

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 934 870**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2020** **E 20382169 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2022** **EP 3879615**

54 Título: **Poliéster de PVA como electrolitos poliméricos altamente conductores y estables para baterías secundarias de litio/sodio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2023

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN CENTRO DE INVESTIGACIÓN
COOPERATIVA DE ENERGÍAS ALTERNATIVAS,
CIC ENERGIGUNE FUNDAZIOA (100.0%)
Parque Tecnológico de Álava, Albert Einstein 48
Edificio CIC
01510 Vitoria-Gasteiz (Araba/Álava), ES**

72 Inventor/es:

**ARMAND, MICHEL y
DEVARAJ, SHANMUKARAJ**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 934 870 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

Poliéster de PVA como electrolitos poliméricos altamente conductores y estables para baterías secundarias de litio/sodio

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo del almacenamiento de energía electroquímica en general y más específicamente a electrolitos para baterías secundarias de litio/sodio de estado sólido.

Antecedentes de la invención

La seguridad de las baterías de litio se ha convertido en una prioridad debido a su amplia aplicación en todos los sectores para el almacenamiento de energía. Las baterías de litio de estado sólido que emplean polímeros/cerámicas como electrolitos se consideran una tecnología segura debido a su ventaja sobre los electrolitos líquidos convencionales (por ejemplo, no volatilidad, baja inflamabilidad, fácil procesabilidad, y estabilidad electroquímica y química). El cuello de botella para emplear electrolitos poliméricos en baterías de estado sólido es su alta temperatura de funcionamiento y baja estabilidad electroquímica frente a la oxidación, en comparación con electrolitos cerámicos.

Los electrolitos poliméricos pueden enumerarse en tres categorías:

(i) Polielectrolitos (PE) - los PE son polímeros cuyas unidades de repetición portan un grupo electrolito, es decir, que tienen grupos de generación de iones independientes unidos químicamente a la cadena macromolecular y la presencia de contraiones para mantener la neutralidad electrónica de la sal. Estos tipos de polímeros tienen baja conductividad, concretamente, de aproximadamente 10^{-10} - 10^{-15} S cm⁻¹ en condiciones en seco.

(ii) Electrolitos de polímero de gel (GPE) - para mejorar la conductividad iónica de los PE, un enfoque es añadir plastificantes de bajo peso molecular/electrolitos líquidos orgánicos para formar un electrolito de polímero de gel. En los GPE, disolventes tanto acuosos como no acuosos hinchan el polímero anfitrión. La red hinchada permite de ese modo el movimiento de iones en la región hinchada con disolvente del anfitrión polimérico. Su conductividad depende de la concentración del disolvente en la región que se está hinchando. y

(iii) Electrolitos poliméricos sin disolvente (SFPE) – los SFPE son complejos de sal de polímero, formados por complejos entre sales de metales alcalinos y un polímero que contiene heteroátomos de solvatación.

Los SFPE generalmente consisten en matrices poliméricas y sales de Li como solutos sin la adición de disolventes líquidos como plastificantes y pueden prepararse fácilmente mediante colada con disolvente, moldeo en caliente, o técnicas de extrusión. La elección de la matriz polimérica es un criterio crítico para obtener un electrolito polimérico altamente conductor y mecánica/electroquímicamente estable a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Para obtener las propiedades mencionadas anteriormente, la matriz polimérica debe poseer mejores propiedades de solvatación de Li⁺ y facilitar una disociación más rápida de la sal de Li. Además, se espera que la matriz polimérica tenga un mayor número de transferencia (no.), en particular, cerca de la unidad, que desempeña un papel crucial en evitar gradientes de concentración y determina la capacidad de velocidad de descarga de una celda.

La mayoría del estado actual de la técnica de SFPE con óxido de polietileno (PEO) como matriz anfitriona consiste idealmente en una sal de litio en la matriz de PEO. Bajo el efecto de un campo eléctrico, los cationes de sal tienden a saltar de un sitio de coordinación (generalmente compuesto por más de tres grupos donantes de electrones) a otro. Se cree que la mayor parte de la conducción de iones se origina a partir de la parte amorfa del polímero. Los electrolitos poliméricos basados en PEO tienen una conductividad iónica en el intervalo de 10^{-7} a 10^{-8} S/cm a temperatura ambiente (TA) y 10^{-5} S/cm con un número de transferencia de Li de 0,14 a 70 °C.

Se han aplicado ampliamente estrategias de modificación para mejorar la conductividad iónica de electrolitos poliméricos sólidos (SPE) basados en PEO, optimizando la relación de polímero con respecto a sales de Li, introduciendo plastificante orgánico para formar electrolitos de polímero de gel (GPE) o cargas inorgánicas (electrolito de polímero de material compuesto, CPE), así como desarrollando electrolitos poliméricos conductores de iones individuales (copolímero de bloque de PEO) para mejorar el número de transferencia de Li de los electrolitos. Estas modificaciones dieron como resultado una mejora en la conductividad iónica a expensas de su estabilidad electroquímica, estabilidad mecánica y número de transferencia de Li.

Se ha estudiado ampliamente el reemplazo de la matriz de PEO por otro tipo de anfitriones poliméricos, tales como poli(alcohol vinil) (PVA) y poli(metil metacrilato) (PMMA). Sin embargo, los electrolitos secos que comprenden solo un polímero basado en PVA sufren de baja conductividad iónica. En particular, se ha informado que un electrolito polimérico que comprende una sal de litio y poli(vinil acetato) (PVAc) tiene poca conductividad (aproximadamente $8 \cdot 10^{-7}$ S/cm) a 30 °C [Baskaran *et al.*, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 2679-2682].

Los polímeros basados en PVA son de gran interés debido a su naturaleza respetuosa con el medio ambiente y su

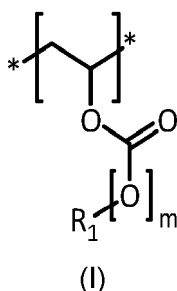
biodegradabilidad. La conductividad iónica de tales matrices se ha mejorado solo mediante la incorporación de un plastificante o un electrolito líquido, pero en el estado seco estas matrices sufren de baja conductividad iónica.

- 5 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de nuevos electrolitos poliméricos en estado seco que superen los inconvenientes mencionados anteriormente, en particular con respecto a la conductividad iónica y/o el número de transferencia de Li, así como que tengan buena estabilidad electroquímica y sean respetuosos con el medio ambiente.

Sumario de la invención

- 10 Los inventores han encontrado sorprendentemente una familia novedosa de electrolitos poliméricos secos basados en PVA con alta conductividad iónica, buena estabilidad electroquímica y/o número de transferencia de Li mejorado.

- 15 Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un electrolito sólido que comprende un polímero y una sal seleccionada del grupo que consiste en una sal de litio, una sal de sodio y mezclas de las mismas, en el que el polímero comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I)



en donde

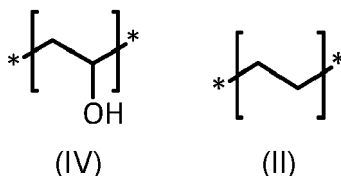
- 20 R_1 se selecciona del grupo que consiste en alquilo $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ y alquilenilo $\text{C}_2\text{--C}_{10}\text{--C(=O)R}_2$,

R_2 se selecciona del grupo que consiste en $\text{--O--alquilo C}_1\text{--C}_6$, y

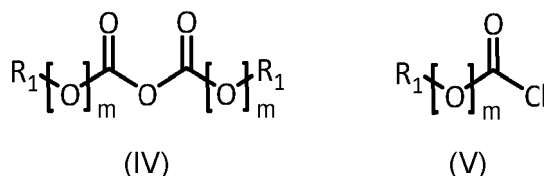
- 25 m es 0 o 1.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un método para la preparación de un electrolito sólido como se define en el primer aspecto, que comprende:

- 30 a) esterificación parcial o total de los grupos hidroxilo de un polímero que comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (IV) y opcionalmente hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II)



- 35 con un compuesto de fórmula (IV) o un compuesto de fórmula (V)

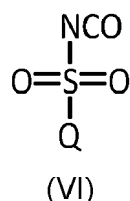


en donde R_1 y m son como se definen en el primer aspecto;

- 40 b) cuando se lleva a cabo la esterificación parcial en la etapa a), realizar las etapas b1) y b2):

b1) formación de grupos éster de carbamato por reacción de grupos hidroxilo del polímero parcialmente esterificado obtenido en la etapa a) con un isocianato de fórmula (VI) en presencia de una amina terciaria,

45



en donde Q es como se define en el primer aspecto; y

5 b2) formación de la sal de litio o sodio de los grupos éster de carbamato del polímero obtenido en la etapa b1) por tratamiento de dicho polímero con Li_2CO_3 para la formación de la sal de litio, o Na_2CO_3 o NaHCO_3 para la formación de la sal de sodio; y

10 c) adición de una sal seleccionada del grupo que consiste en una sal de litio, una sal de sodio y mezclas de las mismas como se define en el primer aspecto, al polímero obtenido en la etapa a) u opcionalmente al polímero obtenido en la etapa b2).

15 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende un electrolito sólido como se define en el primer aspecto. En una realización particular, el dispositivo de almacenamiento de energía es una batería.

En un cuarto aspecto, la invención se refiere al uso de un electrolito sólido como se define en el primer aspecto como elemento separador en un dispositivo de almacenamiento de energía de estado sólido.

20 En un quinto aspecto, la invención se refiere al uso de un electrolito sólido como se define en el primer aspecto como un católito o como un electrolito bicapa en combinación con otros electrolitos basados en PEO/no basados en PEO.

Descripción de las figuras

25 La figura 1 muestra la conductividad iónica dependiente de la temperatura de un electrolito que comprende polímero 1 y LiTFSI en diferentes relaciones de oxígeno de carbonilo con respecto a átomos de Li.

La figura 2 muestra la conductividad iónica dependiente de la temperatura de un electrolito que comprende polímero 2 y LiTFSI en una relación de oxígeno de carbonilo con respecto a átomos de Li de 6:1 (éster de PVA-co-etileno) y de un electrolito que comprende polímero 1 y LiTFSI en una relación de oxígeno de carbonilo con respecto a átomos de Li de 6:1 (éster de PVA).

30

La figura 3 muestra la conductividad iónica dependiente de la temperatura de un electrolito que comprende polímero 1 (éster de PVA) y sal de LiTFSI en una relación de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto a catión de Li (6:1) y de un electrolito que comprende acetato de polivinilo (PVAc) y sal de LiTFSI en una relación de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto a catión de Li (6:1).

35

La figura 4 muestra el ensayo de voltametría cíclica de un electrolito que comprende polímero 1 (éster de PVA) y sal de LiTFSI en una relación de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto a catión de Li (6:1).

40

La figura 5 muestra la voltametría de barrido lineal de un electrolito que comprende polímero 1 (éster de PVA) y sal de LiTFSI en una relación de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto a catión de Li (6:1).

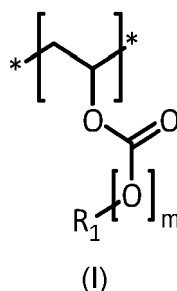
45 Las figuras 6A-6F muestran las mediciones de chapado/litio con éster de PVA y sal de LiTFSI en una relación de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto a catión de Li (6:1).

Descripción detallada de la invención

Electrolito sólido

50

El primer aspecto de la presente invención se refiere a un electrolito sólido que comprende un polímero y una sal seleccionada del grupo que consiste en una sal de litio, una sal de sodio y mezclas de las mismas, en el que el polímero comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I)



en donde

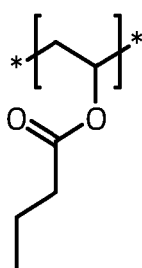
5 R_1 se selecciona del grupo que consiste en alquilo $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ y alquilenilo $\text{C}_2\text{--C}_{10}\text{--C(=O)R}_2$,

R_2 se selecciona del grupo que consiste en $\text{--O--alquilo C}_1\text{--C}_6$, y

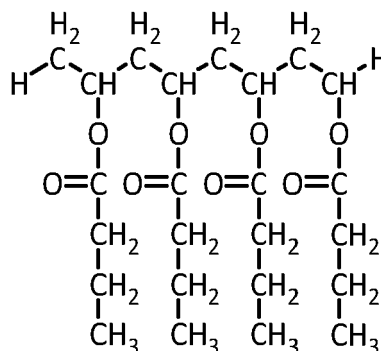
m es 0 o 1.

El término “electrolito sólido” se refiere a un electrolito sin disolvente, es decir, un electrolito que comprende menos del 5 % en peso de un disolvente con respecto al peso del electrolito, preferiblemente menos del 4 % en peso, menos del 3 % en peso, menos del 2 % en peso, menos del 1 % en peso, menos del 0,5 % en peso, menos del 0,1 % en peso, o menos del 0,05 % en peso. En particular, el electrolito de la invención es sin disolventes, es decir, no hay disolvente presente. El término “disolvente” se refiere a cualquier compuesto líquido a temperatura ambiente (25 °C). Ejemplos de disolventes son disolventes orgánicos (tales como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC), carbonato de vinileno (VC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC), ftalato de dimetilo (DMP), dietilftalato (DEP), ftalato de dibutilo (DBP), ftalato de dioctilo (DOC), γ -butirolactona (GBL), sulfolano, succinonitrilo, citrato de acetiltriethyl, entre otros), y líquidos iónicos.

El polímero se basa en derivados de éster o carbonato de poli(alcohol vinílico). Por lo tanto, el polímero comprende unidades recurrentes que tienen la fórmula (I) representada anteriormente. El término “unidad recurrente” se refiere a unidades de repetición que están unidas entre sí para formar la estructura de polímero, excepto por los grupos terminales que no están representados, pero corresponden a un átomo de H o grupo OH (dependiendo de los monómeros usados) en cada extremo terminal del polímero, preferiblemente un átomo de H en cada extremo terminal del polímero. Un polímero que comprende solo un tipo de unidad recurrente es un homopolímero. Un polímero que comprende dos o más tipos de unidades recurrentes es un copolímero. Copolímeros tales como copolímeros de bloque, en los que cada bloque consiste en un único tipo de unidad recurrente. En todas las fórmulas representadas en la presente invención con respecto a una unidad (recurrente), * representa el punto de unión a otra unidad (recurrente) o a un grupo terminal. Por ejemplo, un homopolímero que consiste en 4 unidades recurrentes de fórmula (Ia) tendría la siguiente estructura (Ib), en donde los grupos terminales son átomos de H.



(Ia)



(Ib)

El polímero del electrolito sólido de la invención comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I) con respecto a las unidades recurrentes totales de la estructura de polímero, preferiblemente al menos un 55 % en moles, más preferiblemente al menos un 59 % en moles, más preferiblemente al menos un 60 % en moles, más preferiblemente al menos un 61 % en moles, más preferiblemente al menos un 62 % en moles, más preferiblemente al menos un 63 % en moles, más preferiblemente al menos un 64 % en moles, más preferiblemente al menos un 65 % en moles, más preferiblemente al menos un 66 % en moles, más preferiblemente al menos un 67 % en moles, más preferiblemente al menos un 68 % en moles, más preferiblemente al menos un 69 % en moles, más preferiblemente al menos un 70 % en moles, más preferiblemente al menos un 71 % en moles, más preferiblemente al menos un 72 % en moles, más preferiblemente al menos un 73 % en moles, incluso más preferiblemente el 100 %

en moles (es decir, un homopolímero).

En el contexto de la presente invención, el término “unidades recurrentes” se refiere a una unidad que está presente más de una vez, es decir, dos o más veces, en el polímero.

En el contexto de la presente invención, el término “alquilo” designa una cadena de hidrocarburo monovalente saturado lineal o ramificada que contiene a partir del número indicado de átomos de carbono, preferiblemente de dos a diez. Ejemplos de alquilos son metilo, etilo, propilo, 2-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, terc-pentilo, neopentilo, y similares.

En el contexto de la presente invención, el término “alquilenilo” designa una cadena de hidrocarburo divalente saturado lineal o ramificada que contiene a partir del número indicado de átomos de carbono, preferiblemente de dos a diez. Ejemplos de alquilenilos son metilenilo (-CH₂-), etilenilo (-CH₂CH₂-), trimetilenilo (-CH₂CH₂CH₂-) o tetrametilenilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), metiletilenilo, (-CH(CH₃)CH₂-), pentametilenilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), hexametilenilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-) y similares.

En las unidades recurrentes de fórmula (I), R₁ se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₂-C₁₀ y alquilenilo C₂-C₁₀-C(=O)R₂; preferiblemente del grupo que consiste en alquilo C₂-C₄ y alquilenilo C₂-C₄-C(=O)R₂; más preferiblemente del grupo que consiste en etilo, propilo y -(CH₂)₃-C(=O)OMe; incluso más preferiblemente R₁ es propilo.

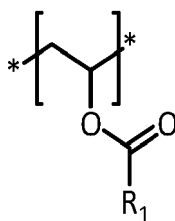
En las unidades recurrentes de fórmula (I), R₂ es -O-alquilo C₁-C₆, preferiblemente -O-alquilo C₁-C₃, incluso más preferiblemente metoxilo (-OCH₃).

En una realización particular, en las unidades recurrentes de fórmula (I) R₁ se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₂-C₁₀ y alquilenilo C₂-C₁₀-C(=O)R₂; y R₂ es -O-alquilo C₁-C₆.

En otra realización particular, en las unidades recurrentes de fórmula (I) R₁ se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₂-C₄ y alquilenilo C₂-C₄-C(=O)R₂; y R₂ es -O-alquilo C₁-C₃.

En otra realización particular, en las unidades recurrentes de fórmula (I) R₁ se selecciona del grupo que consiste en etilo, propilo y -(CH₂)₃-C(=O)OMe; incluso más preferiblemente R₁ es propilo.

En una realización preferida, en las unidades recurrentes de fórmula (I) comprendidas en el polímero del electrolito sólido de la presente invención, m es 0, es decir, las unidades recurrentes tienen la fórmula (Ic)

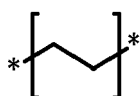


(Ic),

en donde R₁ es como se define en el presente documento. Como se explicó anteriormente, * representa el punto de unión a otra unidad (recurrente) o a un grupo terminal (por ejemplo, H u OH, preferiblemente H).

En una realización preferida, el polímero del electrolito sólido de la presente invención es un homopolímero, que consiste solo en unidades recurrentes de fórmula (I) y que tiene átomos de H como grupos terminales del polímero.

En otra realización preferida, el polímero del electrolito sólido de la presente invención es un copolímero, es decir, comprende unidades recurrentes de fórmula (I) y otras unidades recurrentes. En particular, dichas otras unidades recurrentes son hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II) (es decir, unidades de etileno).



(II).

Como se explicó anteriormente, * representa el punto de unión a otra unidad (recurrente) o a un grupo terminal (por ejemplo, H u OH, preferiblemente H).

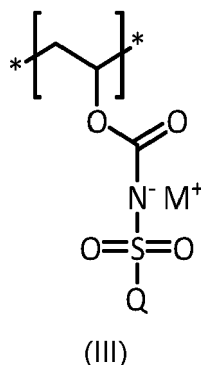
En dicha realización preferida, el polímero del electrolito sólido de la invención comprende hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II) con respecto a las unidades recurrentes totales de la estructura de polímero, preferiblemente de desde un 20 % en moles hasta un 50 % en moles, más preferiblemente de desde un 20 % en moles hasta un 45 % en moles, más preferiblemente de desde un 25 % en moles hasta un 40 % en moles, incluso más preferiblemente aproximadamente un 27 % en moles o aproximadamente un 38 % en moles.

En una realización particular, el polímero consiste en al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I) y hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II). Los grupos terminales del polímero son átomos de H.

En otra realización particular, el polímero consiste en al menos un 60 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I) y hasta un 40 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II). Los grupos terminales del polímero son átomos de H.

En otra realización particular, el polímero consiste en de desde un 60 % en moles hasta un 75 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I) y de desde un 25 % en moles hasta un 40 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II). Los grupos terminales del polímero son átomos de H.

En otra realización preferida, el polímero del electrolito sólido de la presente invención es un copolímero, es decir, comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I) y otras unidades recurrentes. En particular, dichas otras unidades recurrentes son hasta un 25 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (III)



en donde

Q se selecciona del grupo que consiste en F y CF₃, y

M⁺ se selecciona del grupo que consiste en Li⁺ y Na⁺. Como se explicó anteriormente, * representa el punto de unión a otra unidad (recurrente) o a un grupo terminal (por ejemplo, H u OH, preferiblemente H).

En dicha realización preferida, el polímero del electrolito sólido de la invención comprende hasta un 25 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (III) con respecto a las unidades recurrentes totales de la estructura de polímero, preferiblemente de desde un 10 % en moles hasta un 20 % en moles, más preferiblemente de desde un 10 % en moles hasta un 15 % en moles.

En una realización particular, Q es F.

En otra realización particular, M⁺ es Li⁺.

En otra realización particular, Q es F y M⁺ es Li⁺.

Cuando el electrolito sólido de la presente invención comprende unidades recurrentes de fórmula (III), la estructura de polímero ya comprende la sal de litio o sal de sodio cuya presencia es esencial para el electrolito sólido. Por lo tanto, cuando el polímero comprende unidades recurrentes de fórmula (III), la presencia de una sal de litio separada, la sal de sodio o mezclas de las mismas es opcional. Sin embargo, una sal de litio o sodio adicional como se define en el presente documento que no forma parte de la estructura de polímero también puede añadirse a un polímero que comprende unidades recurrentes de fórmula (III) para formar el electrolito sólido de la invención.

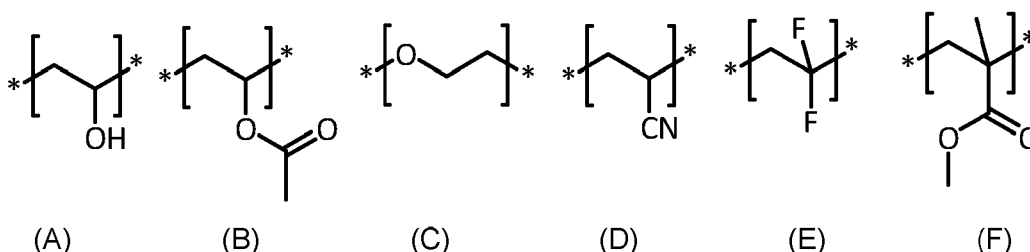
En una realización particular, el polímero del electrolito sólido de la presente invención es un copolímero, que comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I), hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II) y hasta un 25 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (III); preferiblemente al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I), de desde un 20 hasta un 40 % en moles de unidades

recurrentes de fórmula (II) y de desde un 10 hasta un 20 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (III).

En una realización particular, el polímero consiste en al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I), hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II) y hasta un 25 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (III). Los grupos terminales del polímero son átomos de H.

En otra realización particular, el polímero consiste en de desde un 50 % en moles hasta un 70 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I), de desde un 20 % en moles hasta un 40 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II) y de desde un 10 % en moles hasta un 20 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (III). Los grupos terminales del polímero son átomos de H.

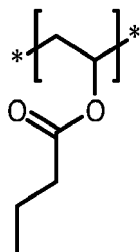
En una realización particular, el polímero no comprende ninguna unidad de fórmula (A), (B), (C), (D), (E) y/o (F).



Como se explicó anteriormente, * representa el punto de unión a otra unidad (recurrente) o a un átomo terminal (por ejemplo, H u OH; en particular H cuando el monómero presente en el extremo terminal del polímero es (A), (B), (D), (E) o (F); y OH o H cuando el monómero presente en el extremo terminal del polímero es (C)).

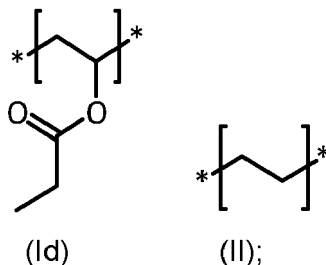
En una realización particular, el polímero se selecciona del grupo que consiste en:

a) un homopolímero que tiene unidades recurrentes de fórmula (Ia) (es decir, el 100 % de unidades recurrentes de fórmula (Ia))

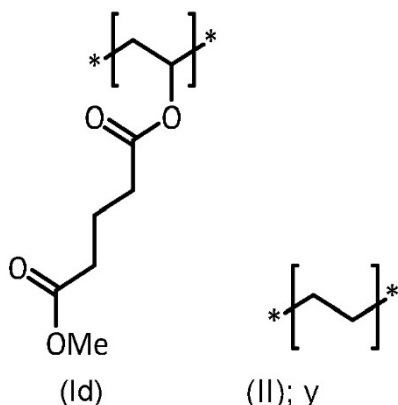


(Ia);

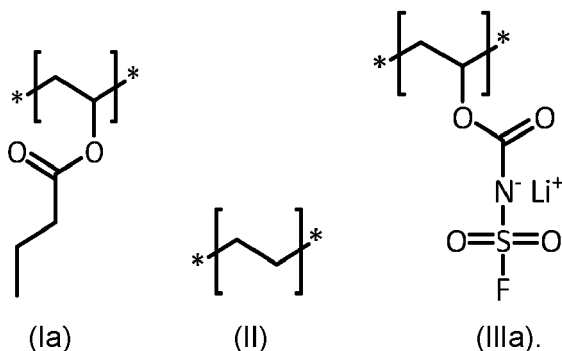
b) un copolímero que consiste en al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (Id) y hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II)



c) un copolímero que consiste en al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (Ie) y hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II)



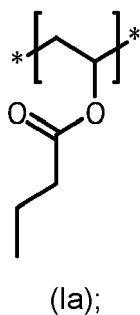
d) un copolímero que consiste en unidades recurrentes de al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (Ia), menos de un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II) y hasta un 25 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (IIIa)



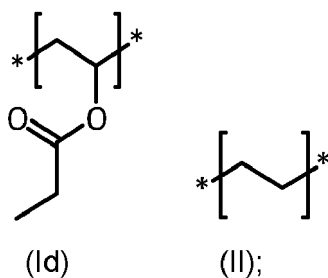
Como se explicó anteriormente, * representa el punto de unión a otra unidad (recurrente) o a un grupo terminal (por ejemplo, H u OH, preferiblemente H).

En una realización particular, el polímero se selecciona del grupo que consiste en:

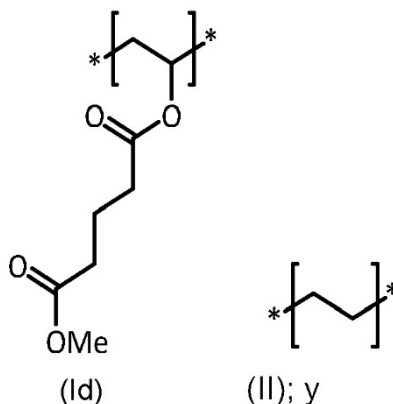
a) un homopolímero que tiene unidades recurrentes de fórmula (Ia) (es decir, el 100 % de unidades recurrentes de fórmula (Ia))



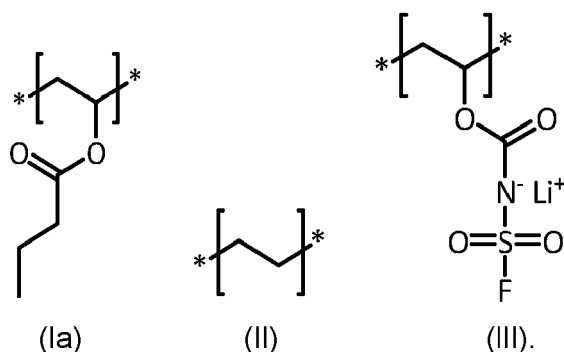
b) un copolímero que consiste en de desde un 60 % en moles hasta un 75 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (Id) y de desde un 25 % en moles hasta un 40 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II)



c) un copolímero que consiste en de desde un 60 % en moles hasta un 75 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (Ie) y de desde un 25 % en moles hasta un 40 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II)



d) un copolímero que consiste en unidades recurrentes de un 50 % en moles a un 70 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (Ia), de un 20 % en moles a un 40 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II) y de un 10 % en moles a un 20 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (IIIa)



Como se explicó anteriormente, * representa el punto de unión a otra unidad (recurrente) o a un grupo terminal (por ejemplo, H u OH, preferiblemente H).

En el contexto de la presente invención, debe entenderse que el % en moles de unidades recurrentes suma hasta el 100 % en moles. Por ejemplo, en un copolímero como se define en la etapa d) anterior el % en moles de unidades recurrentes de fórmula (Ia), (II) y (IIIa) está comprendido en los intervalos definidos en las mismas y la adición de dicho % en moles no puede ser superior al 100 %.

En una realización particular, el peso molecular promedio del polímero es de desde 10.000 hasta 5×10^6 Da, preferiblemente de desde 50.000 hasta 1×10^6 Da, más preferiblemente de desde 50.000 hasta 350.000 Da.

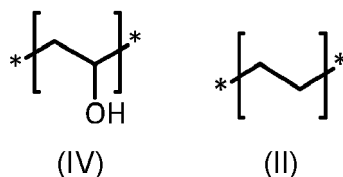
El electrolito sólido de la presente invención comprende una sal de sodio, una sal de litio o mezclas de las mismas. El término "sal" se refiere a un compuesto iónico que consiste en un catión (Na^+ o Li^+) y un anión. Puede usarse cualquier sal adecuada. Preferiblemente, la sal se selecciona del grupo que consiste en LiCF_3SO_3 (LiTf), LiClO_4 , LiPF_6 , $\text{Li}[\text{FSO}_2)_2\text{N}]$ (LiFSI), $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ (LiTFSI), litio-2-trifluorometil-4,5-diciano-imidazol (LiTDI), NaCF_3SO_3 (NaTf), NaClO_4 , NaPF_6 , $\text{Na}[\text{FSO}_2)_2\text{N}]$ (NaFSI), $\text{Na}[\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ (NaTFSI), sodio-2-trifluorometil-4,5-diciano-imidazol (NaTDI) y mezclas de las mismas. En una realización más preferida, la sal es LiTFSI. Como se explicó anteriormente, cuando el polímero del electrolito sólido comprende unidades recurrentes de fórmula (III), la sal de sodio y/o litio ya está presente en la estructura de dichas unidades recurrentes. En estas realizaciones, la adición de las sales preferidas descritas anteriormente (que no forman parte de la estructura del polímero) es opcional.

En una realización preferida, la relación molar de átomos de oxígeno de carbonilo (es decir, átomos de oxígeno que forman parte de un grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$)) con respecto a cationes de litio y sodio presentes en el electrolito sólido es de desde 3:1 hasta 18:1, preferiblemente de desde 5:1 hasta 8:1, más preferiblemente aproximadamente 6:1.

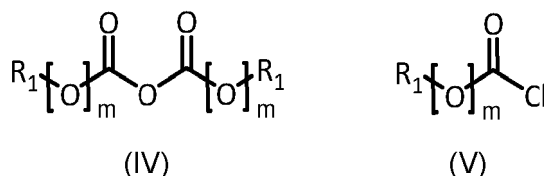
Método para la preparación del electrolito sólido

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método para la preparación de un electrolito sólido como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:

a) esterificación parcial o total de los grupos hidroxilo de un polímero que comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (IV) y opcionalmente hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II)



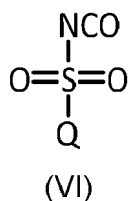
con un compuesto de fórmula (IV) o un compuesto de fórmula (V)



en donde R₁ y m son como se definen en el primer aspecto;

b) cuando se lleva a cabo la esterificación parcial en la etapa a), realizar las etapas b1) y b2):

b1) formación de grupos éster de carbamato por reacción de grupos hidroxilo del polímero parcialmente esterificado obtenido en la etapa a) con un isocianato de fórmula (VI) en presencia de una amina terciaria,



en donde Q es como se define en el primer aspecto; y

b2) formación de la sal de litio o sodio de los grupos éster de carbamato del polímero obtenido en la etapa b1) por tratamiento de dicho polímero con Li₂CO₃ para la formación de la sal de litio correspondiente, o Na₂CO₃ o NaHCO₃ para la formación de la sal de sodio correspondiente; y

c) adición de una sal seleccionada del grupo que consiste en una sal de litio, una sal de sodio y mezclas de las mismas como se define en el primer aspecto, al polímero obtenido en la etapa a) u opcionalmente al polímero obtenido en la etapa b2).

La etapa a) es la esterificación parcial o total de los grupos hidroxilo de un polímero que comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (IV) y opcionalmente hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II).

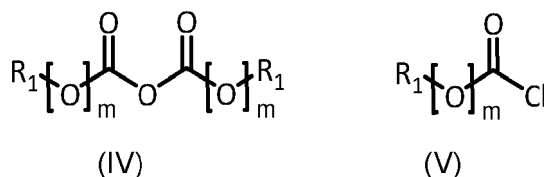
La esterificación parcial se refiere a una reacción en la que no todos los grupos OH del polímero se esterifican, es decir, el polímero resultante de la etapa a) todavía tiene grupos OH libres, mientras que la esterificación total se refiere a la reacción de todos los grupos OH para formar el éster correspondiente, es decir, el polímero resultante de la etapa a) no tiene grupos OH libres.

La esterificación total se realiza en la etapa a) cuando el polímero presente en el electrolito sólido no tiene unidades recurrentes de fórmula (III), mientras que la esterificación parcial se realiza en la etapa a) cuando el polímero presente en el electrolito sólido comprende unidades recurrentes de fórmula (III).

El polímero que comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (IV) y opcionalmente hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II) que se esterifica en la etapa a) está disponible comercialmente o puede obtenerse mediante procedimientos de experimentación de rutina conocidos por el experto en la técnica. El polímero que consiste solo en unidades recurrentes de fórmula (IV) es un poli(alcohol vinílico), es decir, el 100 % de unidades recurrentes de fórmula (IV). El polímero que consiste en unidades recurrentes de fórmula (IV) y de fórmula (II) es un copolímero de poli(alcohol vinílico)-co-etileno. La cantidad (%) de unidades recurrentes de fórmula (IV) y de fórmula (II) es como se ha definido previamente para la cantidad de unidades recurrentes de fórmula

(I) y de fórmula (II), respectivamente, en el polímero del electrolito sólido según el primer aspecto de la invención.

En la reacción de esterificación, un compuesto de fórmula (IV) o un compuesto de fórmula (V)



se usan para reaccionar con los grupos hidroxilo de las unidades recurrentes de fórmula (IV) presentes en el polímero que comprende unidades recurrentes de fórmula (IV) y opcionalmente unidades recurrentes de fórmula (II).

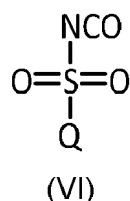
Cuando m es 0, el compuesto de fórmula (IV) es un anhídrido de ácido y el compuesto de fórmula (V) es un cloruro de acilo.

La esterificación se realiza mediante condiciones de reacción convencionales, tal como en presencia de un disolvente adecuado, por ejemplo, dimetilsulfóxido (DMSO), piridina, N-metil-imidazol, dimetilformamida (DMF) o mezclas de los mismos, preferiblemente DMSO. En particular, el polímero que comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (IV) y opcionalmente hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II) se solubiliza en el disolvente antes de la adición del compuesto de fórmula (IV) o (V), preferiblemente una temperatura en el intervalo de 20 °C a 130 °C. Preferiblemente, la esterificación se lleva a cabo en presencia de dimetilaminopiridina (DMAP). Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo de desde 12 hasta 48 h, más preferiblemente de desde 20 hasta 30 h, aún más preferiblemente de desde 22 hasta 26 h. Una vez que la esterificación ha terminado, el polímero resultante puede aislarse por precipitación en agua, recuperación del polímero precipitado (por ejemplo, por filtración) y purificación opcional por disolución del polímero recuperado en acetona y precipitación adicional en agua.

La etapa a) proporciona un polímero que comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I), opcionalmente hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II) y desprovisto de unidades recurrentes de fórmula (III).

Cuando el polímero del electrolito sólido no comprende unidades recurrentes de fórmula (III), el polímero obtenido en la etapa a) corresponde al polímero usado en dicho electrolito. Sin embargo, cuando el polímero del electrolito sólido comprende unidades recurrentes de fórmula (III), se lleva a cabo la etapa b), que comprende las etapas b1) y b2). Como se explicó anteriormente con respecto a la etapa a), cuando el polímero del electrolito sólido comprende unidades recurrentes de fórmula (III), tiene lugar una esterificación parcial en la etapa a), por lo que el polímero resultante de la etapa a) todavía comprende grupos OH libres.

Por lo tanto, en la etapa b1) estos grupos OH libres se hacen reaccionar con un isocianato de fórmula (VI) en presencia de una amina terciaria,



en donde Q es como se define en el primer aspecto, para dar el éster de carbamato correspondiente, que después se trata en la etapa b2) con Li_2CO_3 para la formación de la sal de litio, o Na_2CO_3 o NaHCO_3 para la formación de la sal de sodio, para dar la sal de litio o sodio correspondiente de los grupos éster de carbamato.

La formación del éster de carbamato (etapa b1) se lleva a cabo preferiblemente disolviendo el polímero obtenido en la etapa a) en un disolvente adecuado, tal como acetonitrilo, acetona, acetato de etilo, ciclopentanona, metiletilcetona, dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido (DMSO) y mezclas de los mismos, y adición del isocianato (VI). La reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de una amina terciaria, tal como piridina, trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), y mezclas de las mismas. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en condiciones anhidras para evitar reacciones secundarias del isocianato. Se entiende preferiblemente que anhídrido es menos de un 5 % en peso de agua con respecto a la cantidad total de polímero obtenido en la etapa a), isocianato (VI), disolvente y amina terciaria usados en la etapa b1), preferiblemente menos de un 1 % en peso, más preferiblemente menos de un 0,5 % en peso, más preferiblemente menos de un 0,1 % en peso. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de -5 °C a 5 °C. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo de desde 12 hasta 48 h, más preferiblemente desde 20 hasta 30 h, aún más preferiblemente de desde 22 hasta 26 h.

Posteriormente, se realiza la etapa b2), que es la formación de la sal de litio o sodio de los grupos éster de carbamato del polímero obtenido en la etapa b1) por tratamiento de dicho polímero con Li_2CO_3 para la formación de la sal de litio correspondiente o con Na_2CO_3 o NaHCO_3 para la formación de la sal de sodio correspondiente.

Preferiblemente, la sal de Li_2CO_3 , Na_2CO_3 o NaHCO_3 se añade directamente a la mezcla obtenida en la etapa b1), sin aislamiento previo del polímero. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo de desde 60 hasta 80 h, más preferiblemente de desde 68 hasta 76 h. El polímero resultante puede aislarse por precipitación en éter.

La etapa b) proporciona un polímero que comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I), hasta un 25 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (III) y opcionalmente hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II).

La etapa c) es la adición de una sal seleccionada del grupo que consiste en una sal de litio, una sal de sodio y mezclas de las mismas como se define en el primer aspecto, al polímero obtenido en la etapa a) u opcionalmente al polímero obtenido en la etapa b2). Esta etapa proporciona el electrolito sólido como se define en el primer aspecto.

La etapa c) es opcional cuando la etapa b) se ha llevado a cabo ya que la etapa b2) ya proporciona una sal de sodio o litio dentro de la estructura de polímero.

El electrolito de polímero sólido se obtiene por disolución del polímero y una sal de litio o sodio adecuada en un disolvente común seguido de evaporación del disolvente, o mezclar mecánicamente la sal de litio o sodio adecuada con el polímero en estado fundido (en cuyo caso no se necesita disolvente). Las sales de sodio y litio son las definidas en el primer aspecto, tales como LiCF_3SO_3 (LiTf), LiClO_4 , LiPF_6 , $\text{Li}[\text{FSO}_2)_2\text{N}]$ (LiFSI), $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ (LiTFSI), litio-2-trifluorometil-4,5-diciano-imidazol (LiTDI), NaCF_3SO_3 (NaTf), NaClO_4 , NaPF_6 , $\text{Na}[\text{FSO}_2)_2\text{N}]$ (NaFSI), $\text{Na}[\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ (NaTFSI), sodio-2-trifluorometil-4,5-diciano-imidazol (NaTDI) y mezclas de las mismas; preferiblemente LiTFSI. El polímero corresponde al obtenido en la etapa a) u opcionalmente al polímero obtenido en la etapa b2). Estas sales se añaden al polímero obtenido en la etapa a) o b2) en una cantidad para proporcionar una relación molar de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto a cationes de litio y sodio en el electrolito sólido como se define en el primer aspecto, es decir, de desde 3:1 hasta 18:1, preferiblemente de desde 5:1 hasta 8:1, más preferiblemente aproximadamente 6:1. Ejemplos de disolventes adecuados son acetonitrilo, acetona, ciclopentanona, n-metil-2-pirrolidona, DMF, DMSO, H_2O y mezclas de los mismos. La etapa c) se lleva a cabo típicamente a una temperatura de desde 20 hasta 130 °C. La etapa c) se lleva a cabo típicamente durante de 6 a 12 h.

Dispositivos y usos del electrolito sólido

El electrolito sólido de la presente invención tiene una alta conductividad iónica, así como buena estabilidad electroquímica. Por lo tanto, es adecuado para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía, en particular, en dispositivos de almacenamiento de energía de estado sólido.

Por lo tanto, en un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende un electrolito sólido como se define en el primer aspecto, un electrodo negativo y un electrodo positivo. Preferiblemente, el dispositivo de almacenamiento de energía es un dispositivo de almacenamiento de energía de estado sólido. En una realización particular, la batería es una batería de litio o sodio, más preferiblemente es una batería secundaria de litio o sodio.

El término "batería secundaria" se refiere a un dispositivo que almacena energía eléctrica en forma química y convierte la energía química almacenada en energía eléctrica para generar electricidad cuando sea necesario. La batería secundaria también se denomina batería recargable porque puede recargarse repetidamente. Las baterías secundarias se usan generalmente en aplicaciones que requieren baja potencia eléctrica, tal como equipo para arrancar un vehículo, un dispositivo móvil, una herramienta, una fuente de alimentación ininterrumpida, y similares.

En una realización preferida, el electrodo negativo es un electrodo negativo de metal Li o de metal Na y el electrodo positivo comprende un material en forma de una estructura de espinela, olivino u óxido en capas.

El término "espinela" se refiere a óxidos de empaquetamiento compacto cúbico con ocho sitios tetraédricos y cuatro sitios octaédricos por unidad de fórmula. Los espacios tetraédricos son más pequeños que los espacios octaédricos.

El término "olivino" se refiere a los minerales, con la fórmula $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})\text{SiO}_4$, cuya estructura es una disposición de red de empaquetamiento compacto hexagonal de iones oxígeno con la mitad de los sitios octaédricos ocupados con iones magnesio o hierro y un octavo de los sitios tetraédricos ocupados con iones silicio, y también se refiere a minerales con estructura relacionada con la del olivino mineral, tal como tefroíta (Mn_2SiO_4), monticelita (CaMgSiO_4) y kirschsteinita (CaFeSiO_4).

El término "en capas" se refiere a materiales con la fórmula general A_xMO_2 (donde A es Li o Na y M es un metal de transición, tales como Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re,

Os, Ir, Pt, Au, Hg, Ac, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn) con una estructura de CdI₂, que tiene una disposición de red de empaquetamiento compacto hexagonal de iones yoduro con Cd(II) asentados en 1/2 de los sitios octaédricos y entre capas adyacentes de I.

5 Ejemplos de materiales de electrodo positivo adecuados son óxidos de metales de transición tales como dióxido de manganeso y pentóxido de vanadio, calcogenuros de metales de transición tales como sulfuro de hierro y sulfuro de titanio, y compuestos de litio de los mismos, tales como óxidos de metal de transición de litio (por ejemplo, óxido de litio y cobalto, óxido de litio y manganeso, óxido de litio y cobalto y níquel).

10 El dispositivo de almacenamiento de energía puede funcionar a una temperatura en el intervalo de desde 20 °C hasta 80 °C. La energía se almacena convirtiendo la potencia eléctrica en energía química y cuando se requiere, la energía química se convierte de nuevo en potencia eléctrica.

15 Un aspecto adicional de la invención se refiere al uso de un electrolito sólido como se define en el primer aspecto como un elemento separador en un dispositivo de almacenamiento de energía de estado sólido.

20 El electrolito que actúa como un "elemento separador" mantiene separados los dos electrodos de una batería para evitar cortocircuitos eléctricos al tiempo que permite el transporte de portadores de carga iónica que se necesitan para cerrar el circuito durante el paso de corriente en una celda electroquímica.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de un electrolito sólido como se define en el primer aspecto como un católito o como un electrolito bicapa en combinación con otros electrolitos basados en PEO/no basados en PEO.

25 El término "católito" se refiere a la parte de un electrolito que está en el lado del cátodo de una celda electroquímica que se divide de manera efectiva en dos compartimentos.

El término "PEO" se refiere a poli(óxido de etileno).

30 Ejemplos de electrolitos no basados en PEO son fluoruro de polivinilideno (PVdF), polimetilmetacrilato (PMMA), poliacrilonitrilo (PAN), acetato de polivinilo (PVAc), óxido de polipropileno (PPO), polietilenimina (PEI), sulfuro de polietileno (PES).

35 En el contexto de la presente invención, el término aproximadamente debe interpretarse como el valor que se refiere al ± 10 % de dicho valor, preferiblemente al ± 5 %.

Los siguientes ejemplos representan realizaciones específicas de la presente invención.

Ejemplos

40 Materiales y métodos

Calorimetría diferencial de barrido

45 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se ha medido usando un calorímetro diferencial de barrido Q2000 (TA Instruments) de desde 80° hasta 200°C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C min⁻¹. Las muestras se sellaron herméticamente en crisoles de aluminio en atmósfera de argón. El barrido de temperatura fue a una velocidad de 10 °C/min. La muestra se sometió a un barrido de calentamiento inicial hasta 70 °C, seguido de enfriamiento a -80 °C y los espectros se registraron para el siguiente barrido de desde -80 °C hasta 150 °C.

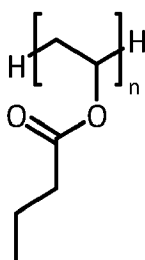
50 Conductividad iónica

55 Se prepararon diferentes relaciones de polímeros:sales de LiTFSI. Las muestras se intercalaron entre 2 discos SS junto con una plantilla de película de Kapton para evitar la filtración de electrolito polimérico. Las celdas CR2032 se ensamblaron y la conductividad se tomó de desde temperatura ambiente hasta 80 °C con un período de estabilización de 30 a 40 min entre cada temperatura usando un sistema VMP3 (Biologic®, Claix, Francia).

Ejemplo 1: Síntesis de polímero 1

60 Se añadieron 0,44 g (10 mmoles) de poli(alcohol vinílico) a 70 ml de DMSO a temperatura ambiente. Se añadieron 11 mmoles de anhídrido butírico con agitación en presencia de 1,5 g (11 mmoles) de dimetilaminopiridina (DMAP). La agitación continuó durante 24 horas a temperatura ambiente (TA). La disolución resultante se centrifugó y la disolución viscosa se vertió adicionalmente en 250 ml de agua. El polímero precipitado se disolvió luego en acetona y se volvió a precipitar en agua tres veces. El polímero 1 obtenido se secó adicionalmente al vacío a 50 °C. La estructura del polímero obtenido de ese modo se muestra a continuación.

65

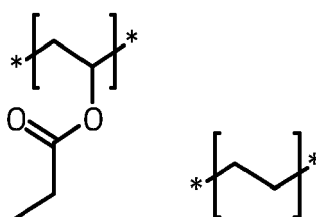


El termograma de DSC de polímero 1 permitió medir la T_g de dicho polímero, que estaba alrededor de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- 5 Se estudió la conductividad iónica dependiente de la temperatura de un electrolito que comprende el polímero 1 y LiTFSI en diferentes relaciones de oxígeno de carbonilo con respecto a átomos de Li (16:1, 12:1, 8:1 y 6:1). Los resultados se muestran en la figura 1. Como puede verse, se observó una conductividad iónica máxima para la relación 6:1 con una conductividad iónica de $1,3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

10 Ejemplo 2: Síntesis de polímero 2

- Se añadieron 0,44 g (10 mmoles) de poli(alcohol vinílico-co-etileno) con un contenido de unidades de etileno del 27 % (PVA-E27) a 70 ml de DMSO a temperatura ambiente. Se añadieron 11 mmoles de anhídrido propiónico bajo agitación en presencia de 1,5 g (11 mmoles) de dimetilaminopiridina (DMAP). La agitación continuó durante 24 horas a TA. La disolución resultante se centrifugó y la disolución viscosa se vertió adicionalmente en 250 ml de agua. El polímero precipitado se disolvió luego en acetona y se volvió a precipitar en agua tres veces. Después, el polímero 2 obtenido se secó al vacío a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. El polímero 2 comprende las unidades recurrentes mostradas a continuación.

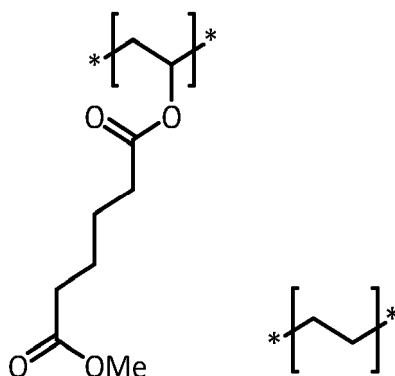


20 El termograma de DSC de polímero 2 permitió medir la T_g de dicho polímero que estaba alrededor de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- La conductividad iónica dependiente de la temperatura de un electrolito que comprende el polímero 2 y LiTFSI en una relación de oxígeno de carbonilo con respecto a átomos de Li de 6:1 (éster de PVA-co-etileno) se comparó con la de un electrolito que comprende el polímero 1 y LiTFSI en una relación de oxígeno de carbonilo con respecto a átomos de Li de 6:1 (éster de PVA). Los resultados se muestran en la figura 2. Como puede verse, se logró una conductividad iónica de $0,72 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el electrolito que comprende el polímero 2 y una conductividad iónica de $1,3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el electrolito que comprende el polímero 1.

30 Ejemplo 3: Síntesis de polímero 3

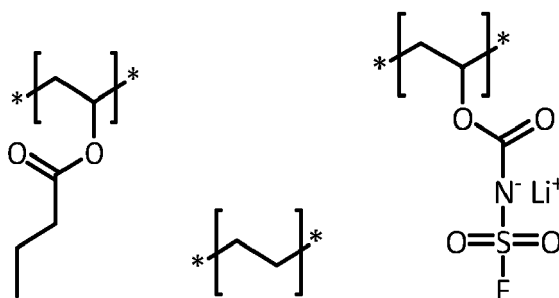
- Se añadieron 0,447 g (10 mmol) de poli(alcohol vinílico-co-etileno) con un contenido de unidades de etileno del 38 % (PVA-E38) a 70 ml de 1-metilimidazol a temperatura ambiente. Se añadieron 1,964 g (11 mmol) de cloruro de adipóilo de metilo bajo agitación. La agitación continuó durante 24 horas a TA. La disolución resultante se centrifugó y la disolución viscosa se vertió adicionalmente en 250 ml de agua. El polímero precipitado se disolvió luego en acetona y se volvió a precipitar en agua tres veces. Después, el polímero obtenido se secó al vacío a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. El polímero 3 comprende las unidades recurrentes mostradas a continuación.



El termograma de DSC de polímero 3 permitió medir la T_g de dicho polímero, que estaba alrededor de $-41,3^\circ\text{C}$.

5 Ejemplo 4: Síntesis de polímero 4

Se disolvieron 5,443 g (10 mmoles) de poli(alcohol vinílico-co-etileno) con un contenido de unidades de etileno al 27 % (PVA-E27) en 70 ml de DMSO a 120°C . La disolución viscosa se enfrió a 25°C y se añadieron 12,13 g (8,2 mmoles) de anhídrido butírico y 10,50 g (8,6 mmoles) de dimetilaminopiridina (DMAP) y la agitación continuó durante 24 horas. La disolución resultante se vertió en 250 ml de agua y se filtró el polímero precipitado. La purificación se realizó disolviendo el polímero en acetona y seguido de precipitación de nuevo en agua. El proceso se repitió tres veces y el polímero se secó al vacío a 50°C . El compuesto es un éster parcial de PVA-E27 con un 82 % de las funcionalidades hidroxilo unidas a restos butirilo. Se disolvieron 3 g de este polímero en acetonitrilo seco bajo agitación y se enfriaron a 0°C . Se añadieron gota a gota 0,721 g de isocianato de fluorosulfonilo ($\text{FSO}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$) y 0,5 g de piridina. La reacción se dejó continuar durante 24 horas y se añadieron 250 mg de carbonato de litio, la agitación continuó durante 72 horas y la suspensión se filtró para retirar el exceso de Li_2CO_3 . El electrolito polimérico se precipitó en éter y se secó al vacío. El polímero 4 comprende las unidades recurrentes mostradas a continuación.



Ejemplo 5: Comparación de conductividad iónica de electrolitos que comprenden polímero 1 (éster de PVA) o acetato de polivinilo (PVAc)

Se prepararon electrolitos poliméricos con el éster de PVAc disponible comercialmente como matriz anfitriona y sal de LiTFSI. La relación de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto a catión Li fue 6:1. Se midió la conductividad a diferentes temperaturas y se comparó con la de un electrolito que comprende polímero 1 (éster de PVA) y la sal de LiTFSI en la misma relación de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto a catión de Li (6:1). Los resultados se muestran en la figura 3. Se encontró que la conductividad del electrolito que comprende el éster de PVAc no modificado con LiTFSI tenía una baja conductividad iónica de $2,59 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ a 70°C mientras que la conductividad del electrolito de la presente invención fue $1,3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a la misma temperatura.

Ejemplo 6: Propiedades de separación/metal de litio de un electrolito que comprende polímero 1

Con el fin de estimar las propiedades de separación/metal de litio de los electrolitos de la invención, el electrolito que comprende polímero 1 y sal de LiTFSI en una relación de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto al catión de Li 6:1 se sometió a ensayos de voltametría cíclica usando un sistema VMP3 (Biologic®, Claix, Francia). Los electrolitos poliméricos se intercalaron entre un electrodo de trabajo SS y un electrodo de referencia/contraelectrodo de Li y las pilas de botón CR2032 se ensamblaron y se sometieron a ciclos entre $-0,5$ a 5 V a una velocidad de barrido de 1 mV/s . Como se muestra en la figura 4, los electrolitos de la invención muestran un buen comportamiento de separación/chapado de Li.

Ejemplo 7: Número de transferencia de Li^+

Para estimar el número de transferencia de Li^+ de los electrolitos poliméricos de la invención, se eligió el electrolito

que comprende polímero 1 y sal de LiTFSI en una relación de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto al catión de Li 6:1 y se empleó la técnica Bruce & Vincent [Bruce, P. G., Evans, J., & Vincent, C. A. (1988). Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 28-30(PART 2), 918-922] usando un sistema VMP3 (Biologic®, Claix, Francia), es decir, a una celda simétrica con 2 electrodos de Li, se aplicó un pequeño potencial hasta que alcanzó un estado estable. La impedancia inicial y final de la celda antes y después del estado estable respectivamente se midió para obtener el número de transferencia final. El número de transferencia de Li⁺ medido para el éster modificado con único grupo éster fue 0,54.

Ejemplo 8: Estabilidad electroquímica

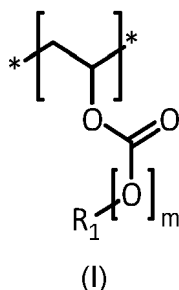
El electrolito que comprende polímero 1 y sal de LiTFSI en una relación de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto a catión de Li 6:1 se intercaló entre el electrodo de trabajo SS y el electrodo de referencia/contraelectrodo de metal de litio. La voltametría de barrido lineal se llevó a cabo en un sistema VMP3 (Biologic®, Claix, Francia) desde OCV hasta 6 voltios a una velocidad de barrido de 1 mv/s para determinar la estabilidad electroquímica. Como se muestra en la figura 5, los electrolitos de la invención parecen tener una estabilidad electroquímica apreciable de hasta 4,5 V suficiente para hacer funcionar electrodos de NCA o NMC de alto voltaje.

Ejemplo 9: Vida durante ciclos de las celdas

El electrolito que comprende polímero 1 y sal de LiTFSI en una relación de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto a catión de Li 6:1 se intercaló entre 2 electrodos de Li (celdas simétricas) y se ensamblaron las pilas de botón CR2032. Para estimar la vida durante ciclos de las celdas, estas se sometieron a separación/chapado de Li durante largos ciclos con un sistema VMP3 (Biologic®, Claix, Francia). Como se observa en las figuras 6A-6F, las celdas simétricas se sometieron a ciclos de separación/chapado estables incluso después de 2300 horas.

REIVINDICACIONES

1. Electrolito sólido que comprende un polímero y una sal seleccionada del grupo que consiste en una sal de litio, una sal de sodio y mezclas de las mismas, en el que el polímero comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (I)



en donde

R₁ se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₂-C₁₀ y alquilenilo C₂-C₁₀-C-(=O)R₂,

R₂ se selecciona del grupo que consiste en -O-alquilo C₁-C₆, y

m es 0 o 1.

2. Electrolito sólido según la reivindicación 1, en el que m es 0.

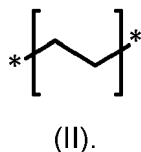
3. Electrolito sólido según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que

R₁ se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₂-C₄ y alquilenilo C₂-C₄-C-(=O)R₂, y

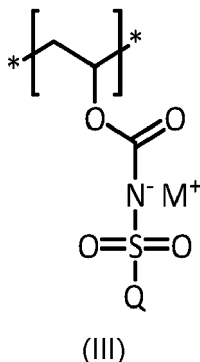
R₂ se selecciona del grupo que consiste en -O-alquilo C₁-C₃.

4. Electrolito sólido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R₁ se selecciona del grupo que consiste en etilo, propilo y -(CH₂)₃-C(=O)OMe.

5. Electrolito sólido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero comprende además hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II)



6. Electrolito sólido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero comprende además hasta un 25 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (III)



en donde

Q se selecciona del grupo que consiste en F y CF₃, y

M⁺ se selecciona del grupo que consiste en Li⁺ y Na⁺.

7. Electrolito sólido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polímero es un homopolímero.

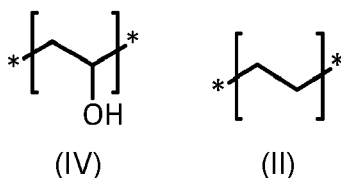
8. Electrolito sólido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero es un copolímero.

9. Electrolito sólido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar de átomos de oxígeno de carbonilo con respecto a cationes de litio y sodio es de desde 3:1 hasta 18:1, preferiblemente de desde 5:1 hasta 8:1.

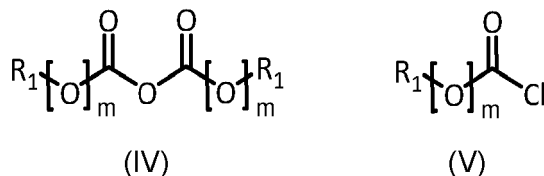
10. Electrolito sólido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal se selecciona del grupo que consiste en LiCF₃SO₃ (LiTf), LiClO₄, LiPF₆, Li[FSO₂]₂N] (LiFSI), Li[CF₃SO₂]₂N] (LiTFSI), litio-2-trifluorometil-4,5-diciano-imidazol (LiTDI), NaCF₃SO₃ (NaTf), NaClO₄, NaPF₆, Na[FSO₂]₂N] (NaFSI), Na[CF₃SO₂]₂N] (NaTFSI), sodio-2-trifluorometil-4,5-diciano-imidazol (NaTDI) y mezclas de las mismas.

11. Método para la preparación de un electrolito sólido como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:

a) esterificación parcial o total de los grupos hidroxilo de un polímero que comprende al menos un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (IV) y opcionalmente hasta un 50 % en moles de unidades recurrentes de fórmula (II)



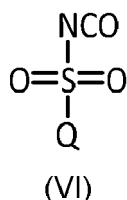
con un compuesto de fórmula (IV) o un compuesto de fórmula (V)



en donde R₁ y m son como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;

b) cuando se lleva a cabo la esterificación parcial en la etapa a), realizar las etapas b1) y b2):

b1) formación de grupos éster de carbamato por reacción de grupos hidroxilo del polímero parcialmente esterificado obtenido en la etapa a) con un isocianato de fórmula (VI) en presencia de una amina terciaria,



en donde Q es como se define en la reivindicación 6; y

b2) formación de la sal de litio o sodio de los grupos éster de carbamato del polímero obtenido en la etapa b1) por tratamiento de dicho polímero con Li₂CO₃ para la formación de la sal de litio, o Na₂CO₃ o NaHCO₃ para la formación de la sal de sodio; y

c) adición de una sal seleccionada del grupo que consiste en una sal de litio, una sal de sodio y mezclas de las mismas como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 10, al polímero obtenido en la etapa a) u opcionalmente al polímero obtenido en la etapa b2).

12. Dispositivo de almacenamiento de energía que comprende un electrolito sólido como se define en cualquiera

de las reivindicaciones 1 a 10, un electrodo negativo y un electrodo positivo.

- 5 13. Dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 12, en el que el electrodo negativo es un electrodo negativo de metal Li o de metal Na y el electrodo positivo comprende un material en forma de una espinela, olivino u óxido en capas.
14. Uso de un electrolito sólido como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como elemento separador en un dispositivo de almacenamiento de energía de estado sólido.
- 10 15. Uso de un electrolito sólido como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como un católito o como un electrolito bicapa en combinación con otros electrolitos basados en PEO/no basados en PEO.

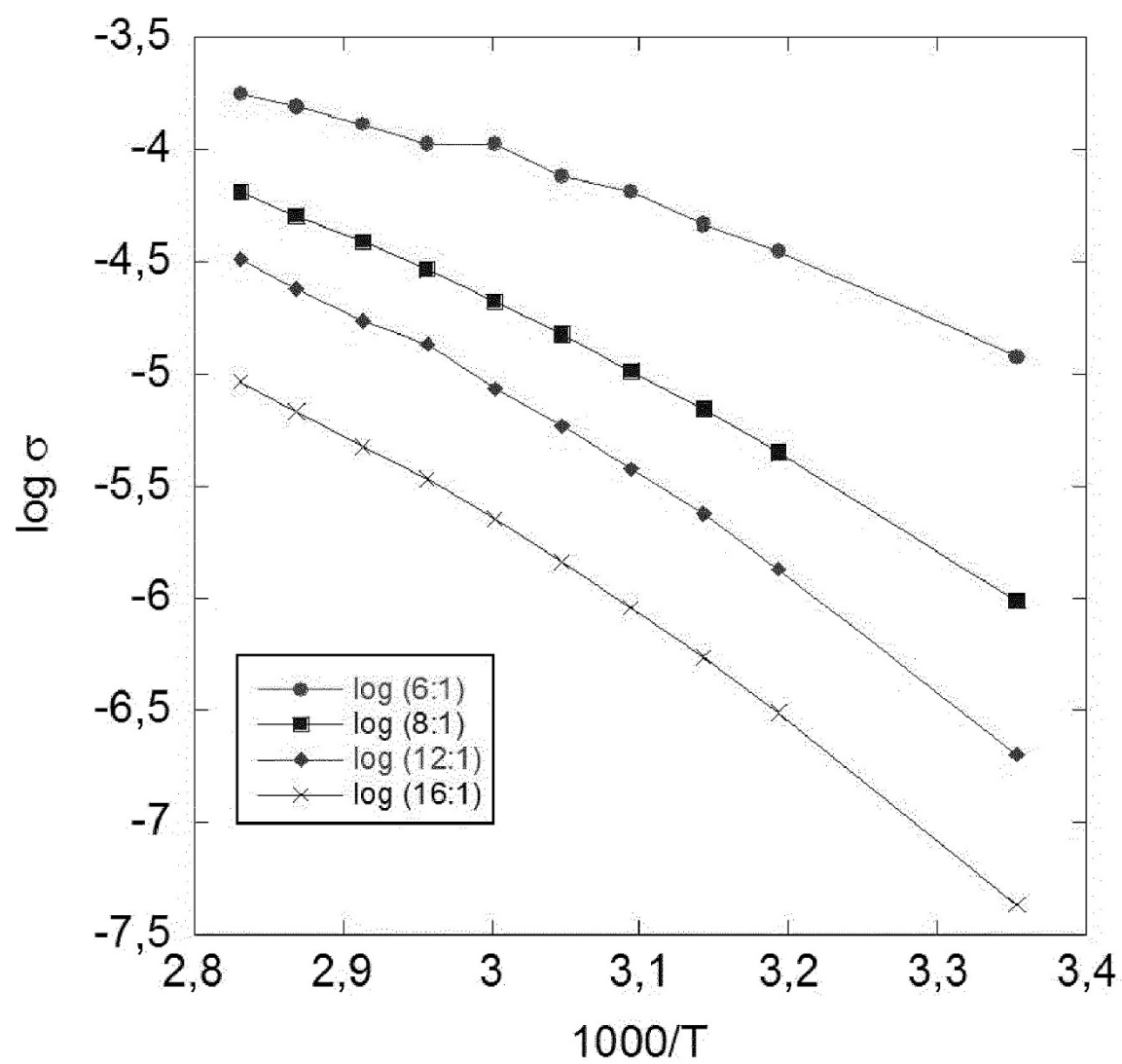


FIG. 1

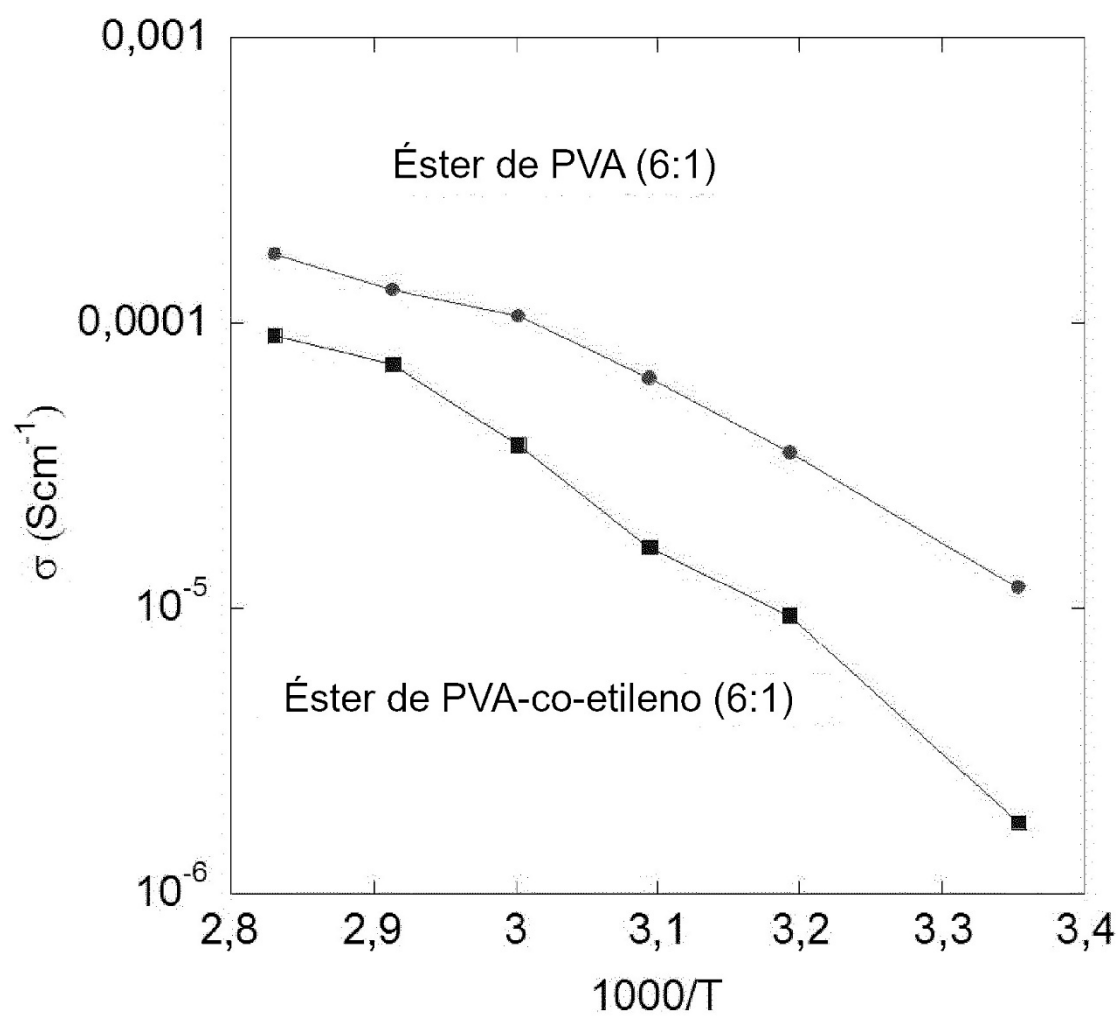


FIG. 2

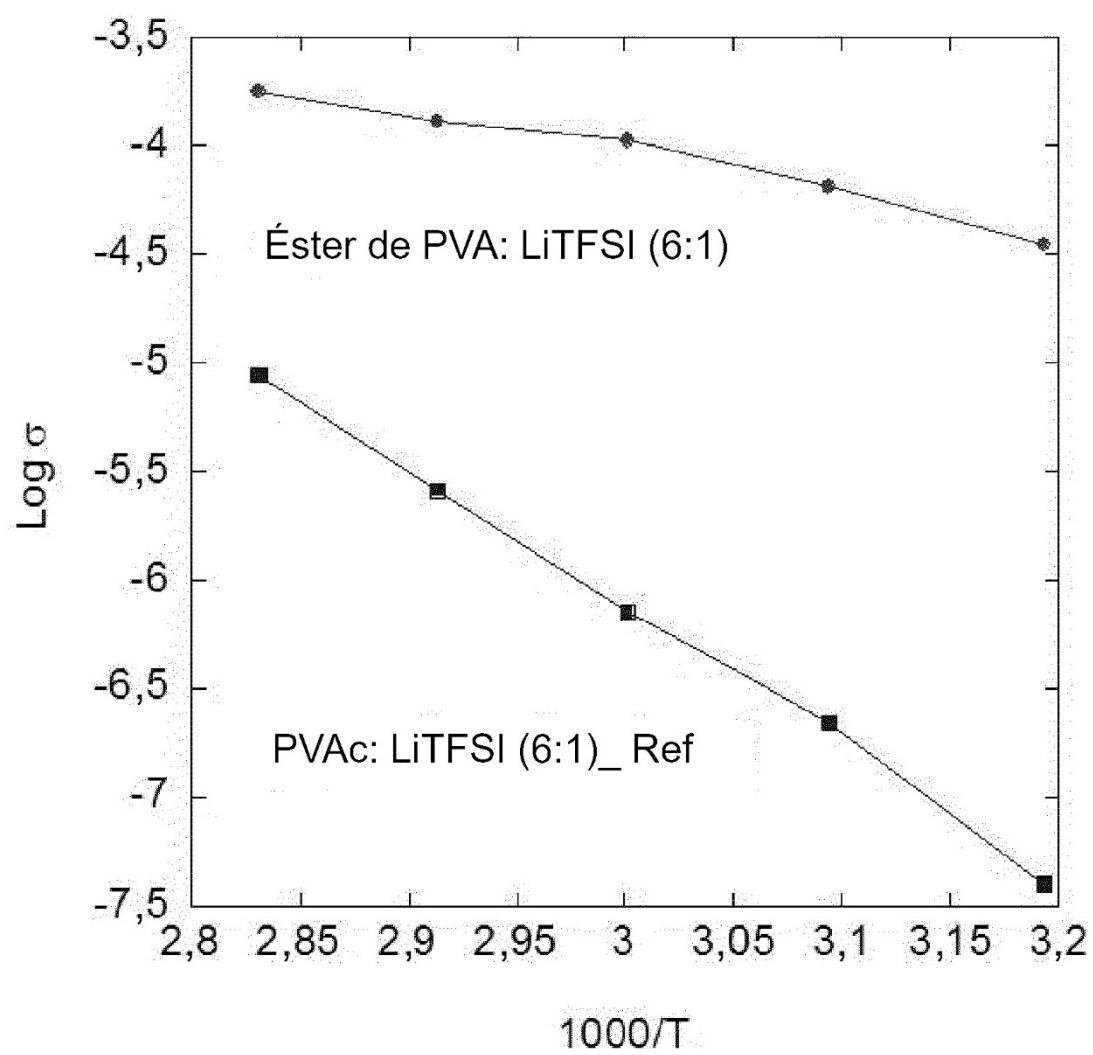


FIG. 3

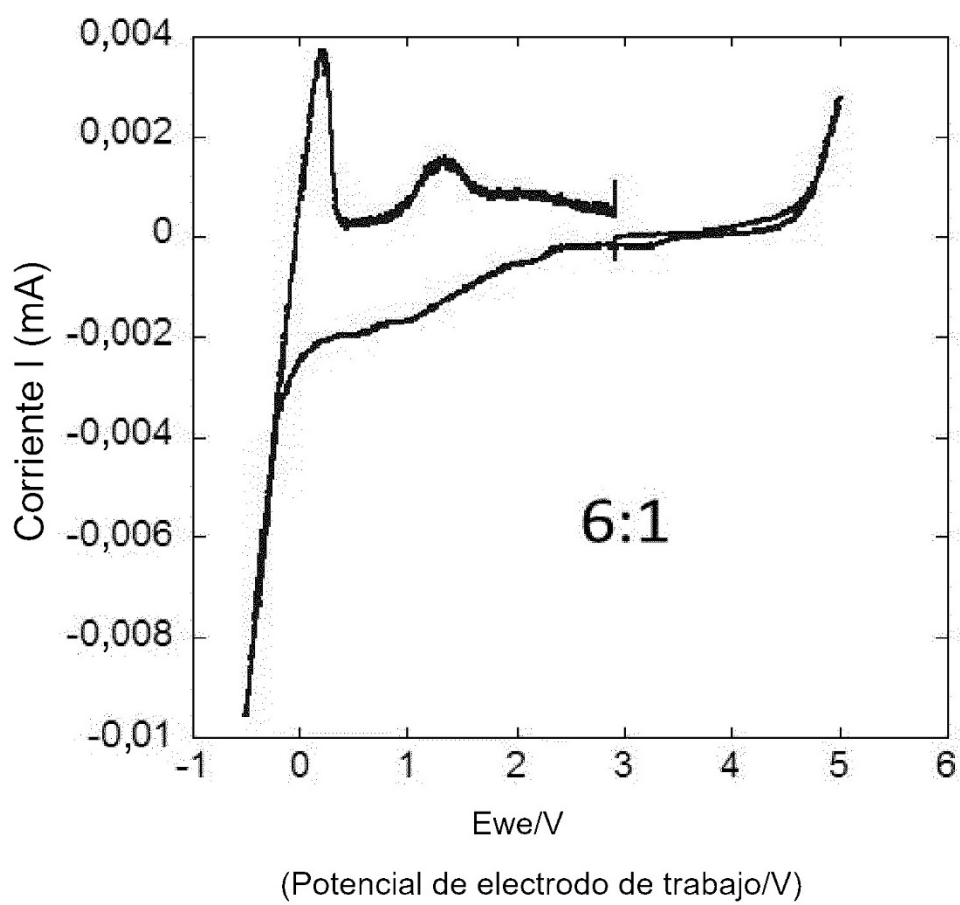


FIG. 4

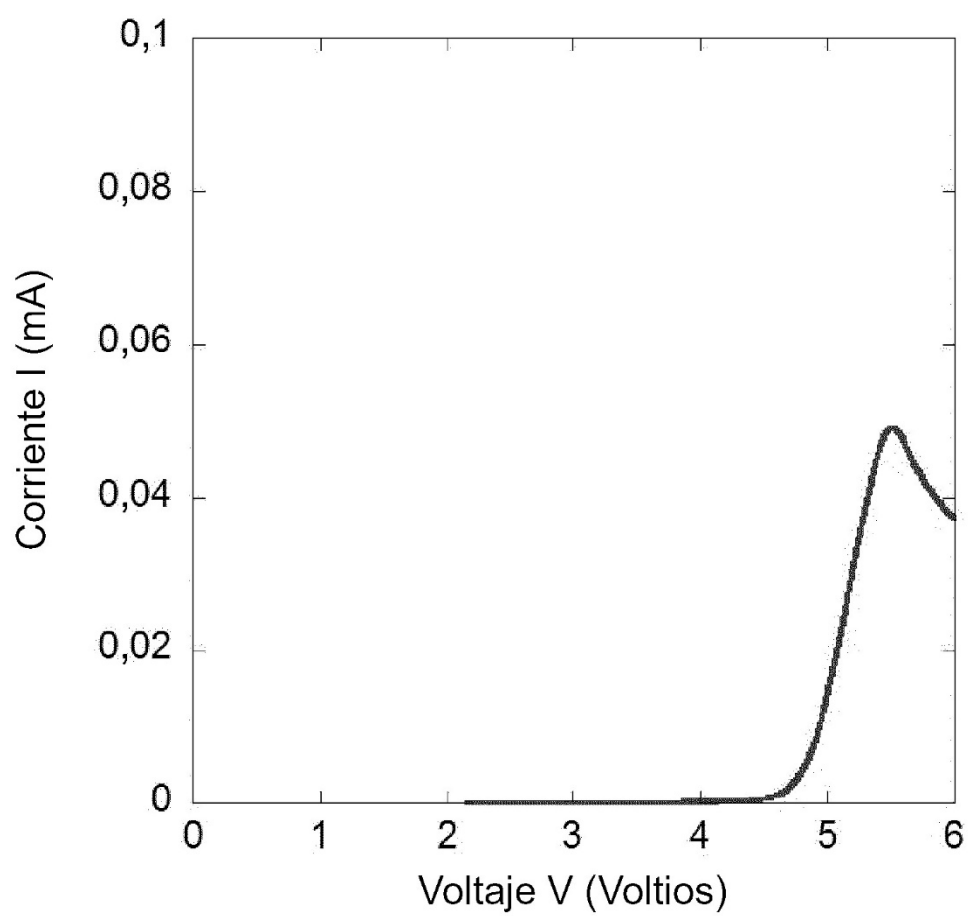
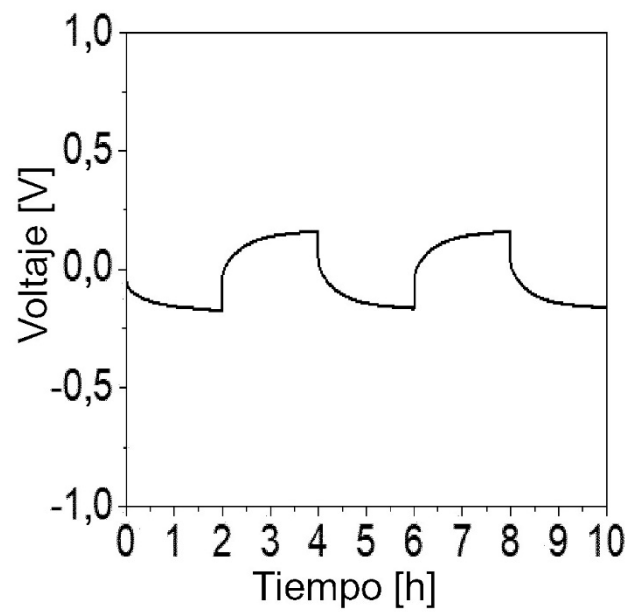
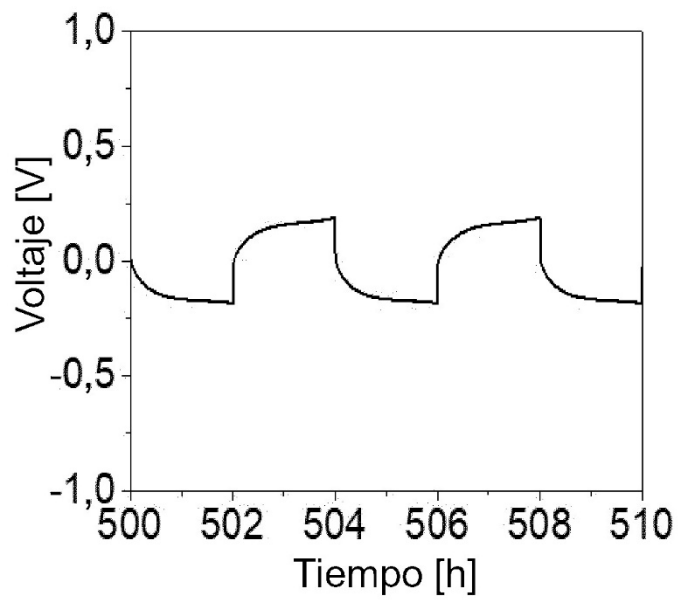


FIG. 5



0-10 horas

FIG. 6A



500-510 horas

FIG. 6B

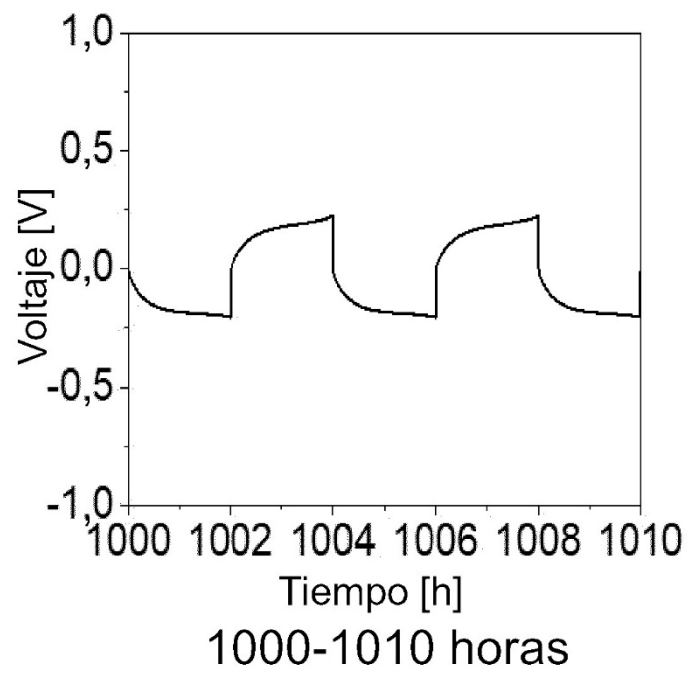


FIG. 6C

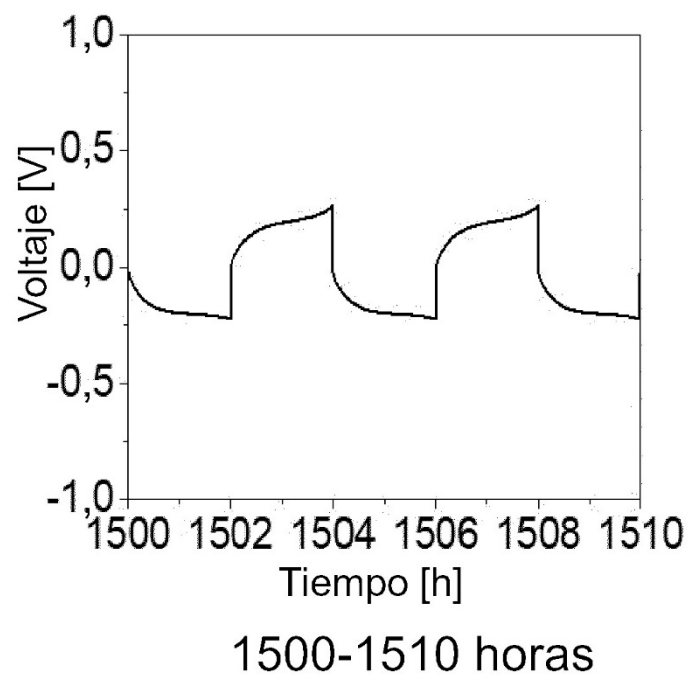
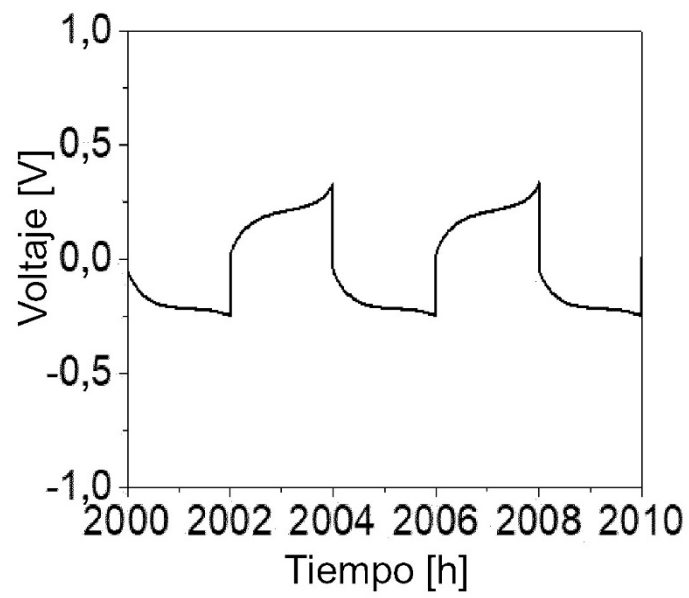
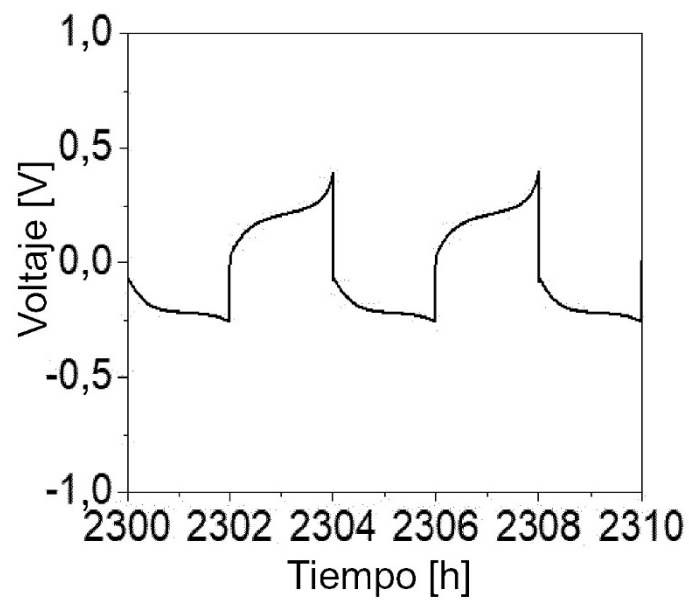


FIG. 6D



2000-2010 horas

FIG. 6E



2300-2310 horas

FIG. 6F