfonos y los ordenadores. La tecnología de las baterías Li-ion se basa en unos electrodos con intercalación de litio; el ánodo está constituido de grafito y el cátodo está constituido de óxido de metales (LiCoO₂, LiMnO₄, LiNiO₂). Durante la primera carga, se forma en la superficie del carbono una película de pasivación. La química y la composición de esta película de pasivación son complejas. El protocolo electroquímico de la formación de esta película sigue siendo un secreto industrial. De 1990 a 1999, la química de la batería Li-ion se basaba esencialmente en la utilización de electrolitos en estado líquido. La extrapolación de la misma química a grandes volúmenes para las aplicaciones en el campo de los coches eléctricos sigue siendo problemática a causa de la reactividad del electrolito líquido, que pone en juego la seguridad de la batería a gran escala.

A partir de 1999, la tecnología denominada "Li-ion polímero" se comercializó en particular por firmas japonesas. Esta tecnología utiliza unos polímeros gelificados ("geles") como electrolito, variando la proporción de polímero del 5 al 10% en peso en el electrolito. El ánodo es de tipo grafito, el cátodo es de tipo LiCoO₂. El voltaje medio de esta tecnología es de 3,6 Voltios. Una de las ventajas de esta tecnología se basa en la simplificación, en particular para los generadores de forma prismática, cada vez más demandados, la ausencia de líquido libre permite la utilización de embalajes de tipo "laminado metal plástico" flexibles y estancos, lo que se acompaña de un aumento de la energía específica másica y volumétrica. La potencia electroquímica obtenida por realización de esta tecnología está, no obstante, limitada a velocidades de descarga <2C (carga-descarga en 30 minutos).

La utilización de los poliéteres como electrolito en generadores se ha descrito por la compañía DKS en la patente US-A-5.356.553, por la compañía Yuasa Inc. En la patente US-A-5.436.090 y por la compañía Hydro-Québec en la patente US-A-6.280.882. Los poliéteres mencionados en estos documentos son estables a un voltaje < 3,9 Voltios y compatibles con las tecnologías con electrolito polimérico tales como las desarrolladas por la compañía Hydro-Québec que utiliza unos cátodos de tipo óxidos de vanadio entre 2,2 y 3,4 Voltios, o recientemente de tipo LiFePO₄, y que trabajan a un voltaje constante de 3,5 Voltios. Sin embargo, este tipo de poliéter es inestable con unos cátodos de tipo 4 o 5 Voltios que utilizan unos cátodos a base de LiMn₂O₄ o LiCoPO₄.

Estas tecnologías permiten tener energía y potencia que va hasta un régimen de 12 C (carga-descarga en 5 minutos). Esta tecnología trabaja a voltajes superiores a 4 Voltios frente a Li+/Li. Para aumentar la seguridad de los generadores que utilizan esta tecnología y para aumentar más la densidad de energía disponible, se necesita utilizar un electrolito polimérico gel estable a voltajes > 4 Voltios.

La patente US 6,190,804 divulga un electrolito sólido para baterías obtenido por disolución de un compuesto macromolecular tetra-funcional y de una sal electrolítica en un disolvente, seguida de una reticulación de la solución por irradiación actínica y/o por calentamiento. El documento FR 2 724 261 divulga una composición de electrolito polimérico para generadores electroquímicos de litio de tipo ACEP (acumulador con electrolito polimérico), que comprende una mezcla de polímero en la que uno de los componentes es un polímero de masa molecular elevada y el otro componente es un polímero de baja masa molecular que resulta en una reticulación más eficaz y más rápida por irradiación.

Por otro lado, se sabe que los polímeros de tipo estrella permiten, incluso en el caso de los poliéteres, disminuir la tendencia a la cristalinidad, significativa de la inestabilidad. Se utilizaron unos polímeros de tipo estrella de 3 ramificaciones derivados del glicerol o del trimetilol-propano para la constitución de electrolito polimérico, reticulable por terminaciones de acrilato o metacrilato. La patente EP0923147 describe un electrolito polimérico para un generador electroquímico que comprende un polímero en estrella de tipo poliéter de cuatro ramificaciones. La patente JPH0864028 describe un electrolito a base de una mezcla de poliéter y de un compuesto inorgánico tal como sílice.

Existía por lo tanto la necesidad de electrolitos y de composiciones electrolíticas desprovistas de algunos de los inconvenientes de los electrolitos de la técnica anterior y que presenten una muy buena estabilidad al ciclado.

65

RESUMEN DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un electrolito polimérico a base de al menos un polímero de cuatro ramificaciones que presenta una estabilidad electroquímica importante. Este electrolito polimérico también denominado HVSP (High Voltage Stable Polymer – Polímero Estable de Alto Voltaje) es ventajosamente utilizable en los sistemas electroquímicos.

10 La presente invención se refiere también a unas composiciones electrolíticas obtenidas por reticulación de los electrolitos poliméricos de la invención.

Otro objeto de la presente invención se refiere a unos procedimientos que permiten la preparación de un polímero seco o plastificante y a su utilización, especialmente en el campo de los supercondensadores híbridos y generadores electroquímicos.

15 Finalmente, la presente invención se refiere a los dispositivos electroquímicos, especialmente a los supercondensadores que comprenden al menos un electrolito y/o al menos una composición electrolítica según la invención.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

20 La Figura 1: ilustra el campo de estabilidad electroquímica de los diferentes ánodos y cátodos, el potencial medio de cada electrodo se representa en función de la estabilidad del polímero (HVSP) de esta invención en comparación con un poliéter clásico (POC).

25 La Figura 2: ilustra un procedimiento electroquímico según la invención para detectar la corriente de oxidación y muestra el límite del voltaje de funcionamiento del polímero.

La Figura 3: ilustra las diferentes aplicaciones del Polímero Estable de Alto Voltaje (“High Voltage Stable Polymer”) (HSVP) como electrolito con diferentes ánodos y cátodos para baterías y para supercondensadores.

30 La Figura 4: ilustra el dispositivo experimental utilizado para realizar la polimerización *in situ* por infrarrojos.

La Figura 5: ilustra los resultados de los ensayos de estabilidad en oxidación de diferentes polímeros sin y con adición de diferentes tipos de TiO₂.

35 La Figura 6: ilustra los resultados de los ensayos de estabilidad del polímero sin y con adición de SiO₂.

La Figura 7: ilustra los resultados de los ensayos de estabilidad sin y con adición de PVDF o con adición de PMMA.

40 La presente invención se refiere también a unos procedimientos que permiten la separación de un polímero seco o plastificante y a su utilización, especialmente en el campo de los supercondensadores híbridos y de los generadores electroquímicos.

DESCRIPCION GENERAL DE LA INVENCION

45 En el ámbito de la presente invención, la expresión dispositivo electroquímico cubre especialmente las baterías, los supercondensadores y los supercondensadores híbridos.

50 Una batería es un dispositivo electroquímico que comprende al menos un ánodo y un cátodo hecho de un material de inserción o de un polímero conductor.

Un supercondensador comprende al menos dos electrodos de doble capa sin inserción y que no utiliza una reacción de inserción.

55 Un supercondensador híbrido comprende al menos un electrodo de inserción y al menos un electrodo de doble capa.

Una batería o un supercondensador está generalmente representado de la siguiente manera:

Ánodo/Electrolito/Cátodo: (I)

60 Un primer objeto de la presente invención está constituido por la familia de los electrolitos poliméricos para un generador electroquímico a base:

65 - de al menos un polímero de cuatro ramificaciones que tiene preferentemente unas terminaciones híbridas, más preferiblemente aún unas terminaciones híbridas de acrilato (preferentemente metacrilato) y de alcoxi (preferentemente alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente aún metoxi o etoxi), o también de vinilo,

ES 2 775 949 T3

siendo una ramificación al menos de dicho polímero de cuatro ramificaciones (y preferentemente al menos dos ramificaciones) susceptible de dar lugar a una reticulación;

- de al menos un componente seleccionado de las familias siguientes:

5 - unos poli(vinilidienfluoruros), también denominados (PVDF), de fórmula química $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$, con n que varía preferentemente entre 1000 y 4000, preferentemente tales que n es cercano a 150, preferiblemente los que tienen un peso molecular comprendido entre 10.000 y 1 millón, más preferiblemente aun los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 100.000 y 250.000;

10 - unos copolímeros poli(vinilidien-fluoro-co-hexafluoropropenos), de fórmula $[(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_x(\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3))_{1-x}]_n$ también denominados (PVDF-HFP), con n que varía de 1000 a 4000, preferentemente n varía de 2000 a 3000, más preferiblemente aún n es cercano a 150 y x varía preferentemente entre 0,12 y 0,5, preferiblemente los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 10000 y 1 millón, más preferiblemente aun los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 100.000 y 250.000;

15 - unos poli(tetrafluoroetilenos), también denominados (PTFE), de fórmula química $(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_n$, con n que varía de 5 a 20000, preferentemente n varía de 50 a 10000, preferiblemente los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 500 y 5 millones, más preferiblemente aun los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 5000 y 1.000.000, preferentemente de aproximadamente 200.000;

20 - unos poli(etilen-co-propilen-co-5-metilen-2-norbornenos) o unos copolímeros etileno propileno-dieno, también denominados EPDM, preferiblemente los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 10.000 y 250.000, preferentemente comprendidos entre 20.000 y 100.000;

25 - unos polioles, preferentemente unos polioles tales como:

30 - el alcohol polivinílico con un peso molecular medio que está preferentemente comprendido entre 50.000 y 1 millón, o una celulosa, preferentemente de un peso molecular medio comprendido entre 5000 y 250.000 del cual una parte de los grupos OH está sustituida por unos grupos OCH_3 , OC_2H_5 , OCH_2OH , $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, $\text{OC}(\text{=O})\text{CH}_3$, o $\text{OC}(\text{=O})\text{C}_2\text{H}_5$, y/o

35 - los productos de condensación del óxido de etileno, preferentemente los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 1000 y 5000, preferentemente puro o en mezcla con óxido de propileno sobre glicerol o trimetilolpropano, y

eventualmente reticulados por un di o tri-isocianato de fórmula $(\text{O}=\text{C}=\text{N})_x\text{-R}$ con $2 < x < 4$ y R que representa un grupo arilo o alquilo que asegura la polifuncionalidad con el grupo $(\text{O}=\text{C}=\text{N})_x\text{-}$

40 - unos poli(metilmacrilatos) también denominados (PMMA), de fórmula $[(\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3))_n]$, con n que varía preferentemente entre 100 y 10.000, más preferiblemente aún n varía de 500 a 5000, preferiblemente los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 10.000 y 1 millón, preferentemente los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 50.000 y 500.000;

45 - unos poli(acrilonitrilos), también denominados (PAN), de fórmula química $[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CN})]_n$ con n que varía de 150 a 18.800, más preferiblemente aún n varía de 300 a 4000, preferiblemente los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 10.000 y 1 millón, más preferiblemente aun los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 20.000 y 200.000;

50 - $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; y

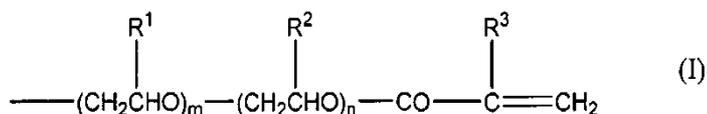
55 - nano TiO_2 recubierto o no de una materia orgánica que es preferentemente compatible (es decir estable y/o que no genera ninguna reacción secundaria parásita), con uno o varios de los polímeros definidos en las columnas 1 y 2 de la patente US-A-6.190.804), seleccionándose la materia inorgánica preferiblemente del grupo constituido por al menos un polioliol y/o por un copolímero polietil-polióxido de etileno y/o de una materia inorgánica que es preferentemente SiO_2 y/o Al_2O_3 .

Preferentemente, el polímero de cuatro ramificaciones es uno de los definidos en las columnas 1 y 2 de la patente americana US-A-6.190.804. Este documento se incorpora a la presente solicitud como referencia.

60 Este polímero es preferiblemente un polímero en estrella de tipo poliéter que posee al menos cuatro ramificaciones que tienen unas terminaciones que contienen las funciones siguientes: acrilato o metacrilato y alcoxi, aliloxi, y/o viniloxi, de las cuales al menos una, y preferentemente al menos dos, de estas funciones se activan para permitir una reticulación. El voltaje de estabilidad de una composición electrolítica según la invención que contiene este polímero es claramente superior a 4 Voltios.

65

Según un modo preferido de realización de la presente invención, el polímero que tiene 4 ramificaciones es un polímero tetrafuncional, preferentemente de alto punto molecular que responde a la fórmula (I):



en la que R¹ y R² representan cada uno un átomo de hidrógeno o un alquilo inferior (preferentemnte de 1 a 7 átomos de carbono); R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; representando m y n cada uno un número entero superior o igual a 0; en cada cadena de alto punto molecular, m+n ≥ 35; y cada uno de los grupos R¹, R², R³ y cada uno de los parámetros m y n pueden ser idénticos o diferentes en las 4 cadenas de alto peso molecular.

Según otro modo preferido de realización de la presente invención el Polímero Estable de Alto Voltaje (High Voltage Stable Polymer) (HVSP) está constituido de un poliéter de tipo estrella de al menos cuatro ramificaciones con una terminación híbrida (acrilato o metacrilato y alcoxi, aliloxi, viniloxi). Su voltaje de estabilidad es claramente superior a 4 Voltios.

Según un modo preferido de realización de la invención, el electrolito polimérico comprende además una sal, preferentemente una sal de litio, tal como LiTFSI, o una mezcla de sales con un plastificante constituido, preferentemente, por un disolvente orgánico.

Según otro modo ventajoso, el electrolito polimérico en ausencia de disolvente o de plastificante está en forma seca (free solvent), obtenida por adición de una sal de litio o de una mezcla de sales en la matriz polimérica (lo que asegura la conductividad iónica). Las sales de litio preferidas son las de tipo: LiN(SO₂CF₃)₂; LiTFSI, LiN(SO₂C₂F₅)₂; BETI, LiC(SO₂CF₃)₃, LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄, LiSO₃CF₃, LiAsF₆.

Según otro modo ventajoso, los electrolitos poliméricos de la invención contienen un plastificante constituido por al menos una mezcla de disolvente orgánico seleccionado preferentemente del grupo constituido por: un carbonato de etileno, un carbonato de propileno, un γ-gamma butirrolactona, un carbonato de dimetilo, un carbonato de dietilo, una tetra etil-sulfonamida, y un carbonato de metil-etilo (EMC).

Un segundo objeto de la presente invención está constituido por las composiciones electrolíticas obtenidas a partir de al menos un electrolito polimérico según el primer objeto de la presente solicitud, preferentemente sometiendo los componentes de dicho electrolito a condiciones que permiten realizar su reticulación.

Según un modo ventajoso de realización, la reticulación se lleva a cabo por UV, por tratamiento térmico y/o por haz de electrones (EB).

Las composiciones electrolíticas obtenidas por reticulación en presencia de al menos una sal de litio son particularmente interesantes.

Las obtenidas por reticulación en ausencia de sales de litio también son interesantes. Estas composiciones electrolíticas pueden prepararse en un reactor, pero también en una batería o en un supercondensador híbrido una vez construido. Basta con introducir un electrolito polimérico de la invención y realizar la reticulación *in situ*.

La reticulación se realiza ventajosamente:

- a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C, preferentemente a una temperatura comprendida entre 60 y 80°C; y/o

- durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 8 horas, preferentemente durante un tiempo comprendido entre 1 hora y 4 horas; y/o

- en presencia de un catalizador de reticulación seleccionado preferentemente del grupo de los peróxidos, de los hidroperóxidos y de los perésteres, preferentemente el catalizador se selecciona del grupo constituido por los peróxidos orgánicos tales como los peroxicarbonatos (Benzoil peróxido o azo compuestos).

Según un modo ventajoso, la composición electrolítica se presenta en forma de un gel, esta forma se obtiene preferentemente por Doctor Blade o por inyección.

Según otro modo ventajoso, la composición electrolítica está en forma sólida, esta forma se obtiene por Doctor Blade o por extrusión.

Un tercer objeto de la presente invención está constituido de un dispositivo electroquímico tal como una batería, un supercondensador o un supercondensador híbrido que comprende:

- al menos un electrolito de la invención y/o al menos una composición electrolítica según la invención;
- un ánodo electroactivo, preferentemente de tipo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, y
- un cátodo de tipo de 3,5 a 5 Voltios tales como los constituidos a partir de LiCoPO_4 y/o de $\text{Li}(\text{Mn}_{0,66}\text{Ni}_{0,34})\text{O}_2$ u otros.

Otro supercondensador ventajoso según la invención comprende:

- al menos un electrolítico polimérico y/o al menos una composición electrolítica según la invención;
- un ánodo electroactivo preferentemente de tipo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; y
- un cátodo electroactivo, preferentemente de tipo carbono de gran superficie.

Preferentemente, el carbono está en forma de partículas que tienen una superficie específica superior o igual a $2 \text{ m}^2/\text{g}$ e inferior o igual a $2500 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente en forma de partículas que tienen una superficie específica superior o igual a $50 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente comprendida entre 50 y $2400 \text{ m}^2/\text{g}$.

- Según una variante ventajosa, el cátodo electroactivo es de tipo polímero conductor y está preferentemente constituido de al menos un polímero conductor de alto voltaje tal como una polianilina y/o tal como un politiofeno y/o tal como un ariltiofeno, preferentemente seleccionado de la familia de los 3-ariltiofenos.

- Preferentemente, el ánodo electroactivo es de tipo GIC (Compuesto de Intercalación del Grafito - Graphite Intercalation Compound), preferentemente compuesto de grafito natural y/o artificial, y/o de carbono de alta cristalinidad, preferentemente el carbono se trata térmicamente antes de utilizarse para constituir el electrodo, a temperaturas $> 2000^\circ\text{C}$ (dos mil grados Celsius).

- Según una variante particularmente ventajosa, en estos dispositivos electroquímicos, el ánodo electroactivo está constituido de una capa de carbono de tipo de baja cristalinidad, preferentemente de tipo carbono tratado a temperaturas inferiores o iguales a 2000°C y/o de un carbono duro (hard carbone).

- Preferiblemente, los dispositivos electroquímicos o supercondensadores según la presente invención poseen un ánodo electroactivo de tipo aleación de litio, tal como AlLi y/o $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}_{22}$ u otros.

- Otros dispositivos electroquímicos o supercondensadores de un interés particular son aquellos en los que el cátodo electroactivo es de tipo de 4 Voltios y está preferiblemente constituido a partir de al menos un óxido seleccionado del grupo constituido por LiCoO_2 , LiMn_2O_4 y/o LiNiO_2 o los compuestos que utilizan las parejas redox de estos elementos, solos o en mezcla.

- A título de ejemplo, un dispositivo supercapacitivo muy eficaz se realiza con un ánodo electroactivo de tipo litio metálico.

- La presente invención tiene por lo tanto como objeto cualquier dispositivo electroquímico que presente una estabilidad al ciclado, determinada según el método definido en la descripción en la página 15, que es superior a 4 Voltios.

DESCRIPCIÓN DE MODOS PREFERIDOS DE LA INVENCION

- Un primer modo preferido de realización de la presente invención se ilustra en la figura 1. El funcionamiento de los ánodos y de los cátodos se representa mediante su voltaje medio respectivo.

Una batería o un supercondensador se representa generalmente de la siguiente manera:

Ánodo/Electrolito/Cátodo: (1)

- El funcionamiento de cuatro tipos de ánodo se representa en la figura 1, a saber unos ánodos:

- litio metálico;
- carbono y grafito;
- aleación a base de litio; y
- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

- El funcionamiento de dos tipos de cátodo se representa en la figura 1, a saber los cátodos:

- 4 Voltios (LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂);

- 5 Voltios (LiCoPO₄, carbono de gran superficie: carbono doble capa).

5 En el ámbito de la presente invención, se denomina carbono de gran superficie (específica) un carbono que tiene una superficie específica superior a 50 m²/gramos. Más particularmente, en el caso de la figura 1, el carbono de gran superficie posee una superficie de 80 m²/gramos.

10 Para asegurarse de poder utilizar los electrolitos de la invención ensayados en todos los tipos de dispositivos electroquímicos mencionados en la figura 1, según la relación (I) anteriormente definida, se necesita que el polímero sea estable en reducción y en oxidación. El único polímero que reúne las propiedades mencionadas anteriormente es el electrolito polimérico, según la invención, también denominado HVSP (nombre químico). Este polímero se basa en poliéter con estructura en estrella de al menos cuatro ramas con una terminación híbrida (acrilato y alcoxi). Su voltaje de estabilidad es claramente superior a 4 Voltios. En contra de lo esperado, se ha constatado que la estructura del polímero no cambia en nada la estabilidad química ni, por lo tanto, la estabilidad electroquímica del polímero. De manera sorprendente e inexplicada, se ha encontrado que los polímeros en estrella de al menos cuatro ramificaciones en los electrolitos y composiciones electrolíticas de la invención poseen un campo de estabilidad claramente superior al de los polímeros lineales o en estrella de tres ramificaciones antes citados (estables a < 3,9 Voltios).

20 La compatibilidad físico-química de HVSP con los grafitos permite formar una película de pasivación estable en la superficie de los grafitos y asegurar una buena ciclabilidad a largo plazo con los cátodos de 4 Voltios y más.

25 El HVSP utilizado en esta invención se fabrica por DKS Japon y lleva la referencia comercial ELEXCEL MP210-1. Este polímero está, a temperatura ambiente, en forma de un líquido viscoso transparente y posee las propiedades físico-químicas siguientes:

- humedad en ppm	20>
- ión metálico alcalino (ppm, como Na ⁺)	10>
- ión cloruro (ppm, como Cl ⁻)	10>
- ácido acrílico (ppm)	10>
- peso molecular	10100
- apariencia*	Líquido transparente viscoso.

* a 25°C, la viscosidad es típicamente de alrededor de 3,5 Pa.s.

30 Este polímero posee cuatro ramificaciones con una terminación híbrida (acrilato y alcoxi). La terminación acrilato sirve para la reticulación del polímero. La reticulación se puede realizar mediante varios métodos, o bien por irradiación UV, por haz de electrones, también denominado (EB) por "électron beam", o bien por vía térmica seleccionando el iniciador adecuado.

35 Parece que la terminación acrilato, metacrilato, aliloxi o viniloxi sirve para asegurar la reticulación del polímero y que la o las terminaciones alcoxi sirven para asegurar la estabilidad del polímero en oxidación.

40 Para detectar el límite del voltaje de funcionamiento del polímero con la corriente de oxidación, se ha realizado un nuevo método electroquímico representado en la figura 2. Según este modo de realización de la presente invención, el cátodo es un compuesto de polímero y de carbono con una gran superficie extendida sobre un colector de corriente de aluminio. Gracias a la superficie desarrollada por el carbono, este material tiene la función de detector y puede detectar cualquier corriente de oxidación con una intensidad tan baja como aproximadamente 2 µA. El electrolito en forma sólida o en forma líquida, empapado en una membrana de tipo poliolefina microporosa, como el Celgard®, es estable a alto voltaje.

El ánodo está compuesto de litio metálico que sirve como electrodo de referencia y como contraelectrodo.

50 El método electroquímico utilizado es la ciclovoltimetría lenta realizada con una velocidad de barrido de 10 mV/h. Este método ilustra la corriente de oxidación en función del voltaje: cada vez que la corriente se acerca a cero, el voltaje de funcionamiento del polímero es estable.

La figura 3 ilustra diferentes configuraciones tecnológicas susceptibles de ser ventajosamente aplicables a los electrolitos a base de polímero HVSP, a saber:

55 - Tecnología (I) - Li₄Ti₅O₁₂/HVSP/carbono: supercondensador híbrido

En esta configuración:

- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ representa el ánodo de inserción, HVSP es el electrolito y el separador, el cátodo se basa en carbono (preferentemente a base de grafito) de gran superficie específica, es decir de una superficie específica superior a $50 \text{ m}^2/\text{gramos}$ y preferentemente comprendida entre 500 y $2500 \text{ m}^2/\text{gramos}$; más preferiblemente aún de aproximadamente $2400 \text{ m}^2/\text{gramos}$ (de aproximadamente $1200 \text{ m}^2/\text{gramos}$ en el caso del grafito, lo que representa el límite teórico de los planos interiores del grafito); el mecanismo unido a este cátodo es el de la doble capa (CDL);

- el electrolito puede presentarse en dos formas:

- seca y que contiene del 40 al 85%, preferentemente aproximadamente un 50% en peso de matriz polimérica, siendo el complemento una sal de litio o de una mezcla de sales para asegurar la conductividad iónica, seleccionándose las sales preferiblemente en el grupo constituido por: $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$: LiTFSI, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$: BETI, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 y LiAsF_6 ;

- gel y que contiene del 5 al 75% en peso de polímero ELEXCEL y del 95 al 25% de plastificante, siendo el plastificante una mezcla de disolvente orgánico tal como: EC (carbonato de etileno), PC (carbonato de propileno), γ -GBL(γ -butirolactona), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), TESA (tetra etil-sulfona amida), etil metil carbonato (EMC), estando la sal o la mezcla a una concentración que varía de 0,75 a 2 moles con respecto al plastificante.

La utilización de la tecnología (I) permite hacer funcionar materiales de electrodos por encima de 4 Voltios. Cabe señalar también que la utilización de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ no necesita ninguna formación previa del sistema electroquímico.

Tecnología (II) – Grafito/HVSP/Carbono: supercondensador híbrido

En esta configuración, el grafito constituye el ánodo de inserción, HVSP es el electrolito y el separador, el cátodo es a base de carbono de gran superficie, el mecanismo unido a este cátodo es de tipo doble capa (CDL).

El electrolito se presenta en dos formas:

- seca y que contiene del 40 al 85%, preferentemente de alrededor del 50% en peso de materia polimérica, el complemento está constituido de una sal de litio o de una mezcla de sales para asegurar la conductividad iónica, las sales se seleccionan preferiblemente del grupo constituido por $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$: LiTFSI, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$: BETI, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 y LiAsF_6 ,

- de gel y que contiene del 5 al 75% en peso de materia polimérica y del 95 al 25% en peso de plastificante líquido, el plastificante es una mezcla de disolvente orgánico tal que: EC (carbonato de etileno), PC (carbonato de propileno), γ -GBL(γ -butirolactona), dimetilcarbonato (DMC), dietilcarbonato (DEC), TESA (tetra etil sulfona amida), carbonato de metiletilo (EMC), estando la sal o la mezcla de sales presente en el disolvente a una concentración que varía de 0,75 a 2 Moles con respecto al plastificante.

La utilización de la tecnología (II) permite alcanzar una estabilidad de los materiales > a 4,5 Voltios. El electrolito polimérico HVSP es estable en reducción y permite formar eventualmente una película de pasivación en la superficie del grafito. Es estable en oxidación y puede asegurar una buena ciclabilidad. Se necesita realizar una “formación electroquímica previa” por una secuencia de ciclado apropiada antes de la utilización del generador electroquímico.

Tecnología (III) - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / HVSP/Cátodo 5 Voltios (LiCoPO_4): Li-ion

El ánodo y el cátodo son unos materiales de inserción, HVSP es el electrolito.

El electrolito se presenta en dos formas:

- seca y que contiene del 40 al 85% en peso, preferentemente que contiene aproximadamente un 50% en peso de matriz polimérica, estando el complemento constituido de una sal de las sales de litio o de una mezcla de sales para asegurar la conductividad iónica, seleccionándose las sales preferiblemente del grupo constituido por: $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$: LiTFSI, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$: BETI, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 y LiAsF_6 ,

- de gel y que contiene del 5% al 75% en peso de gel y de matriz polimérica y del 95 al 25% de plastificante, siendo el plastificante una mezcla de disolvente orgánico tal que: EC (carbonato de etileno), PC (carbonato de propileno), γ -GBL(γ -butirolactona), dimetilcarbonato (DMC), dietilcarbonato (DEC), TESA (tetra etil sulfona amida), carbonato de metiletilo (EMC), la sal o la mezcla de sales está presente a una concentración que varía de 0,75 a 2 Moles con respecto al plastificante.

La utilización de la tecnología (III) permite alcanzar una estabilidad de los materiales > 4,5 Voltios. La utilización de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ no necesita ninguna formación previa de la batería.

Tecnología (IV) - Grafito/ HVSP/ Cátodo 5 Voltios (LiCoPO₄): baterías Li-ion

En esta configuración el ánodo (grafito) y el cátodo son unos materiales de inserción, HVSP constituye el electrolito y el separador. El mecanismo unido a este ánodo es de tipo GIC (Compuesto de Intercalación del Grafito - Graphite Intercalation Compound).

El electrolito puede presentarse en dos formas:

- seca y que contiene del 40 al 85%, preferentemente que contiene aproximadamente un 50% en peso de matriz polimérica, estando el complemento constituido de una sal de litio o de una mezcla de sales para asegurar la conductividad iónica, las sales se seleccionan preferentemente del grupo constituido por: LiN(SO₂CF₃)₂; LiTFSI, LiN(SO₂C₂F₅)₂; BETI, LiC(SO₂CF₃)₃, LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄, LiSO₃CF₃ y LiAsF₆,

- de gel y que contiene del 5 al 75% en peso de gel y de matriz polimérica y del 95 al 25% de plastificante, el plastificante es una mezcla de disolvente orgánico tal que: EC (carbonato de etileno), PC (carbonato de propileno), γ -GBL(γ -butirolactona), dimetilcarbonato (DMC), dietilcarbonato de (DEC), TESA (tetra etil sulfona amida), carbonato de metiletilo (EMC), estando la sal o la mezcla de sales a una concentración que varía de 0,75 a 2 Moles con respecto al plastificante.

La utilización de la tecnología (IV) permite alcanzar una estabilidad de los materiales > 4,5 Voltios. El polímero HVSP es estable en reducción y puede formar una película de pasivación en la superficie del grafito. Es estable en oxidación y puede asegurar una buena ciclabilidad. Se necesita realizar una formación previa al supercondensador.

Los ejemplos siguientes se dan únicamente a título ilustrativo y no se deben interpretar como que constituyen una limitación cualquiera del objeto de la invención.

Ejemplo 1 - ensayo de estabilidad en oxidación del polímero gel**ELEXCEL MP210- 1: Electrolito y aglomerante**

Se mezcla el 80% en peso del polímero en estrella ELEXCEL MP210-1 de cuatro ramificaciones con un 20% en peso de un PVDF (KUREHA, Japan, KF 1.300) de un peso molecular medio de 500.000 g/mol, para formar la matriz polimérica.

Después, se mezcla un 78% en peso de esta matriz polimérica con un 22% en peso de carbono de Shawinigan de un tamaño de partículas comprendido entre 100 nm y 250 nm.

Esta mezcla se extiende sobre un colector de aluminio, después se calienta durante 12 horas bajo barrido de nitrógeno. Después, se completa el secado durante 2 horas al vacío. El electrodo así obtenido se monta frente a un electrodo de litio-metal separado por un Celgard (de referencia 2.300) empapado en un electrolito EC+DMC-1M LiClO₄.

Se realiza el ensayo electroquímico en una ciclovoltametría lenta (10 mV/h) entre 3 y 4,5 Voltios. En este campo de voltaje de 3 y 5 voltios se ha obtenido una estabilidad en oxidación en comparación con un poliéter estándar de tres ramificaciones cuya corriente de oxidación aumenta de una manera significativa alrededor de 3,9 Voltios.

Ejemplo 2 - ensayo de estabilidad en oxidación del polímero gel ELEXCEL**MP210- 1: Electrolito**

Se mezcla un compuesto de carbono de Shawinigan (20% en peso) con un aglomerante de tipo PVDF (80% en peso). Se prepara un electrodo según un método manual. Este electrodo se utiliza como electrodo de trabajo. El litio metálico se utiliza al mismo tiempo como contraelectrodo y como referencia en la célula electroquímica.

El electrolito polimérico se prepara por mezcla del polímero ERM-1 ELEXCEL (4 ramificaciones) de DKS lote 8K1201 con 1.5M LiBF₄ en EC/GBL (1:3) de Tomiyama, y por adición de un termoiniciador Perkadox 16 de Akzo Nobel, en las proporciones: 0,102 gramos de Perkadox-16 (1000 ppm) en 100 gramos de la solución ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄), sabiendo que la relación másica ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄) es de (90:10).

La Figura 4 muestra el dispositivo experimental utilizado para realizar la polimerización *in-situ* por infrarrojos, a una temperatura de 80°C. Después de 1 hora de tratamiento, el gel está completamente formado y es de color transparente. Los tres electrodos se conectan a un ciclador de tipo MacPile®. El ensayo de estabilidad electroquímica se realiza como en el ejemplo 1. La Figura 5 muestra el muro de oxidación del polímero gel: el voltaje del muro de estabilidad medido a un valor de corriente de 100 μ A es de 4.7 Voltios.

Ejemplo 3 - ensayo de estabilidad en oxidación del polímero gel ELEXCEL**MP2101 1/TiO₂ (XP-416): Electrolito**

5 Se mezcla el mismo compuesto que en el ejemplo 2 de carbono de Shawinigan con un aglomerante de tipo PVDF. Se prepara un electrodo a partir de este compuesto mediante un método manual. Este electrodo se utiliza como electrodo de trabajo en un dispositivo electroquímico del tipo de tres electrodos. El litio metálico se utiliza al mismo tiempo como contraelectrodo y como referencia. El electrolito polimérico se prepara por mezcla del polímero ERM-1 ELEXCEL (4 ramificaciones) de DKS lote 8K1201 con 1,5 Moles de LiBF₄ en EC/GBL (1:3) de Tomiyama, y por adición du
10 Terminiciador Perkadox 16 de Akzo Nobel en las proporciones: 0,101 gramos de Perkadox 16 (1000ppm), 100 gramos de la solución ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄), más 0,506 gramos de TiO₂ nano (XP-416 de la compañía Kronos). Sabiendo que la relación másica ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄) es de (90:10).

15 La Figura 4 muestra el dispositivo experimental utilizado para la polimerización *in-situ* por infrarrojos, a una temperatura de 80°Celsius y después de 1 hora, el gel está completamente formado y es de color blanquecino. Los tres electrodos se conectan a un ciclador de tipo MacPile®. El ensayo de estabilidad electroquímica se realiza como en el ejemplo 1. La Figura 5 muestra el muro de oxidación del polímero gel: el voltaje del muro de estabilidad medido a 100 µA es de 4,8 Voltios.

Ejemplo 4 - ensayo de estabilidad en oxidación del polímero gel ELEXCEL**MP210-1/TiO₂ (XP-413): Electrolito**

25 Se mezcla el mismo compuesto que en el ejemplo 2 de carbono de Shawinigan con un aglomerante de tipo PVDF. Se prepara un electrodo a partir de este compuesto por recubrimiento de la pata sobre un soporte de aluminio. Este electrodo se utiliza como electrodo de trabajo en un sistema electroquímico de tipo de 3 electrodos. El litio metálico se utiliza al mismo tiempo como contraelectrodo y como electrodo de referencia. El electrolito polimérico se prepara por mezcla ERM-1 ELEXCEL (4 ramificaciones) de DKS lote 8K1201 con 1,5 Moles LiBF₄ en EC/GBL (1:3) de Tomiyama, y por adición del Terminiciador Perkadox 16 de Akzo Nobel, en las proporciones de 0,050 gramos de Perkadox 16
30 (500 ppm), de 100 gramos de la solución ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄), de 0,105 gramos de TiO₂ nano rutilo con un tratamiento de superficie inorgánico (Al₂O₃ y ZrO₂) y un segundo tratamiento de superficie orgánico a base de polioliol (XP-413 de la compañía Kronos). Sabiendo que la relación másica ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄) es de (90:10). La Figura 4 muestra el dispositivo utilizado para el ensayo de polimerización *in-situ* por infrarrojos a una temperatura de 80°C y después de 1 hora, el gel está completamente formado y es de color blanquecino. Los tres electrodos se conectan a
35 un ciclador de tipo MacPile®. El ensayo de estabilidad electroquímica se realiza como en el ejemplo 1. La Figura 5 muestra el muro de oxidación del polímero gel. El voltaje del muro de estabilidad medido para una corriente de 100 µA es de 4,57 Voltios.

Ejemplo 5 - ensayo de estabilidad en oxidación del polímero gel ELEXCEL**MP210-1/TiO₂ (XP-415): Electrolito**

45 Se mezcla un compuesto de carbono de Shawinigan (el mismo que en el ejemplo 2) con un aglomerante de tipo PVDF. Este electrodo se utiliza como electrodo de trabajo. El litio metálico se utiliza al mismo tiempo como contraelectrodo y como electrodo de referencia. El electrolito polimérico se prepara por mezcla del polímero ERM-1 ELEXCEL (4 ramificaciones) de DKS lote 8K1201 con 1,5 Moles de LiBF₄ en EC/GBL (1:3) de Tomiyama, y por adición del Terminiciador Perkadox 16 de Akzo Nobel en las proporciones de 0,050 gramos de Perkadox 16 (500 ppm), de 100
50 gramos de la solución ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄), más 0,105 gramos de TiO₂ nano rutilo con un tratamiento de superficie inorgánico (Al₂O₃, SiO₂ y ZrO₂) y un segundo tratamiento de superficie orgánico a base de polioliol. (XP-415 de la compañía Kronos).

Sabiendo que la relación másica ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄) es de (90:10). La Figura 4 muestra el dispositivo utilizado para realizar la polimerización *in-situ* por infrarrojos. A una temperatura de 80°C y después de 1 hora, el gel está completamente formado y es de color blanquecino. Los tres electrodos se conectan al ciclador de tipo MacPile®. El
55 ensayo de estabilidad electroquímica se realiza como en el ejemplo 1. La Figura 5 muestra el muro de oxidación del polímero gel. El voltaje del muro de estabilidad medido a un valor de corriente de 100 µA es de 4,65 Voltios.

Ejemplo 6 - ensayo de estabilidad en oxidación del polímero gel ELEXCEL**MP210-1/TiO₂ (XP-414): Electrolito**

60 Se mezcla el mismo compuesto que en el ejemplo 2 de carbono de Shawinigan con un aglomerante de tipo PVDF. Este electrodo se utiliza como electrodo de trabajo en un sistema de tipo de 3 electrodos. El litio metálico se utiliza al mismo tiempo como contraelectrodo y como electrodo de referencia. El electrolito polimérico se prepara por mezcla
65 del polímero ERM-1 ELEXCEL (4 ramificaciones) de DKS lote 8K1201 con 1,5 Moles de LiBF₄ en EC/GBL (1:3) de Tomiyama, y por adición del Terminiciador Perkadox 16 de Akzo Nobel, en las proporciones de 0,050 gramos de

Perkadox 16 (500ppm), de 100 gramos de la solución ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄), más 0,108 gramos de TiO₂ nano rutilo con un tratamiento de superficie inorgánico (Al₂O₃) y un segundo tratamiento de superficie orgánico a base de polioli (XP-414 de la compañía Kronos). Sabiendo que la relación másica ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄) es de (90:10). La Figura 4 muestra el dispositivo utilizado para realizar los ensayos de polimerización *in-situ* por infrarrojos. A 80°C y después de 1 hora, el gel está completamente formado y es de color blanquecino. Los tres electrodos se conectan a un ciclador de tipo MacPile®. El ensayo de estabilidad electroquímica se realiza como en el ejemplo 1. La Figura 5 muestra el muro de oxidación del polímero gel. El voltaje del muro de estabilidad, medido a 100 µA, es de 4,608 Voltios.

Ejemplo 7: ensayo de estabilidad en oxidación del polímero gel ELEXCEL

MP210-1/SiO₂: Electrolito

Se mezcla el mismo compuesto que en el ejemplo 2 de carbono de Shawinigan con un aglomerante de tipo PVDF. Este electrodo se utiliza como electrodo de trabajo en un sistema electroquímico de tipo 3 electrodos. El litio metálico se utiliza al mismo tiempo como contraelectrodo y como electrodo de referencia. El electrolito polimérico se prepara por mezcla de ERM-1 ELEXCEL (4 ramificaciones) de DKS lote 8K1201 con 1,5 Moles de LiBF₄ en EC/GBL (1:3) de Tomiyama, y por adición del Terminoiciador Perkadox 16 de Akzo Nobel, en las proporciones de 0,050 gramos de Perkadox 16 (500 ppm), de 100 gramos de la solución ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄), más 0,103 gramos de nano SiO₂ (Aerosil de Degussa, Amorphous Fumed Silica). Sabiendo que la relación másica ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄) es de (90:10). La Figura 4 muestra el dispositivo utilizado para los ensayos de polimerización *in-situ* por infrarrojos. A una temperatura de 80°C y después de 1 hora, el gel está completamente formado y es de color blanquecino. Los tres electrodos se conectan a un ciclador de tipo MacPile®. El ensayo de estabilidad electroquímica se realiza como en el ejemplo 4. La Figura 6 muestra el muro de oxidación del polímero gel. El voltaje del muro de estabilidad, medido a un valor de corriente de 100 µA, es de 4,757 Voltios.

Ejemplo 8 - ensayo de estabilidad en oxidación del polímero gel ELEXCEL

MP210-1/PVDF: Electrolito

Se mezcla el mismo compuesto que en el ejemplo 8 de carbono de Shawinigan con un aglomerante de tipo PVDF. Este electrodo se utiliza como electrodo de trabajo en un sistema de 3 electrodos. El litio metálico se utiliza al mismo tiempo como contraelectrodo y como electrodo de referencia. El electrolito polimérico se prepara por mezcla de ERM-1 ELEXCEL (4 ramificaciones) de DKS lote 8K1201 con 1,5 Moles de LiBF₄ en EC/GBL (1:3) de Tomiyama, y por adición del Terminoiciador Perkadox 16 de Akzo Nobel, en las proporciones de 0,050 gramos de Perkadox 16 (500 ppm), 100 gramos de la solución ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄), más 0,11 gramos de PVDF (Kruha, Japon). Sabiendo que la relación másica ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄) es de (90:10). La Figura 4 muestra el dispositivo utilizado para realizar los ensayos de polimerización *in-situ* por infrarrojos. A una temperatura de 80°C y después de 1 hora, el gel está completamente formado, y es de color blanquecino. Los tres electrodos se conectan a un ciclador de tipo MacPile®. El ensayo de estabilidad electroquímica se realiza como en el ejemplo 1. La Figura 7 muestra el muro de oxidación del polímero gel. El voltaje del muro de estabilidad, medido a 100 µA, es de 4,607 Voltios.

Ejemplo 9 - ensayo de estabilidad en oxidación del polímero gel ELEXCEL

MP210-1/PMMA: Electrolito

Se mezcla el mismo compuesto que en el ejemplo 2 de carbono de Shawinigan con un aglomerante de tipo PVDF. Este electrodo se utiliza como electrodo de trabajo en un sistema electroquímico de tipo de 3 electrodos. El litio metálico se utiliza al mismo tiempo como contraelectrodo y como electrodo de referencia. El electrolito polimérico se prepara por mezcla del polímero ERM-1 ELEXCEL (4 ramificaciones) de DKS lote 8K1201 con 1,5 Moles de LiBF₄ en EC/GBL (1:3) de Tomiyama, y por adición del Terminoiciador Perkadox 16 de Akzo Nobel, en las proporciones de 0,050 gramos de Perkadox 16 (500 ppm), de 100 gramos de la solución ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄), más 0,11 gramos de PMMA (Aldrich). Sabiendo que la relación másica ERM1/(EC:GBL+ LiBF₄) es de (90:10). El esquema 1 muestra el montaje de la polimerización *in-situ* por infrarrojos. A 80°C y después de 1 hora, el gel está completamente formado y es de color blanquecino. Los tres electrodos se conectan a un ciclador MacPile®. El ensayo de estabilidad electroquímica se realiza como en el ejemplo 1. La Figura 7 muestra el muro de oxidación del polímero gel. El voltaje del muro de estabilidad medido a 100 µAmpere es de 4,742 Voltios.

Ejemplo 10 – Preparación de un supercondensador híbrido

El ánodo se fabrica a partir de partículas de grafito esférico de un tamaño (después del recubrimiento) de 20 µm, recubiertas con un 1% de grafito prismático, la mezcla se realiza por mecano-fusión o por hibridación, se mezclan un 90% de grafito con un 5% de CAUCHO ESTIRENO BUTADIENO (STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR) Zeon) más un 5% de un espesante de tipo WSC (DKS, Japon) disuelto en agua. Se selecciona una concentración óptima para el esparcimiento sobre el cobre por Doctor Blade.

El cátodo se fabrica a partir de un carbono de gran superficie específica (2000 m²/g) de tipo PICTACTIF SuperCap BP10, de la compañía PICA Francia). Se mezcla un 20% de este carbono con un 60% de CAUCHO ESTIRENO BUTADIENO (STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR) Zeon) más un 20% de espesante de tipo WSC (DKS, Japón) disueltos en agua. Se selecciona una concentración óptima para el esparcimiento sobre el aluminio por Doctor Blade.

El electrolito polimérico está formado de una mezcla disolvente/polímero con una relación másica de 90/10 como se describe en el ejemplo 2.

El generador electroquímico (supercondensador híbrido) se fabrica según el principio Ánodo/Electrolito polimérico/Cátodo.

La evaluación de los rendimientos electroquímicos del supercondensador así obtenido se realiza entre 2,5 y 4,5 Voltios. El potencial medio es de 3,6 Voltios y su capacidad media es de 0,25 mAh.

15 **Ejemplo 11 - preparación de un supercondensador híbrido**

El ánodo se forma a partir de nanopartículas de Li₄Ti₅O₁₂ recubiertas con un 6% de negro de carbono Ketjen, la mezcla se realiza por Mecano-fusión o por hibridación, se mezcla un 90% de Li₄Ti₅O₁₂-carbono con un 5% de CAUCHO ESTIRENO BUTADIENO (STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR) Zeon) adicionado de un 5% de espesante de tipo WSC (DKS, Japón) disuelto en agua. Se selecciona una concentración óptima para el esparcimiento sobre aluminio mediante la técnica del Doctor Blade.

El cátodo se fabrica a partir de partículas de carbono de gran superficie (2000 m²/g), de tipo PICTACTIF SuperCap BP10, de la compañía PICA Francia). Se mezcla un 20% de este carbono con un 60% de CAUCHO ESTIRENO BUTADIENO (STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR) Zeon) adicionado de un 20% de espesante de tipo WSC (DKS, Japón) disuelto en agua. Se selecciona una concentración óptima para el esparcimiento sobre el aluminio por Doctor Blade.

El electrolito se forma de la mezcla disolvente/polímero 90/10 másico tal como se describe en el ejemplo 2. El generador electroquímico (supercondensador híbrido) se fabrica según el principio Ánodo/electrolito polimérico/cátodo.

La evaluación de las propiedades electroquímicas se realiza en unos límites de voltaje comprendidos entre 1,5 y 2,5 Voltios. El potencial medio de la descarga del supercondensador híbrido es de 2,25 Voltios, obtenido bajo un régimen de 10 Coulombs (6 min) es del 90% de la capacidad y se muestra, además, una muy buena ciclabilidad.

35 **Ejemplo 12 -Preparación de una batería Li-ion**

El ánodo se fabrica a partir de nano partículas de Li₄Ti₅O₁₂ recubiertas con un 6% de negro de carbono Ketjen, la mezcla se realiza por Mecano-fusión o por hibridación, se mezcla un 90% de Li₄Ti₅O₁₂-carbono con un 5% de CAUCHO ESTIRENO BUTADIENO (STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR) Zeon) más un 5% de espesante de tipo WSC (DKS, Japón) disuelto en agua. Se selecciona una concentración óptima para el esparcimiento sobre aluminio por Doctor Blade.

La fabricación del cátodo está formada de LiCoPO₄, recubierto con un 6% de negro de carbono Ketjen, la mezcla se realiza por Mecano-fusión o por hibridación, se mezcla un 90% de Li₄Ti₅O₁₂-carbono con un 5% de CAUCHO ESTIRENO BUTADIENO (STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR) Zeon) más un 5% de espesante de tipo WSC (DKS, Japón) disuelto en agua. Se elige una concentración óptima para el esparcimiento sobre aluminio por Doctor Blade.

El electrolito está formado de una mezcla disolvente/polímero 90/10 másico tal como se describe en el ejemplo 2. La batería Li-ion se fabrica como según el principio Ánodo/Electrolito polimérico/Cátodo. Después, se realiza la evaluación de los rendimientos electroquímicos entre 1,5 y 3,3 Voltios. El potencial medio es de 3,25 Voltios y su capacidad media es de 120 mAh/g.

55 **Ejemplo 13 – estabilidad de la interfaz Li-metal con un polímero gel**

La estabilidad mecánica del litio metal en el polímero gel se ha demostrado utilizando una célula electroquímica; litio metal//Electrolito gel//LiFePO₄, el gel de polímero es el mismo que el utilizado en el ejemplo nº 1. El ciclado se realiza a un régimen en C/1 en carga-descarga. No se ha formado ninguna dendrita y la interfaz del litio/polímero gel sigue siendo estable después de más de 100 ciclos.

En resumen, los electrolitos según la invención presentan en particular las propiedades de ser fácilmente transformables en gel o en sólido, fáciles de manipular, de no necesitar ninguna precaución particular de seguridad, ser estables electroquímicamente, incluso a alto voltaje y de presentar una coloración transparente. En su forma sólida, estas composiciones electrolíticas pueden utilizarse en la construcción, especialmente de baterías sólidas tales como

las descritas en la patente US-A-6.190.804 y en particular tales como se describen en la columna 2 de este documento en relación con la figura 1 del mismo documento.

5 Las composiciones electroquímicas de la invención presentan especialmente las propiedades de estar disponibles en diversas formas físicas, especialmente en forma de un gel o de un sólido, de ser estables electroquímicamente, transparentes, de presentar buenas propiedades mecánicas, especialmente en su forma sólida.

10 Los dispositivos electroquímicos de la invención presentan a su vez, especialmente, las ventajas de ser muy eficaces, especialmente muy estables al ciclado, fáciles de utilizar y no peligrosos.

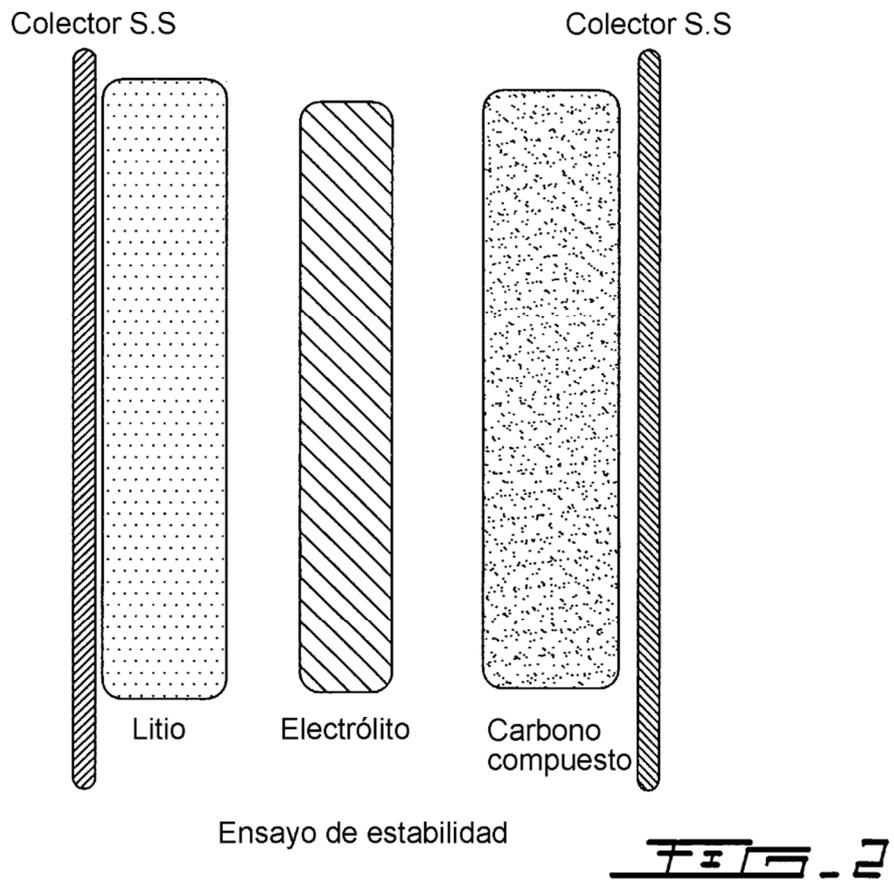
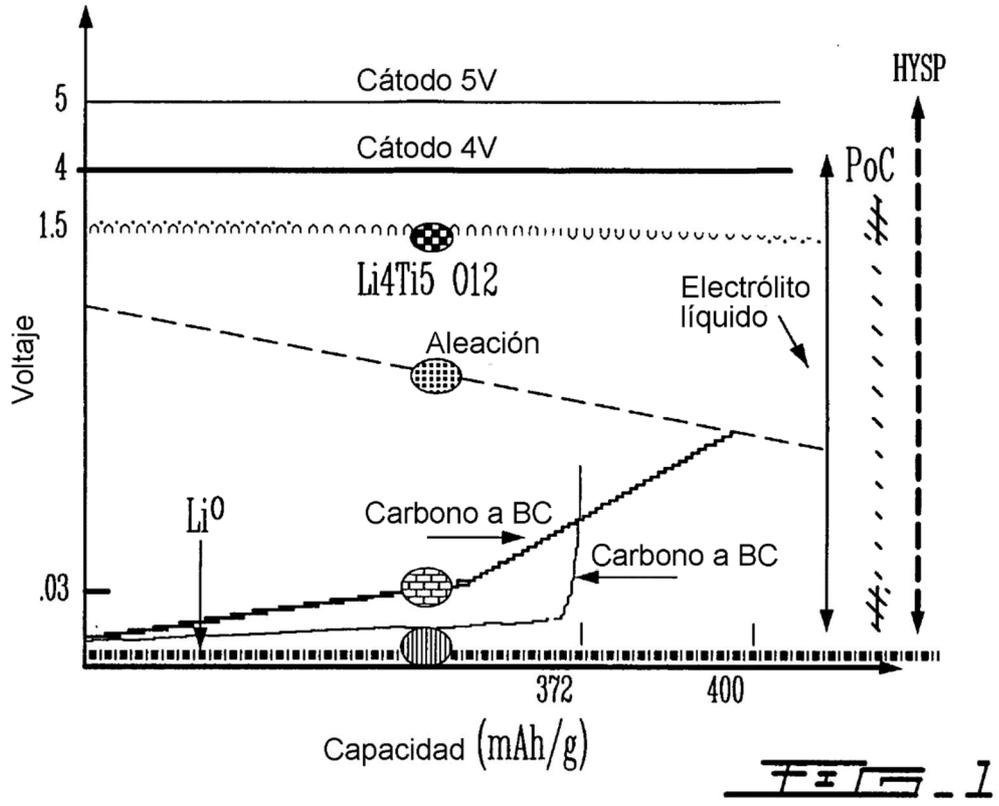
15 Por primera vez, están disponibles unos sistemas electroquímicos altamente eficaces y que presentan una estabilidad al ciclado superior a 4 voltios.

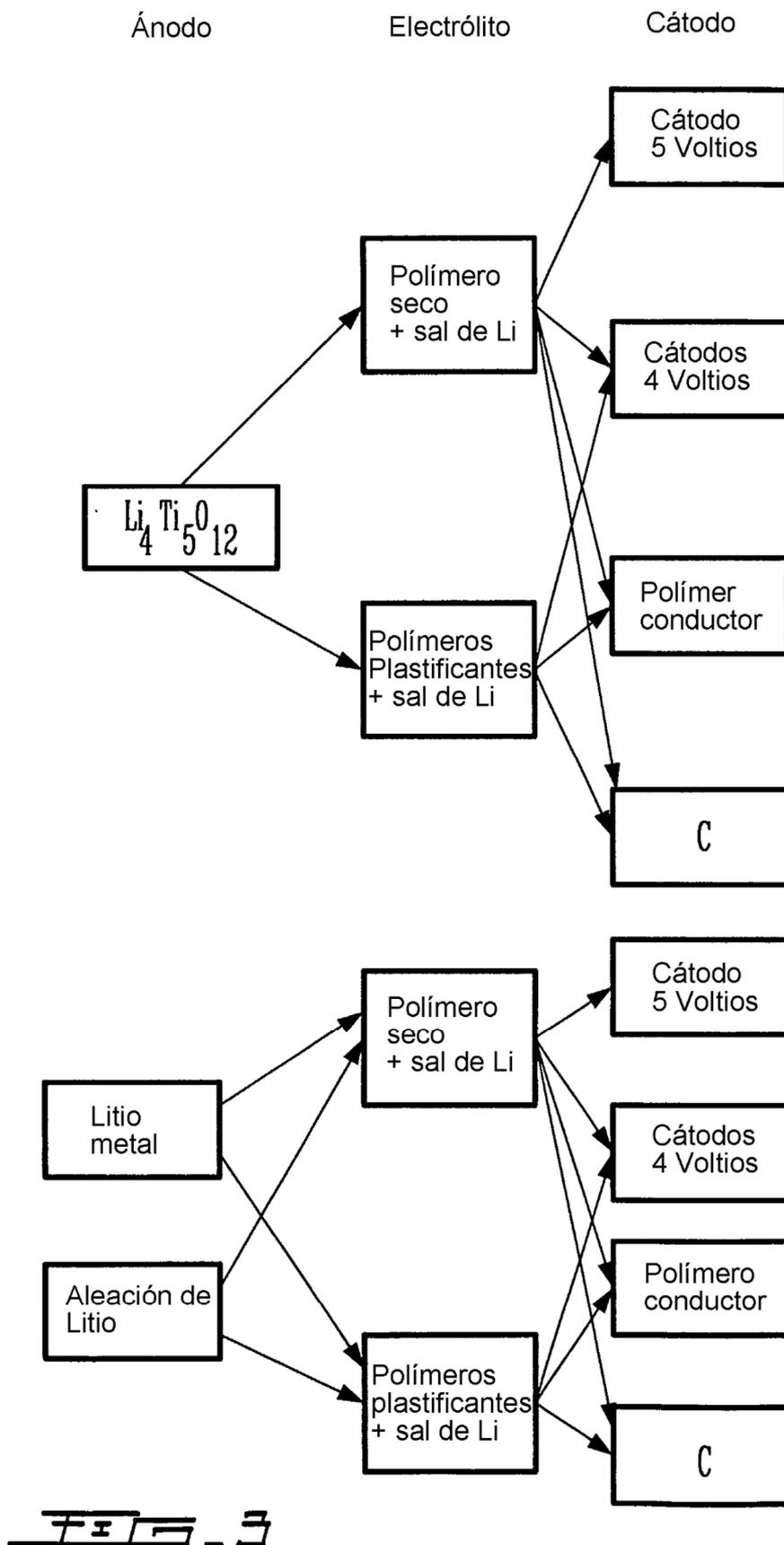
20 A pesar de que la presente invención haya sido descrita con la ayuda de realizaciones específicas, se entiende que pueden agregarse varias variaciones y modificaciones a dichas realizaciones, y la presente invención tiene como objetivo cubrir tales modificaciones, usos o adaptaciones de la presente invención siguiendo, en general, los principios de la invención e incluyendo cualquier variación de la presente descripción que se hará conocida o convencional en el campo de actividad en el que se encuentra la presente invención, y que puede aplicarse a los elementos esenciales mencionados anteriormente, de acuerdo con el alcance de las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Electrolito polimérico para un generador electroquímico que presenta una estabilidad al ciclado superior a 4 Voltios, determinándose la estabilidad al ciclado por ciclovoltametría lenta realizada con una velocidad de barrido de 10 mV/h, siendo el polímero electrolito a base:
- de al menos un polímero en estrella de tipo poliéter de cuatro ramificaciones, que tiene unas terminaciones híbridas que contienen las funciones siguientes: acrilato o metacrilato y alcoxi, aliloxi y/o viniloxi, siendo una ramificación al menos de dicho polímero de cuatro ramificaciones susceptible de dar lugar a una reticulación;
 - 10 - de al menos un componente seleccionado entre las familias siguientes:
 - SiO₂, Al₂O₃; y
 - 15 - nano TiO₂ recubierto o no de una materia orgánica seleccionada del grupo constituido por al menos un poliol y/o por un copolímero polietilo-polióxido de etileno y/o de una materia inorgánica seleccionada entre SiO₂, Al₂O₃ y sus mezclas.
- 20 2. Electrolito polimérico según la reivindicación 1, que comprende además una sal o una mezcla de sales con un plastificante.
3. Electrolito polimérico según la reivindicación 1, en forma seca, obtenido por adición de una sal de litio o de una mezcla de sales en la matriz del polímero a fin de asegurar la conductividad iónica.
- 25 4. Electrolito polimérico según la reivindicación 3, en el que las sales de litio son de tipo: LiN(SO₂CF₃)₂:LiTFSI, LiN(SO₂C₂F₅)₂:BETI, LiC(SO₂CF₃)₃, LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄, LiSO₃CF₃, LiAsF₆.
- 30 5. Electrolito polimérico según la reivindicación 2, en el que el plastificante está constituido por al menos una mezcla de un disolvente orgánico seleccionado del grupo constituido por: un carbonato de etileno, un carbonato de propileno, una γ -gamma butirrolactona, un carbonato de dimetilo, un carbonato de dietilo, una tetra etil-sulfona amida, y un carbonato de metil-etilo (EMC).
- 35 6. Composición electrolítica obtenida a partir de al menos un electrolito polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, sometiendo los componentes de dicho electrolito a condiciones que permitan realizar la reticulación del polímero, siendo dichas condiciones una irradiación UV, una irradiación por haz de electrones (EB) y/o un tratamiento térmico.
- 40 7. Composición electrolítica según la reivindicación 6, en la que la reticulación se lleva a cabo en presencia de al menos una sal de litio.
8. Composición electrolítica según la reivindicación 6, en la que la reticulación se lleva a cabo en ausencia de sales de litio.
- 45 9. Composición electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, obtenida por reticulación realizada a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C, preferentemente a una temperatura comprendida entre 60 y 80°C.
- 50 10. Composición electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, obtenida por reticulación durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 8 horas, preferentemente durante un tiempo comprendido entre 1 hora y 4 horas.
- 55 11. Composición electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, obtenida por reticulación en presencia de un catalizador seleccionado del grupo constituido por los peróxidos orgánicos, los hidroperóxidos y los perésteres.
- 60 12. Composición electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en la que la reticulación se realiza por vía térmica *in situ* en una batería o en un supercondensador híbrido una vez construido y que contiene dicha composición electrolítica.
13. Composición electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, en forma de un polímero gel.
- 65 14. Composición electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, en forma sólida.
15. Dispositivo electroquímico que comprende:
- al menos un electrolito tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y/o al menos una composición electrolítica tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14;

- un ánodo electroactivo; y
 - un cátodo que tiene un potencial de 3,5 a 5 Voltios, constituido a partir de LiCoPO_4 y/o de $\text{Li}(\text{Mn}_{0,66}\text{Ni}_{0,34})\text{O}_2$.
- 5
16. Supercondensador que comprende:
- al menos un electrolito polimérico tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y/o al menos una composición electrolítica tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14;
- 10
- un ánodo electroactivo; y
 - un cátodo electroactivo.
- 15
17. Supercondensador según la reivindicación 16, en el que el carbono está en forma de partículas que tienen una superficie específica superior o igual a $2 \text{ m}^2/\text{g}$ e inferior o igual a $2.500 \text{ m}^2/\text{g}$.
18. Supercondensador según la reivindicación 16 o 17, en el que el cátodo electroactivo comprende un polímero conductor.
- 20
19. Supercondensador según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en el que el ánodo electroactivo es un ánodo GIC (Compuesto de Intercalación del Grafito – Graphite Intercalation Compound).
- 25
20. Supercondensador según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que el ánodo electroactivo está constituido de una capa de carbono de baja cristalinidad y/o de un carbono duro.
21. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 15 o supercondensador según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, en el que el ánodo electroactivo comprende una aleación de litio.
- 30
22. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 15 o supercondensador según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 21, en el que el cátodo electroactivo tiene un potencial de 4 Voltios.
- 35
23. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 15 o supercondensador según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, en el que el ánodo electroactivo es un ánodo GIC (Compuesto de Intercalación del Grafito – Graphite Intercalation Compound), constituido de grafito natural y/o artificial, y/o de carbono de alta cristalinidad.
24. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 15 o supercondensador según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, en el que el ánodo electroactivo está constituido de un carbono de baja cristalinidad.
- 40
25. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 15, en el que el ánodo electroactivo comprende litio metálico.





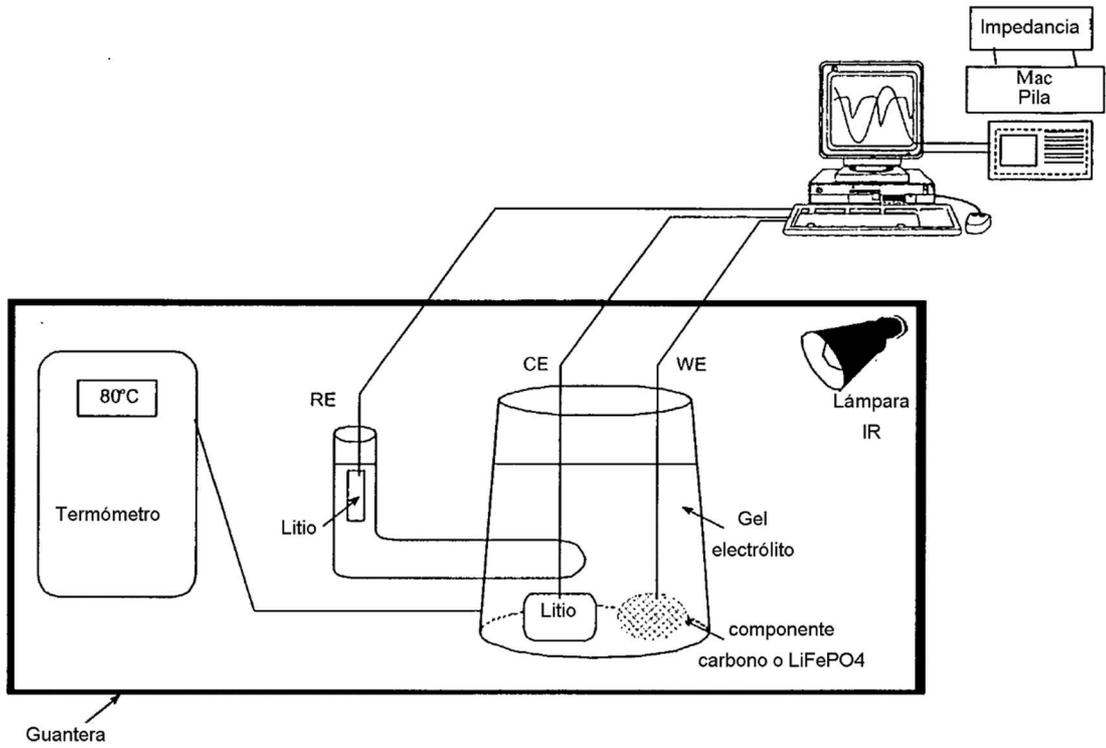
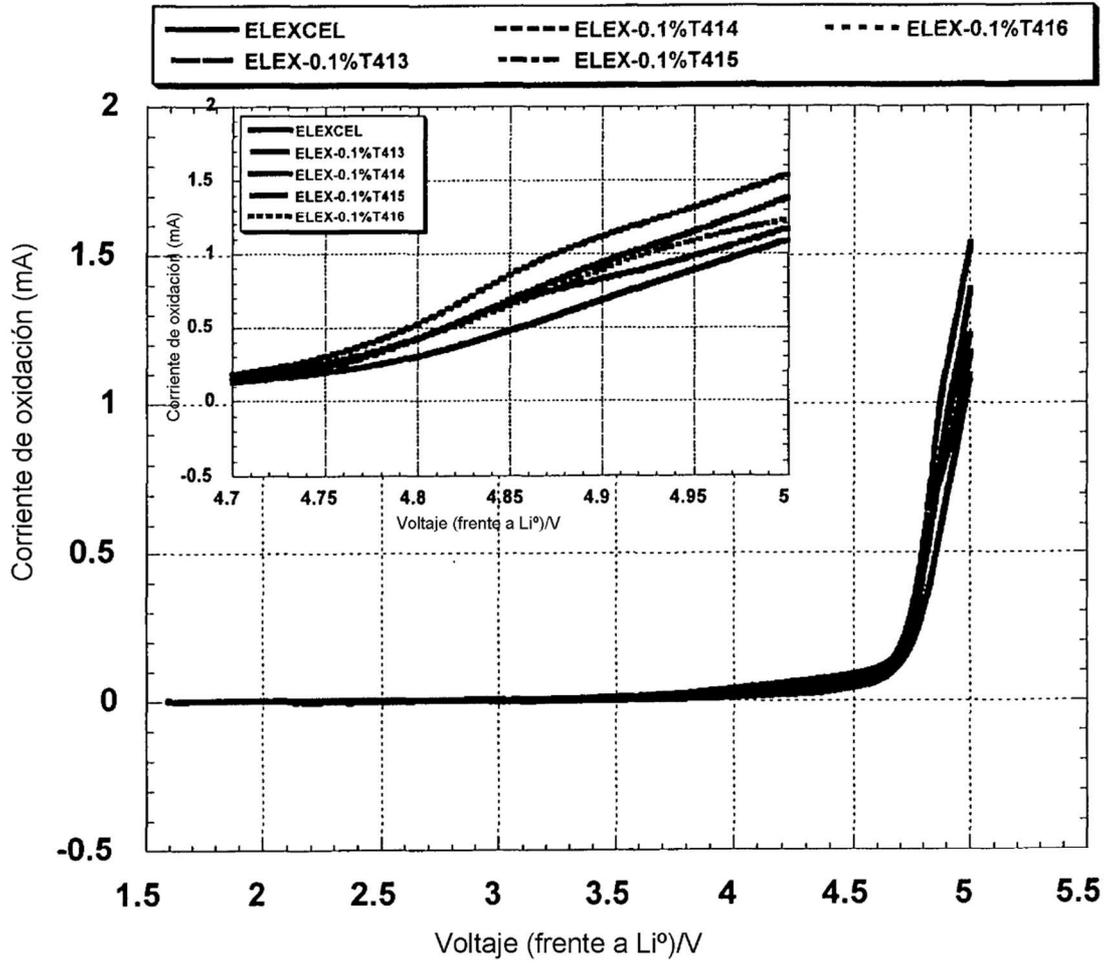


FIG. 4



FIS-5

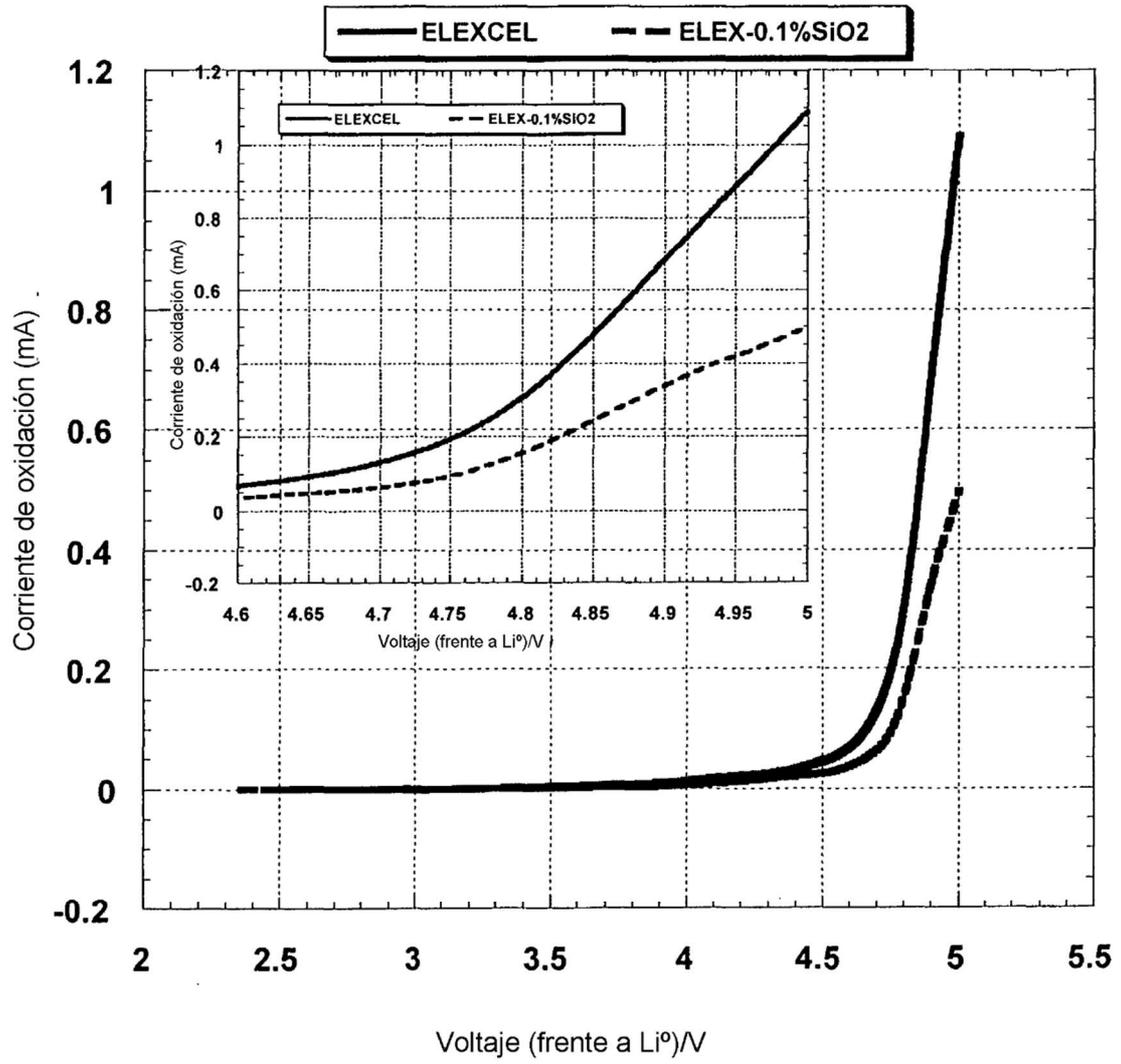


FIG. 6

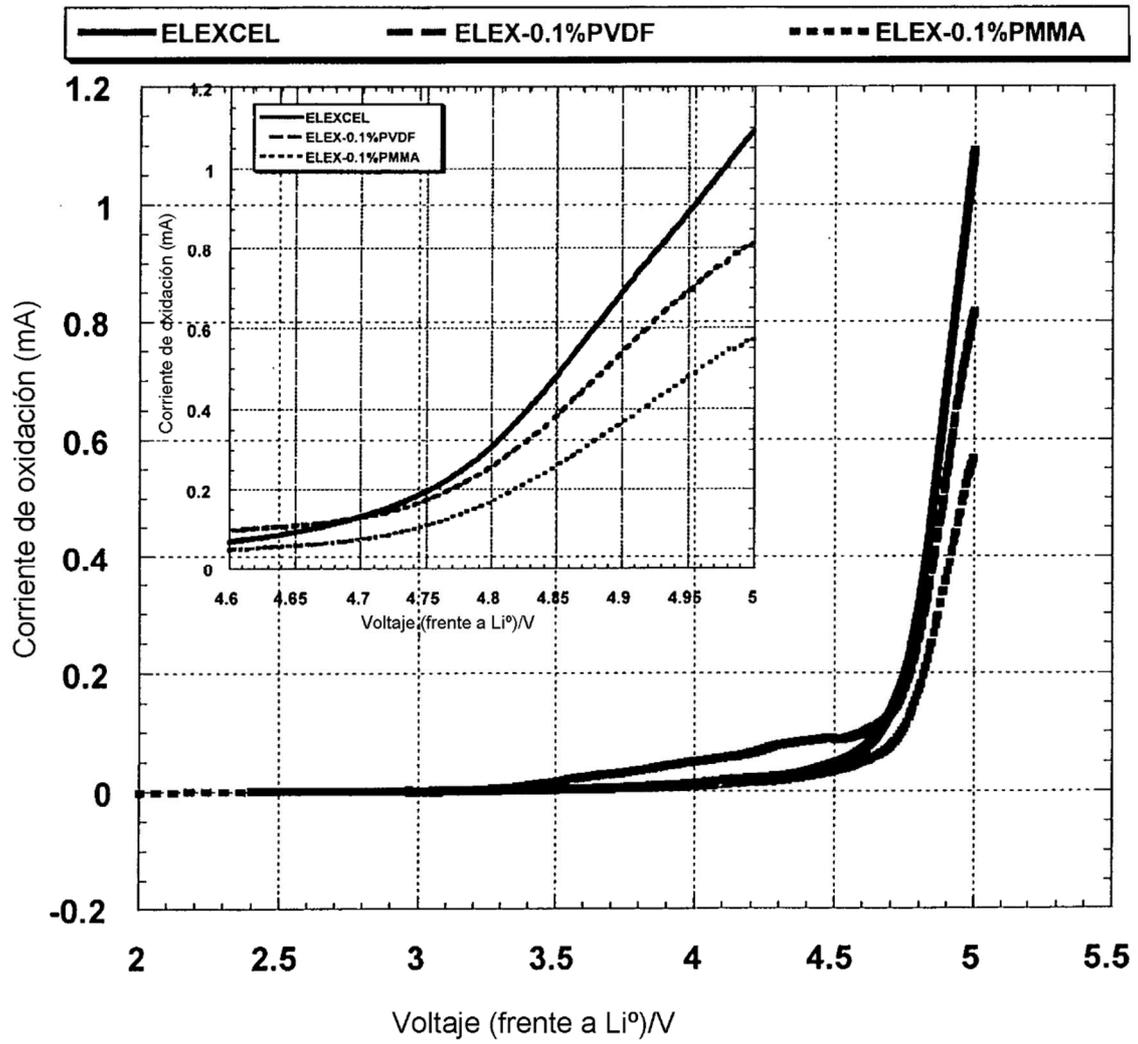


FIG. 7