

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 931 980**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2019 PCT/EP2019/068335**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2020 WO20011749**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2019 E 19736384 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2022 EP 3821487**

54 Título: **Nanopartículas de óxido metálico funcionalizadas y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

10.07.2018 EP 18382515

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

05.01.2023

73 Titular/es:

REPSOL, S.A. (100.0%)

C/Méndez Álvaro, 44

28045 Madrid, ES

72 Inventor/es:

NICOLÁS AGUADO, JUAN;

PARÍS ESCRIBANO, RODRIGO;

FEDELI, ELISABETTA;

GARCÍA CALVO, OIHANE;

KVASHA, ANDRIY y

URDAMPILLETA GONZALEZ, IDOIA

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 931 980 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

Nanopartículas de óxido metálico funcionalizadas y procedimiento para su preparación

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de las baterías recargables. En concreto, está relacionado con nanopartículas de óxido metálico funcionalizadas, un electrolito sólido que comprende las mismas, así como con una batería que comprende el electrolito sólido.

10

Antecedentes de la técnica

Las tecnologías de baterías de electrolito sólido, particularmente aquellas que usan electrolitos poliméricos sólidos, han resultado ser una de las soluciones más eficaces para superar los problemas de seguridad observados en las
15 baterías de metal litio con electrolito líquido, tal como el crecimiento de dendritas, escapes térmicos, inflamabilidad y fugas del electrolito líquido.

En este campo, entre los polímeros más utilizados se encuentra el poli(óxido de etileno) (PEO), ya que es un polímero que tiene una buena capacidad para solvatar y disociar altas cantidades de sal de litio incluso a
20 temperatura ambiente. Además, el movimiento de sus cadenas favorece el traslado de iones de Li^+ de un electrodo a otro. No obstante, siendo un polímero semicristalino, la conducción iónica solo es posible en estado fundido (por encima de 60 °C), donde la matriz sólida pierde sus propiedades mecánicas y ya no puede actuar como barrera contra el crecimiento de las dendritas. Debido a las características del PEO, la temperatura de trabajo de este tipo de baterías se establece generalmente entre 60 °C y 90 °C.

25

Durante los últimos años, la investigación se ha centrado en la mejora de la conductividad iónica de electrolitos de polímeros sólidos basados en PEO a temperaturas más bajas evitando la pérdida de propiedades mecánicas. Una de las estrategias propuestas sugiere disminuir la temperatura de fusión y el grado de cristalinidad de la matriz de PEO mediante la adición de nanopartículas inorgánicas (como alúmina, sílice y circonia). Estos aditivos contribuyen
30 a mejorar tanto las propiedades mecánicas como electroquímicas de dichos electrolitos incluyendo la conductividad iónica a temperaturas más bajas. El principal inconveniente de esta solución es la poca afinidad entre las nanopartículas inorgánicas y los medios orgánicos, lo que provoca su separación en macrofases y su precipitación durante la formulación del electrolito.

Para mejorar la afinidad de las nanopartículas inorgánicas con el medio orgánico, en la literatura se han descrito varias estrategias para funcionalizar la superficie de las nanopartículas. Entre ellas, la más común es la funcionalización radial de la superficie de la nanopartícula con diferentes grupos funcionales o con cadenas
40 poliméricas. No obstante, con estas soluciones, solo un bajo porcentaje de fracción orgánica (generalmente alrededor del 10-15 % en peso) se puede injertar en la superficie de las nanopartículas. Incluso con el anclaje de polímeros de alto peso molecular, la baja funcionalización superficial que generalmente se logra no permite obtener el buen rendimiento buscado. Adicionalmente, el elevado precio de los polímeros silanizados necesarios para llevar a cabo la funcionalización incrementa considerablemente el coste del producto final, disminuyendo así el interés en una posible industrialización del procedimiento.

Los documentos US9142863 y US9440849 divulgan un material híbrido orgánico de nanopartículas que contiene una corona polimérica orgánica donde la corona polimérica orgánica está unida covalentemente a un núcleo de nanopartículas inorgánicas. En ambos casos, se obtienen nanopartículas funcionalizadas que tienen unidades
45 laterales/colgantes de bajo peso molecular, cadenas no poliméricas.

Por tanto, aún existe la necesidad de mejorar la compatibilidad entre la matriz polimérica y las nanopartículas para obtener electrolitos sólidos con alta conductividad iónica a menor temperatura de trabajo, alta estabilidad mecánica y electroquímica que permiten lograr baterías de litio de alto rendimiento y durabilidad.

Sumario de la invención

55

Los inventores han encontrado que la funcionalización de una nanopartícula de un óxido metálico seleccionado del grupo formado por Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO , BaO , SrO , CaO y $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ con cepillos de polímeros colgantes, como el polietilenglicol (PEG), permite anclar hasta un 40 % en peso de una fracción orgánica en la
60 superficie de la nanopartícula. Este alto porcentaje de fracción orgánica injertada sobre la superficie de las nanopartículas de óxidos metálicos permite aumentar la compatibilidad entre la matriz polimérica y las nanopartículas. Además de eso, los cepillos de polímeros flexibles pueden facilitar el transporte de iones de litio y, en consecuencia, aumentar la conductividad del electrolito polimérico a temperaturas más bajas. De hecho, la presencia de nanopartículas inorgánicas con cepillos de PEG flexibles dificulta la cristalización del PEO favoreciendo

la formación de una fase amorfa más conductora. Adicionalmente, aunque tienen un alto contenido orgánico, estas nanopartículas continúan actuando como refuerzo mecánico mejorando la resistencia a la perforación del electrolito. Esto puede limitar el crecimiento de las dendritas, que es una de las principales causas de fallo de la batería.

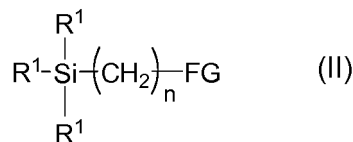
- 5 Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada, que es una nanopartícula de óxido metálico que tiene una superficie con una fracción orgánica unida a ella, donde la fracción orgánica comprende cepillos de polímeros colgantes unidos a una fracción de organosilano que está anclada a la nanopartícula de óxido metálico, donde el óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO , BaO , SrO , CaO y $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$;

10 donde el polímero que forma los cepillos de polímeros es un polímero conductor de iones capaz de solvatar y disociar una cantidad de sal de litio de modo que se obtiene una conductividad iónica de $1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente; y

15 donde la fracción orgánica unida a la nanopartícula de óxido metálico se encuentra en una cantidad de hasta un 40 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada.

Un segundo aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada como se define en el presente documento anteriormente y a continuación, comprendiendo el procedimiento:

- 20 i) hacer reaccionar una nanopartícula de óxido metálico desnuda con un compuesto de organosilano que tiene un grupo funcional reactivo de fórmula (II): donde



25 R^1 se selecciona independientemente de alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_4$), $-\text{Cl}$;

n es un número entero de 0 a 8; y

30 FG es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en acrilato, metacrilato y vinilo, en presencia de un primer disolvente polar, para obtener una nanopartícula de óxido metálico silanizada que tiene una superficie con un grupo funcional reactivo unido a ella, donde el óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO , BaO , SrO , CaO y $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; y

- 35 ii) someter un polímero conductor de iones que tiene un grupo funcional polimerizable adecuado para la polimerización radicalaria unido al mismo a una polimerización radicalaria en presencia de un iniciador radicalario y la nanopartícula de óxido metálico silanizada obtenida en la etapa i), en presencia de un primer disolvente polar, para obtener una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada como se define en el presente documento arriba y abajo, donde la fracción orgánica unida a la nanopartícula de óxido metálico se encuentra en una cantidad de hasta un 40 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada; y
- 40 donde el polímero conductor de iones es capaz de solvatar y disociar una cantidad de sal de litio de modo que se obtiene una conductividad iónica de $1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Particularmente, el iniciador radicalario está libre en solución.

Un tercer aspecto de la invención se refiere a un electrolito sólido que comprende:

- 45 - una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada como se define en la presente divulgación;
- una sal de litio como fuente de iones de litio;
- una matriz polimérica conductora de iones.

Un cuarto aspecto de la invención se refiere a un electrodo positivo que comprende un aglutinante conductor iónico
50 que comprende una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada como se define en el presente documento anteriormente y a continuación y una matriz polimérica conductora iónica.

Un quinto aspecto de la invención se refiere a una batería de litio que comprende:

- 55 a) un electrodo negativo;
b) un electrodo positivo; y
c) un electrolito sólido como se define en el presente documento anteriormente y a continuación interpuesto entre el cátodo y el ánodo.

Sorprendentemente, tal como se puede observar en los ejemplos y ejemplos comparativos, las baterías que comprenden el electrolito sólido que comprende la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada con cepillos de polímeros colgantes como se define en la presente divulgación muestran un rendimiento electroquímico sorprendentemente bueno, debido a una conductividad mejorada sin tener un efecto perjudicial sobre las propiedades mecánicas del electrolito sólido.

Breve descripción de los dibujos

- La figura 1 muestra los datos de conductividad iónica obtenidos a diferentes temperaturas (A: 60 °C; B: 40 °C y 50 °C) de electrolitos sólidos con nanopartículas de Al_2O_3 desnudas (MP-HAL_20, MP-HAL_21 y MP-HAL_22), de electrolitos sólidos que contienen nanopartículas de Al_2O_3 funcionalizadas con cadenas de PEG radiales (MP-HAL_38), y de electrolitos sólidos con nanopartículas de Al_2O_3 con cepillos de PEG colgantes (MP-HAL_32, MP-HAL_33 y MP-HAL_34).
- La figura 2 muestra los datos de conductividad iónica de electrolitos sólidos: PEO + LiTFSI, PEO + LiTFSI + nano- Al_2O_3 (MP_HAL_22), PEO + LiTFSI + nano- Al_2O_3 funcionalizado con cepillos de PEG colgantes (MP_HAL_34) y PEO + LiTFSI + nano- Al_2O_3 funcionalizado con cadenas de PEG radiales (MP_HAL_38).
- La figura 3 muestra el rendimiento electroquímico de celdas de tipo moneda de estado sólido con diferentes electrolitos sólidos: (a) capacidad de descarga específica (Q), (b) eficiencia coulombica (CE). Descripción de la celda: ánodo: litio metálico (100 μm), cátodo: LiFePO_4 (cargando 0,5 mAh/cm²). Condiciones de ciclado: 60 °C, intervalo de ciclado 2,5-3,8 V, corriente de carga de 0,2 C, corriente de descarga de 0,5 C, 100 % de profundidad de descarga (DoD).
- La figura 4 muestra el rendimiento electroquímico de baterías de bolsa de estado sólido que tienen un electrolito sólido de PEO + LiTFSI + nano- Al_2O_3 funcionalizado con cepillos de PEG colgantes (MP_HAL_34). Descripción de la batería: ánodo: litio metálico (50 μm), cátodo: LiFePO_4 (cargando 0,6 mAh/cm²). Condiciones de ciclado: 60 °C, intervalo de ciclado 2,5-3,8 V, corriente de carga de 0,2 C, corriente de descarga de 0,5 C, 80 % de profundidad de descarga (DoD).

Descripción detallada de la invención

En aras de la comprensión, se incluyen las siguientes definiciones y se espera que se apliquen a lo largo de la descripción, reivindicaciones y dibujos.

La expresión "tamaño de partícula", como se usa en el presente documento, se refiere al diámetro, independientemente de la forma real de la partícula. El término "diámetro", como se usa en el presente documento, significa el diámetro equivalente de la esfera, es decir, el diámetro de una esfera que tiene el mismo patrón de difracción, cuando se mide por difracción láser, que la partícula. El diámetro de las nanopartículas se puede medir mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las mediciones de TEM se pueden realizar en JEOL 2010 F que funciona con un voltaje de aceleración de 200 kV. La caracterización de las nanopartículas se puede realizar depositando una gota de dispersión de nanopartículas altamente diluida (0,1 mg/ml) en heptano sobre una rejilla recubierta de Formvar, estabilizada con película de carbono evaporado, rejilla FCF300-Cu-25 de Electron Microscopy Science. Los tamaños de paso, orificio y barra son 84, 61 y 23 μm , respectivamente (300 mesh). El tamaño promedio y la distribución de tamaños se pueden calcular midiendo las dimensiones de una cantidad representativa de nanopartículas mediante esta técnica. Los paquetes de software de procesamiento de imágenes se utilizan para cuantificar el tamaño de las partículas y la distribución de tamaños. Un ejemplo de tal software es Pebbles (véase S. Mondini, *et al.*, "PEBBLES y PEBBLE JUGGLER: software for accurate, unbiased, and fast measurement and analysis of nanoparticle morphology from transmission electron microscopy (TEM) micrographs", *Nanoscale*, 2012, 4, 5356-5372).

Como se usa en el presente documento, la expresión "polímero conductor de iones" significa un polímero capaz de solvatar y disociar una cantidad de sal de litio de modo que se obtiene una conductividad iónica de la mezcla polímero-sal de $1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. La conductividad iónica se mide mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). De acuerdo con este método de medición, se emplearon celdas de tipo moneda simétricas (2025) con electrodos de bloqueo de acero inoxidable (SS). Se aplicó una amplitud sinusoidal de 20 mV en el intervalo de frecuencia de 1 MHz - 1 Hz a diferentes temperaturas de 80 °C a 30 °C cada 10 °C. Los ensayos se realizaron utilizando una cámara climática dinámica. Se permitió que las celdas se estabilizaran 1 hora a cada temperatura antes de la medición. Los espectros de EIS se ajustaron utilizando el software ZView 3.5 (Scribner). Para cada membrana de electrolito sólido, se ensamblaron tres celdas para garantizar la buena reproducibilidad de los resultados.

Como se usa en el presente documento, la expresión "cepillo de polímero" se refiere a un polímero lineal en el que la cadena principal está injertada con cadenas colgantes de polímero (véase Figura 1C en Gregory, A., Stenzel, M. H. "Complex polymer architectures via RAFT polymerization: From fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature's building blocks", Progress in Polymer Science, 2012, vol. 37(1), págs. 38-105).

5

Como se usa en el presente documento, la expresión "fracción orgánica" se refiere a los cepillos de polímeros colgantes, incluida la fracción de organosilano a la que están unidas, es decir, todo lo que está anclado a la nanopartícula de óxido metálico desnuda.

10 La expresión "alcoxi (C₁-C₄)" se refiere a un grupo O-alquilo (C₁-C₄), donde "alquilo C₁-C₄" se refiere a un radical de cadena alifática lineal o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de alquilo (C₁-C₄) son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo. Particularmente, el alcoxi (C₁-C₄) es metoxi o etoxi.

15 La expresión "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de aproximadamente 20 °C a 25 °C.

Todos los porcentajes usados en el presente documento son en peso de la composición total, a menos que se determine de otro modo.

20 Como se usa en el presente documento, los artículos indefinidos "un" y "una" son sinónimos de "al menos un/a" o "un/a o más". A menos que se indique de otro modo, los artículos definidos usados en el presente documento, tales como "el/la", también incluyen el plural del sustantivo.

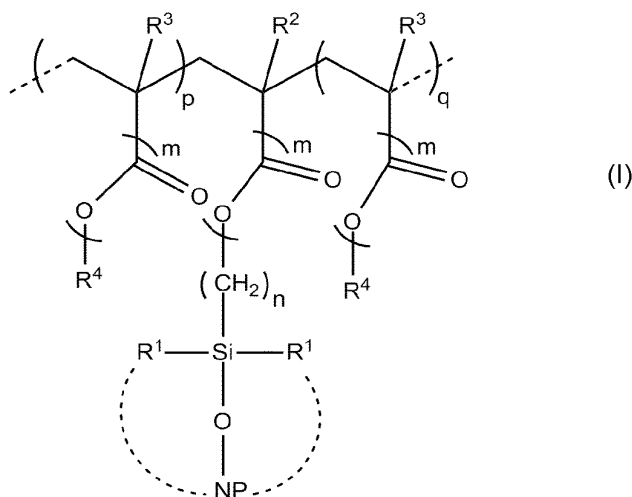
Tal como se mencionó anteriormente, un primer aspecto se refiere a una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada que es una nanopartícula de óxido metálico que tiene cepillos de polímeros colgantes que están anclados a la nanopartícula de óxido metálico a través de una fracción de organosilano. Particularmente, el óxido metálico es alúmina (Al₂O₃).

Las nanopartículas de óxido metálico están disponibles comercialmente (US Research Nanomaterials), también dentro de los intervalos de tamaño de partícula mencionados. Adicionalmente, las nanopartículas de óxido metálico se pueden obtener por métodos mecánicos conocidos, tales como molienda y/o tamizado, o por métodos químicos, tales como precipitación, evaporación de metales, pirólisis láser, métodos en fase gaseosa y método de reducción químico-plasmática. En un caso particular, las nanopartículas de óxido metálico con tamaño y forma controlados se pueden sintetizar añadiendo soluciones básicas (KOH, NaOH) a una solución de precursor de sal metálica en las concentraciones requeridas para obtener las dimensiones deseadas. Dependiendo del catión metálico, las nanopartículas de óxido metálico se pueden obtener directamente. No obstante, en algunos casos, se requiere un tratamiento de recocido adicional para inducir las transiciones de la fase formada a la nanopartícula de óxido metálico. Estos métodos son ampliamente conocidos y utilizan equipos comúnmente disponibles.

40 Las nanopartículas de óxido metálico se pueden funcionalizar uniendo diferentes compuestos orgánicos en su superficie, para obtener propiedades fisicoquímicas adicionales, como mejor dispersabilidad y conductividad.

En una realización, la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada de la presente divulgación está representada por una estructura de fórmula (I):

45



donde NP es una nanopartícula de óxido metálico, donde el óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO , BaO , SrO , CaO y $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$;

- 5 R^1 es independientemente un radical seleccionado de alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_4$) y $-\text{Cl}$, o alternativamente, es un birradical que está unido a $-\text{O}-$ a la nanopartícula, y la línea discontinua ($- - -$) significa un enlace cuando R^1 es un birradical;
- 10 R^2 y R^3 se seleccionan independientemente de $-\text{CH}_3$ y $-\text{H}$;
- 15 R^4 es una cadena polimérica conductora de iones, donde el polímero conductor de iones es un polímero capaz de solvatar y disociar una cantidad de sal de litio de modo que se obtiene una conductividad iónica de $1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente;
- 20 n es un número entero de 0 a 8; m se selecciona independientemente de un número entero de 0 a 1; y
 q y p son iguales o diferentes y son tales que la fracción orgánica en la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada final está en una cantidad del 10 % en peso al 40 % en peso, del 20 % en peso al 40 % en peso, o del 30 % en peso al 40 % en peso, con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada; y
 donde la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada representada por la fórmula (I) tiene una o más fracciones de organosilano ancladas a los que se unen cepillos de polímeros colgantes.
- 25 Aunque la fracción orgánica unida a la nanopartícula de óxido metálico está representado en la fórmula (I) por una fracción de organosilano anclada a la que está unido el cepillo de polímeros colgantes, debe entenderse que uno o más de estos cepillos de polímeros colgantes anclados unidos a una fracción de organosilano pueden estar presentes en la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada final y su número estará determinado por el impedimento estérico.
- 30 Adicionalmente, como se representa por la línea discontinua en los extremos de la cadena polimérica en la fórmula (I) y como se infiere del procedimiento llevado a cabo para preparar la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada de la presente divulgación, los cepillos de polímeros colgantes se pueden vincular a más de una fracción de organosilano, donde cada una de ellas puede estar anclada a una nanopartícula de óxido metálico diferente. Por tanto, en una realización particular de la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada de la presente divulgación, al menos uno de los cepillos de polímeros colgantes está unido a al menos dos fracciones de organosilano, estando anclada cada una de las fracciones de organosilano a una nanopartícula de óxido metálico diferente.
- 35 Por tanto, también forma parte de la invención una combinación de a) una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada donde los cepillos de polímeros colgantes están unidos a fracciones de organosilano ancladas a la misma nanopartícula de óxido metálico y b) una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada donde al menos uno de los cepillos de polímeros colgantes está unido a al menos dos fracciones de organosilano donde cada una de las fracciones de organosilano está anclada a una nanopartícula de óxido metálico diferente.
- 40 En una realización particular de la nanopartícula funcionalizada de la presente divulgación, el óxido metálico es Al_2O_3 , el R^1 es metoxi o un birradical que está unido a $-\text{O}-$ a la nanopartícula, R^2 es $-\text{CH}_3$, R^3 es $-\text{H}$, n es 3; m es 1. Particularmente, q y p son iguales o diferentes y son tales que la fracción orgánica en la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada final está en una cantidad del 30 % en peso al 40 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada.
- 45 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el polímero conductor de iones usado para formar los cepillos de polímeros colgantes anclados a la nanopartícula de óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en poli(óxido de etileno); poli(óxido de propileno); un poli(líquido iónico) compuesto por una amina cuaternaria, un catión pirrolidinio o imidazolio coordinado con una bis(trifluorometano)sulfonimida (TFSI $^-$) o un anión bis(fluorosulfonil)imida (FSI $^-$); un polialquilencarbonato; y mezclas de los mismos, y copolímeros de los mismos. Particularmente, el polímero conductor de iones es poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno). Los polímeros mencionados anteriormente están disponibles comercialmente.
- 50 En concreto, los polialquilencarbonatos son polímeros que muestran unidades de éter y carbonato. Se pueden preparar por copolimerización de uno o más epóxidos con CO_2 . Los ejemplos de carbonatos de polialquileño incluyen, pero sin limitación, carbonato de polietileno (obtenible por copolimerización de óxido de etileno y dióxido de
- 60

carbono), carbonato de policiclohexileno (obtenible por copolimerización de óxido de ciclohexeno y dióxido de carbono), y carbonato de polipropileno (obtenible por copolimerización de óxido de propileno y dióxido de carbono).

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares
5 definidas anteriormente, la cantidad de fracción orgánica unida a la nanopartícula de óxido metálico es del 10 % en peso al 40 % en peso, del 20 % en peso al 40 % en peso, o del 30 % en peso al 40 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada. La cantidad de fracción orgánica unida a la nanopartícula de óxido metálico se puede determinar mediante análisis termogravimétrico (TGA), por ejemplo, utilizando un instrumento TA Q500 empleando una bandeja de aluminio con una pequeña cantidad de muestra (3-5 mg) y registrando los
10 experimentos en condiciones dinámicas bajo atmósfera de nitrógeno calentando a razón de 10 °C/min de 30 °C a 800 °C.

El anclaje se produce, por lo general, pero sin limitación, a través de enlaces covalentes creados entre el óxido metálico y ciertos grupos como los grupos silano, que forman parte de una molécula orgánica (véase M. A. Neouze y
15 U. Schubert "Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands" Monatsh Chem, 2008, vol. 139, págs. 183-195). Ejemplos de rutas típicas para funcionalizar nanopartículas se encuentran en la disolución de un organosilano en un disolvente, se dispersan las nanopartículas en la solución y se mantiene el sistema en agitación durante un cierto tiempo para permitir que la superficie de la nanopartícula sea recubierta por el organosilano. El procedimiento puede requerir procedimientos adicionales tales como filtrado,
20 purificación y/o tratamientos de temperatura o ultrasonidos para obtener el producto final purificado.

Por simple exposición al agua o al aire, los grupos -OH se forman en la superficie de las nanopartículas de óxido metálico, particularmente de nanopartículas de alúmina (Al_2O_3). Por lo tanto, los grupos -OH siempre estarán presentes en la superficie de las nanopartículas de óxido metálico sin que sea necesario un tratamiento superficial
25 especial.

Por tanto, tal como se mencionó anteriormente, la funcionalización de la nanopartícula de óxido metálico puede llevarse a cabo en dos sencillas etapas de reacción. En una primera etapa i), las partículas de óxido metálico desnudas se hacen reaccionar con un organosilano que tiene en su estructura un grupo funcional reactivo que es un
30 grupo funcional polimerizable, en presencia de un disolvente polar. La reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente. Por tanto, se obtiene una nanopartícula silanizada que tiene una función reactiva que es una función polimerizable unida a su superficie. Esta nanopartícula silanizada que tiene un grupo funcional polimerizable es una especie de comonomero que participa en la reacción de polimerización junto con el polímero conductor de iones que tiene un grupo funcional polimerizable adecuado para la polimerización radicalaria unido al mismo.

35 A continuación, en una segunda etapa ii), se hace reaccionar la nanopartícula de óxido metálico silanizada, es decir, copolimerizada, con un polímero conductor de iones que tiene un grupo funcional polimerizable adecuado para la polimerización radicalaria unido al mismo para unir cepillos de polímeros colgantes en la superficie de la nanopartícula silanizada. Esta última etapa se lleva a cabo mediante polimerización radicalaria en presencia de un
40 iniciador radicalario tal como un iniciador térmico o un fotoiniciador, y de un disolvente polar. El iniciador radicalario se añade como reactivo libre en solución. El material resultante está compuesto por nanopartículas de óxido metálico que se funcionalizan con largas cadenas de polímeros con cepillos de polímeros conductores iónicos colgantes injertados en la cadena principal. Tal como se mencionó anteriormente, las nanopartículas de óxido metálico se pueden unir entre sí a través de algunas de las cadenas de polímeros en forma de cepillo largos
45 mencionados. El uso de tal arquitectura se considera una alternativa mucho más práctica, fácilmente ajustable y económica a las nanopartículas de óxido metálico funcionalizadas radiales comunes que generalmente requiere el uso de polímeros de organosilano específicos, caros y no siempre disponibles comercialmente.

Ejemplos de disolventes polares son, pero sin limitación, tetrahidrofurano, metanol, etanol, propanol, isopropanol,
50 agua, acetato de etilo, diclorometano, acetonitrilo, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo y acetona.

Dependiendo de la naturaleza del monómero, el iniciador y el tipo de polimerización radicalaria, la reacción puede realizarse a una temperatura de aproximadamente 25 °C a 120 °C, con o sin irradiación a una longitud de onda de 180 nm a 800 nm. Particularmente, cuando se usa un iniciador térmico la polimerización radicalaria se lleva a cabo a
55 una temperatura de 60 °C a 120 °C, y cuando se usa un fotoiniciador la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con irradiación a una longitud de onda de 180 nm a 800 nm.

El polímero adecuado tiene que ser capaz de solvatar y disociar una gran cantidad de sal de litio para conseguir una conductividad iónica en el electrolito sólido entre $1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $1 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente.

60 Las nanopartículas de óxido metálico desnudas pueden tener un diámetro promedio de 1 nm a 100 nm, de 1 nm a 50 nm o de 1 nm a 10 nm. Particularmente, tienen una distribución de tamaño de partícula aguda.

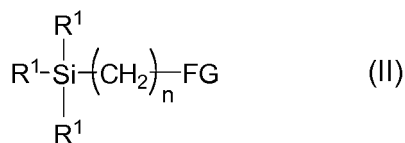
En una realización del procedimiento de la presente divulgación, el polímero conductor de iones se selecciona de poli(óxido de etileno); poli(óxido de propileno); un poli(líquido iónico) compuesto por una amina cuaternaria, un catión pirrolidinio o imidazolio coordinado con una bis(trifluorometano)sulfonimida (TFSI⁻) o un anión bis(fluorosulfonil)imida (FSI⁻); un polialquilencarbonato; y mezclas de los mismos, y copolímeros de los mismos;

- 5 y el grupo funcional polimerizable adecuado para la polimerización radicalaria se selecciona del grupo que consiste en metacrilato, acrilato y vinilo.

Particularmente, los polímeros conductores de iones que tienen un grupo funcional polimerizable adecuado para la polimerización radicalaria unido a ellos se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de poli(etilenglicol)-metil
 10 éter (PEGMEA), metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter (PEGMEME), N,N,N,N-butildimetilmetacrilatoiloxetilamonio bis(trifluorometilsulfonil)imida, 3-etil-1-vinilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida, 3-etil-1-vinilimidazolio bis(fluorometilsulfonil)imida. Más particularmente, los polímeros conductores de iones que tienen un grupo funcional polimerizable adecuado para la polimerización radicalaria unido a ellos es acrilato de poli(etilenglicol) metil éter (PEGMEA), o metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter (PEGMEME). Incluso más particularmente, el polímero que
 15 tiene un grupo funcional polimerizable es PEGMEA, tal como acrilato de poli(etilenglicol) metil éter Mn 480 g/mol.

En otra realización del procedimiento de la presente divulgación, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la cantidad de fracción orgánica unida a la nanopartícula de óxido metálico es del 10 % en peso al 40 % en peso, del 20 % en peso al 40 % en peso, o del 30 %
 20 en peso al 40 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada.

Los ejemplos de compuestos de organosilano que tienen una fracción polimerizable se pueden representar mediante la siguiente fórmula (II):



25

donde

- 30 R¹ se selecciona independientemente de alcoxi (C₁-C₄) y Cl;
 n es un número entero de 0 a 8; y
 FG es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en acrilato, metacrilato y vinilo.

Ejemplos de organosilanos adecuados que tienen una fracción polimerizable son, pero sin limitación, metacrilato de (trimetoxisilil)propilo, acrilato de (trimetoxisilil)propilo, aliltriclorosilano, triclorovinilsilano, aliltriethoxisilano, aliltrimetoxisilano, dietoxi(metil)vinilsilano, dimetoximetilvinilsilano, octeniltriclorosilano, metacrilato de 3-
 35 (triclorosilil)propilo, trietoxivinilsilano, trimetoxi(7-octen-1-il)silano, viniltrimetoxisilano. En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el organosilano es metacrilato de (trimetoxisilil)propilo.

- 40 Particularmente, la cantidad de compuesto de organosilano utilizada para llevar a cabo la etapa i) está en una relación en peso de 1,1:1 a 3:1, tal como 2:1, con respecto a la cantidad de nanopartículas de óxido metálico.

También particularmente, la cantidad de organosilano en las nanopartículas de óxido metálico silanizadas es del 1 % en peso al 15 % en peso, particularmente del 8 % en peso al 10 % en peso con respecto a la cantidad de
 45 nanopartículas de óxidos metálicos silanizadas.

Ejemplos de iniciadores térmicos para la polimerización radicalaria son, pero sin limitación, azocompuestos tales como 2-2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN), peróxidos inorgánicos tales como el persulfato de amonio, peróxidos orgánicos tales como peróxido de *tert*-butilo, peroxibenzoato de *tert*-butilo, peróxido de dicumilo, fotoiniciadores orgánicos como la benzofenona, iniciadores de polimerización radicalaria mediada por nitróxido (NMP) tales como
 50 (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)óxido o (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxidanilo (TEMPO), iniciadores de polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP), tales como haluros de alquilo, o iniciadores de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), tales como ditiobenzoatos, tritiocarbonatos, ditiocarbamato y xantanatos.

55

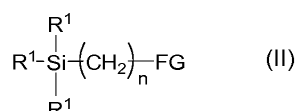
En una realización del procedimiento para funcionalizar la nanopartícula de óxido metálico, la nanopartícula de óxido metálico desnuda es una nanopartícula de Al₂O₃, el organosilano que tiene una fracción polimerizable es metacrilato de (trimetoxisilil)propilo, y los polímeros que tienen un grupo funcional polimerizable son un poli(óxido de etileno) que

tiene un grupo funcional polimerizable seleccionado del grupo que consiste en metacrilato, acrilato y vinilo, particularmente el PEGMEA.

En otra realización particular más, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la cantidad de polímero que tiene un grupo funcional polimerizable está en una relación en peso de 1,1:1 a 3:1 con respecto a la cantidad de nanopartículas de óxido metálico silanizadas, y la cantidad de iniciador radicalario es del 0,1 % en peso al 5 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula de óxido metálico silanizada.

10 También forma parte de la invención una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada obtenible mediante el procedimiento mencionado anteriormente. Por tanto, también forma parte de la invención una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada obtenible mediante un procedimiento que comprende:

15 i) hacer reaccionar una nanopartícula de óxido metálico desnuda con un compuesto de organosilano que tiene un grupo funcional reactivo de fórmula (II):



donde

20

R¹ se selecciona independientemente de alcoxi (C₁-C₄), -Cl;

n es un número entero de 0 a 8; y

FG es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en acrilato, metacrilato y vinilo,

25

en presencia de un primer disolvente polar, para obtener una nanopartícula de óxido metálico silanizada que tiene una superficie con un grupo funcional reactivo unido a ella, donde el óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, MgO, ZnO, BaO, SrO, CaO y Li₇La₃Zr₂O₁₂; y

30

ii) someter un polímero conductor de iones que tiene un grupo funcional polimerizable adecuado para la polimerización radicalaria unido al mismo a una polimerización radicalaria en presencia de un iniciador radicalario y la nanopartícula de óxido metálico silanizada obtenida en la etapa i), en presencia de un primer disolvente polar, para obtener una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada como se define anteriormente;

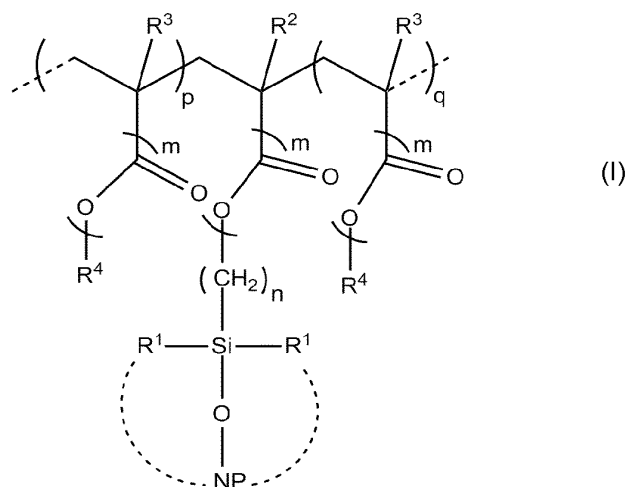
35

donde la fracción orgánica unida a la nanopartícula de óxido metálico se encuentra en una cantidad de hasta un 40 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada; y

donde el polímero conductor de iones es capaz de solvatar y disociar una cantidad de sal de litio de modo que se obtiene una conductividad iónica de 1·10⁻² S·cm⁻¹ a 1·10⁻⁹ S·cm⁻¹ a temperatura ambiente. Particularmente, el iniciador radical está libre en solución;

Todas las realizaciones particulares del procedimiento son también realizaciones particulares de la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada obtenible por dicho procedimiento.

En una realización, la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada está representada por una estructura de fórmula (I):



donde NP es una nanopartícula de óxido metálico, donde el óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO , BaO , SrO , CaO y $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$;

R^1 es un radical independiente seleccionado de alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_4$) y $-\text{Cl}$, o alternativamente, es un birradical que está unido a $-\text{O}-$ a la nanopartícula, y la línea discontinua $(- - -)$ significa un enlace cuando R^1 es un birradical;

R^2 y R^3 se seleccionan independientemente de $-\text{CH}_3$ y $-\text{H}$;

R^4 es una cadena polimérica conductora de iones, donde el polímero conductor de iones es un polímero capaz de solvatar y disociar una cantidad de sal de litio de modo que se obtiene una conductividad iónica de $1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente;

n es un número entero de 0 a 8; m se selecciona independientemente de un número entero de 0 a 1; y

q y p son iguales o diferentes y son tales que la fracción orgánica en la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada final está en una cantidad del 10 % en peso al 40 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada; y

donde la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada representada por la fórmula (I) tiene una o más fracciones de organosilano ancladas a los que se unen cepillos de polímeros colgantes.

Preparación del electrolito sólido

Tal como se mencionó anteriormente, un aspecto de la invención se refiere a un electrolito sólido que comprende una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada como se define en la presente divulgación; una sal de litio como fuente de iones de litio; y una matriz polimérica conductora de iones.

Para preparar el electrolito sólido, las nanopartículas de óxido metálico funcionalizadas de acuerdo con la presente divulgación se dispersan homogéneamente en un medio electrolítico que contiene un disolvente, la sal de litio y, donde, más tarde después, se añade un polímero conductor de iones bajo agitación, particularmente por agitación mecánica, para obtener una dispersión homogénea. Esta dispersión se utilizará para obtener el electrolito sólido, por ejemplo, mediante fundición con un Doctor Blade sobre un soporte adecuado como una lámina de teflón, y eliminando el disolvente por evaporación. Las nanopartículas con diferente funcionalización superficial se pueden mezclar en la matriz polimérica conductora iónica.

En una realización del electrolito sólido, la cantidad de partículas de óxido metálico en el electrolito sólido es del 0,5 % en peso al 20 % en peso, particularmente del 5 % en peso al 15 % en peso, más particularmente del 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de nanopartículas de óxido metálico funcionalizadas, sal de litio y polímero conductor de iones.

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la bis(trifluorometano)sulfonimida de litio (LiTFSI), bis(fluorosulfonil)imida de litio (LiFSI),

bis(oxalato)borato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{Vaya}_4)_2$ o LIBOB), sulfonato de trifluorometano de litio (triflato de litio o $\text{LiCF}_3\text{O}_3\text{S}$), LiNO_3 , LiBF_4 , LiClO_4 , bis(perfluoroetanosulfonil)imida de litio (LiBETI), y combinaciones de los mismos.

5 Todavía en otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la cantidad de sal de litio en el electrolito sólido es del 10 % en peso al 35 % en peso, particularmente del 15 % en peso al 25 % en peso, con respecto a la cantidad total de nanopartículas de óxido metálico funcionalizadas, sal de litio y polímero conductor iónico.

10 Ejemplos de polímeros conductores de iones que forman la matriz polimérica conductora de iones son, pero sin limitación, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(metacrilato de metilo), poli(dialildimetilamonio bis(fluorosulfonil)imida), poli(dialildimetilamonio bis(trifluorometanosulfonil)imida), poli(carbonato de etileno), poli(carbonato de propileno), poli(sulfonato de estireno) de litio, y mezclas o copolímeros de los mismos, o copolímeros de los mismos con poliestireno o poliacrilonitrilo. Particularmente, el polímero conductor iónico es poli(óxido de etileno) de 600.000 g/mol.

15 En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la cantidad de polímero conductor de iones en el electrolito sólido es del 86 % en peso al 45 % en peso, particularmente del 80 % en peso al 60 % en peso, con respecto a la cantidad total de nanopartículas de óxido metálico funcionalizadas, sal de litio y polímero conductor iónico.

20 En una realización más particular, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la cantidad de polímeros conductores iónicos es del 78 % en peso al 65 % en peso, la cantidad de sal de litio es del 20 % en peso al 25 % en peso, y la cantidad de nanopartículas de óxido metálico funcionalizadas es del 2 % en peso al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de los tres componentes.

30 Como lo mencionado, las nanopartículas de óxido metálico funcionalizadas se utilizan en el procedimiento para la preparación del electrolito sólido divulgado en el presente documento, las cantidades antes mencionadas de nanopartículas, los tamaños de partícula y las partículas inorgánicas particulares también definen realizaciones particulares del procedimiento para la preparación del electrolito sólido.

35 Los procedimientos de la presente divulgación tienen varias ventajas tales como la simplicidad del método para sintetizar las nanopartículas de óxidos metálicos funcionalizadas, y el bajo coste y escalabilidad del procedimiento para la preparación del electrolito sólido.

40 Tal como se mencionó anteriormente, un cuarto aspecto de la invención se refiere a una batería de litio que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito sólido como se define en el presente documento anteriormente interpuesto entre el cátodo y el ánodo. En una realización, el ánodo es metal de litio. En otra realización, el ánodo es un ánodo de grafito.

45 A lo largo de la descripción y en las reivindicaciones, la palabra "comprender" y variaciones de la misma, no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Asimismo, la palabra "comprender" abarca el caso de "consistir en". Objetos adicionales, ventajas y características de la invención serán evidentes para los expertos en la materia tras examinar la descripción o pueden aprenderse poniendo en práctica la invención.

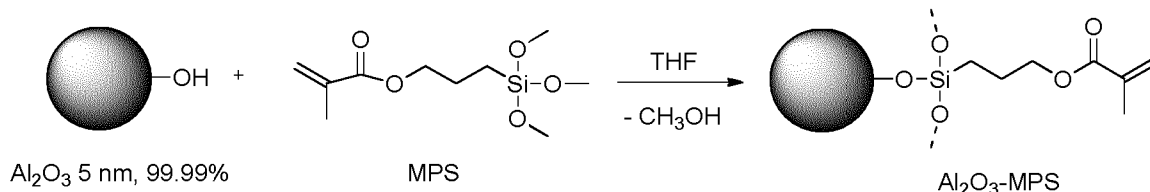
50 Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y estos no pretenden ser limitantes de la presente invención. Los signos de referencia relacionados con los dibujos y puestos entre paréntesis en una reivindicación, son únicamente para intentar aumentar la inteligibilidad de la reivindicación y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la reivindicación. Asimismo, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas descritas en el presente documento.

Ejemplos

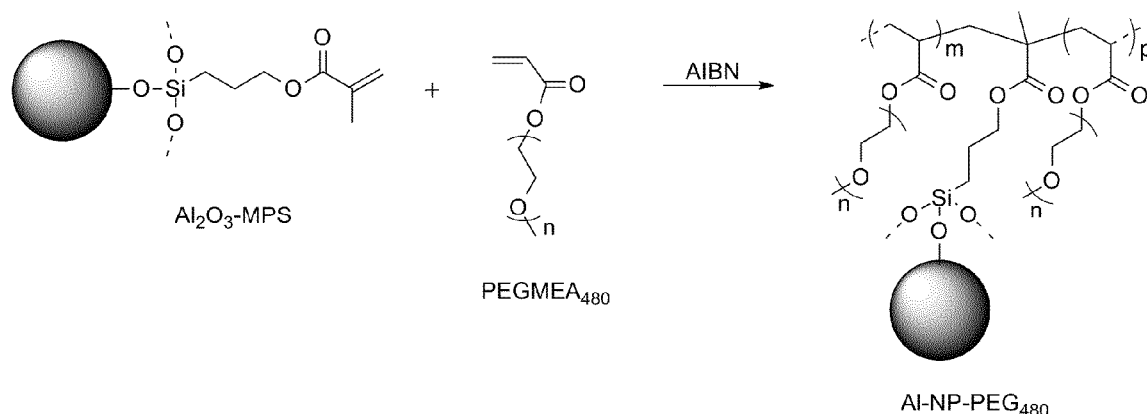
Materiales y equipamiento

55 La bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) se adquirió de Solvionic (>99 %); nanopartículas de alúmina, tamaño de partícula promedio: 5 nm, pureza: 99,99 %, de US Research Nanoparticles Inc.; metacrilato de (trimetoxisilil)propilo (MPS) de Alfa Aesar; 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) de Acros Organics; y acrilato de poli(etilenglicol) metil éter Mn 480 g/mol (PEGMEA) de Aldrich.

60 El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo con un TA instrument Q500 empleando una bandeja de aluminio con una pequeña cantidad de muestra (3-5 mg). Los experimentos se registraron en condiciones dinámicas bajo atmósfera de nitrógeno calentando a una velocidad de 10 °C/min de 30 °C a 800 °C.

Ejemplo 1 - Preparación de nanopartículas de Al_2O_3 funcionalizadas (AI-NP-PEG₄₈₀)**a) Funcionalización de superficie de nanopartículas de Al_2O_3 con MPS (Al_2O_3 -MPS)**

10 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, se agitaron metacrilato de (trimetoxisilil)propilo (MPS) y nanopartículas de Al_2O_3 desnudas de 5 nm de diámetro (secadas a 120 °C durante la noche antes de su uso) en una relación en peso de 0,5:1 en tetrahidrofurano (THF) a temperatura de reflujo en atmósfera de nitrógeno durante la noche. La suspensión se centrifugó y la fracción líquida se eliminó y se añadió THF nuevo. La mezcla se centrifugó de nuevo. El procedimiento de lavado se repitió tres veces para eliminar el MPS residual. Las nanopartículas sólidas se secaron durante la noche a 60 °C bajo presión reducida. La cantidad de fracción de organosilano anclada se evaluó mediante TGA.

b) Funcionalización de superficie de nanopartículas de Al_2O_3 con cepillos colgantes de polietilenglicol (AI-NP-PEG₄₈₀)

20 La reacción se realizó en un matraz de fondo redondo de tres bocas equipado con condensador en atmósfera de nitrógeno y a temperatura de reflujo. Las nanopartículas de Al_2O_3 previamente silanizadas con MPS como se divulga en la etapa a) se agitaron con acrilato de poli(etilenglicol) metil éter Mn 480 g/mol (PEGMEA) en una relación en peso de 1:2 en comparación con las nanopartículas de óxido de aluminio silanizadas en THF a temperatura ambiente mientras se burbujeaba nitrógeno. Tras 1 hora, se añadió el 1 % en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN) y se elevó la temperatura hasta que se observó reflujo (alrededor de 88 °C). La mezcla se agitó durante la noche y, posteriormente, las nanopartículas fueron centrifugadas y lavadas con THF nuevo para eliminar reactivos residuales y subproductos no deseados. Las nanopartículas de Al_2O_3 funcionalizadas obtenidas con cepillos de PEG colgantes (AI-NP-PEG₄₈₀) se secaron a 60 °C bajo presión reducida durante 24 horas y se almacenaron en un cuarto seco antes de su uso. La cantidad de fracción orgánica anclada a la superficie de las nanopartículas se evaluó mediante TGA y resultó ser de aproximadamente el 40 % en peso.

35 Cabe señalar que el procedimiento de funcionalización de las nanopartículas utilizadas para preparar AI_NP_PEG₄₈₀ es un método simple (polimerización radicalaria no controlada), económico, reproducible y escalable. Con material de laboratorio común (matraz de fondo redondo de tres bocas de 1 l), se sintetizaron 60 gramos de nanopartículas funcionalizadas. Esta cantidad de nanopartículas funcionalizadas permite obtener 600 g de electrolito que comprende un 10 % en peso de AI_NP_PEG₄₈₀ (ver MP_HAL_34 en la Tabla 1 a continuación) correspondiente a más de 8 m² de una membrana gruesa de 55 µm, que permite la preparación de varias celdas de tipo bolsa con una capacidad nominal de 0,5 Ah, un aspecto muy relevante para la explotación industrial.

Ejemplo 2 - Preparación de un electrolito sólido

Se disolvió bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) en la cantidad correspondiente de acetonitrilo en un vaso de precipitados. Se calculó la cantidad de disolvente para obtener una solución electrolítica final en la que los sólidos

estaban al 12 % en peso en acetonitrilo. A continuación, se añadieron nanopartículas de Al_2O_3 funcionalizadas obtenidas en el ejemplo 1 y se agitaron con un agitador mecánico (Heidolph, RZR 2021, 2000 rpm) durante 30 minutos para favorecer una adecuada dispersión en solución. Se añadió poli(óxido de etileno) ($\text{Mn } 6 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$) lentamente. La mezcla se agitó durante 5 horas dando como resultado una dispersión homogénea de color blanco.

- 5 La dispersión se mantuvo sin agitación durante 1 hora antes de la fundición. Las membranas independientes se obtuvieron mediante el método de fundición con disolvente sobre una lámina de teflón empleando un Doctor Blade. Las membranas fundidas se dejaron evaporar a 35°C durante 2 horas antes de secarse a presión reducida a 60°C . Todas las membranas se almacenaron en bolsas selladas en una sala seca. Se prepararon electrolitos con diferentes cantidades de nanopartículas (véase el Ejemplo 3 a continuación).

10

Ejemplos Comparativos 1 - Síntesis de nanopartículas de alúmina funcionalizadas con cadenas radiales de poli(etilenglicol)

- 15 En un matraz de fondo redondo, (trietoxisilil)propil poli(etilenglicol)metil éter (PEO11_MPS, $\text{Mn } 721 \text{ g/mol}$, adquirido de Specific Polymers) y nanopartículas de Al_2O_3 de 5 nm de diámetro (secadas a 120°C durante la noche antes de su uso) se agitaron durante la noche en THF seco a temperatura de reflujo. La suspensión se centrifugó a 3500 rpm durante 30 minutos. Se eliminó la fracción líquida y se añadió THF nuevo para lavar el precipitado. La mezcla se centrifugó de nuevo. El procedimiento se repitió tres veces para eliminar PEO11_MPS libre. Las nanopartículas sólidas se secaron durante la noche a 60°C bajo presión reducida. La cantidad de fracción orgánica anclada se
- 20 evaluó mediante TGA y el contenido máximo fue del 11 % en peso.

Ejemplo Comparativo 2 - Preparación de un electrolito sólido que comprende nanopartículas de alúmina funcionalizadas con cadenas radiales de poli(etilenglicol) (MP HAL 38)

- 25 LiTFSI se disolvió en acetonitrilo en un vaso de precipitados. Se calculó la cantidad de disolvente para obtener una solución electrolítica final en la que los sólidos estaban al 12 % en peso en acetonitrilo. A continuación, nanopartículas de Al_2O_3 funcionalizadas con polietilenglicol radial obtenidas en el Ejemplo Comparativo 1 se añadieron en la cantidad necesaria para obtener un electrolito híbrido con un 10 % en peso de nanopartículas funcionalizadas radialmente. La mezcla se agitó con un agitador mecánico (Heidolph, RZR 2021, 2000 rpm) durante
- 30 30 minutos para favorecer una adecuada dispersión en solución. Se añadió poli(óxido de etileno) ($\text{Mn } 6 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$) lentamente. La mezcla se agitó durante 5 horas dando como resultado una dispersión homogénea de color blanco. La dispersión se mantuvo sin agitación durante 1 hora antes de su uso para eliminar las burbujas de aire. A continuación, se fundió usando un Doctor Blade. La membrana fundida se secó al aire libre para eliminar el disolvente. La membrana se secó durante la noche a 60°C bajo presión reducida y a continuación se almacenó en
- 35 una bolsa sellada en un lugar seco. Un electrolito (MP-HAL_38) con 68 % en peso de PEO $6 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$, 22 % en peso de LiTFSI y 10 % en peso de Al_2O_3 funcionalizado con PEO radial (8,9 % en peso de contenido real de Al_2O_3) preparado (véase el ejemplo 4 a continuación).

Ejemplo 3 - Datos comparativos de conductividad iónica

40

Para llevar a cabo un estudio comparativo, se prepararon varios electrolitos sólidos con diferentes porcentajes de carga inorgánica (2, 5 y 10 % en peso) y con nanopartículas con y sin funcionalización superficial. En la Tabla 1 a continuación se muestra la composición de los diferentes electrolitos sólidos evaluados.

45

Tabla 1

Electrolito	PEO 6·10 ⁵ g/mol	LiTFSI	Tipo de nanopartícula		
			Al ₂ O ₃ no funcionalizado (5 nm)	Al_NP_PEG ₄₈₀ (<i>contenido real de Al₂O₃ (a)</i>)	Al ₂ O ₃ funcionalizado con PEO radial (<i>contenido real de Al₂O₃)(b)</i>)
	% en peso				
MP-HAL_20	75	23	2		
MP-HAL_21	73	22	5		
MP-HAL_22	68	22	10		
MP-HAL_32	75	21		2 (1,2)	
MP-HAL_33	73	22		5 (3)	
MP-HAL_34	68	22		10 (6)	
MP-HAL_38	68	22			10 (8,9)
PEO LiTFSI	75	25			0

(a) El % en peso de nanopartículas de Al_2O_3 añadidas consiste en un 60 % en peso de alúmina (el porcentaje real de contenido inorgánico se indica entre paréntesis) y un 40 % en peso de polímero basado en PEG₄₈₀; (b) el 10 % en peso de nanopartículas funcionalizadas con PEG₄₈₀ radial se compone del 89 % en peso de alúmina y el 11 % en peso de PEG₄₈₀.

Los electrolitos MP-HAL_32, MP-HAL_33 y MP-HAL_34 se prepararon siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2. El electrolito MP-HAL_38 se preparó siguiendo el procedimiento del Ejemplo Comparativo 2. Los electrolitos MP-HAL_20, MP-HAL_21 y MP-HAL_22 se obtuvieron siguiendo un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 2, pero con nanopartículas de Al_2O_3 desnudas, es decir, Al_2O_3 no funcionalizado.

Medición de conductividad iónica

La conductividad iónica se midió mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) utilizando AUTOLAB PGSTAT30. Se emplearon celdas simétricas tipo moneda (2025, Hohsen) con electrodos de bloqueo de acero inoxidable (SS). Se aplicó una amplitud sinusoidal de 20 mV en el intervalo de frecuencia de 1 MHz - 1 Hz a diferentes temperaturas de 80 °C a 30 °C cada 10 °C. Las pruebas se realizaron utilizando una cámara climática dinámica Binder MK53 (Alemania). Se permitió que las celdas se estabilizaran durante 1 hora a cada temperatura antes de la medición. Los espectros de EIS se ajustaron utilizando el software ZView 3.5 (Scribner). Para cada membrana de electrolito sólido, se ensamblaron tres celdas para garantizar la buena reproducibilidad de los resultados.

Actualmente, las baterías de metal de litio disponibles en el mercado que utilizan electrolitos sólidos poliméricos funcionan a temperaturas entre 60 °C y 90 °C. Con el objetivo de desarrollar una batería que tenga un rendimiento mejorado, particularmente a bajas temperaturas, primero se eligieron electrolitos con buenas propiedades a 60 °C y posteriormente se ensayaron a temperaturas más bajas (40 °C y 50 °C).

El gráfico A de la Figura 1 reporta los datos de conductividad a 60 °C. A esta temperatura, todos los electrolitos estaban alrededor o por encima de su temperatura de fusión, tal como se muestra mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC en inglés), como se muestra a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	EO (% en peso)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	ΔH (J/g _{EO})	X_c (%)
PEO 6·10 ⁵ g/mol	100	66	92,4	92,4	63
PEO_LiTFSI	75	55	55,1	73,5	36
MP_HAL_22 (Al_2O_3 10 %)	68	55	47,8	70,3	35
MP_HAL_34 (contenido real de Al_2O_3 6 %)	72	57	50,8	70,6	35
MP_HAL_38 (contenido real de Al_2O_3 8,9 %)	69	60	63,9	92,6	45

En estado fundido, las cadenas poliméricas tienen libertad de movimiento y pueden favorecer eficientemente el transporte de cationes Li^+ entre los dos electrodos. En estas condiciones, las cargas inorgánicas añadidas, que tienen una naturaleza no conductora, actúan como un obstáculo que impide el transporte de iones, disminuyendo así la conductividad iónica. Aun así, la funcionalización superficial con cadenas poliméricas favorece la compatibilización de las nanopartículas con la matriz conductora, mejorando la conductividad con respecto a los electrolitos que contienen nanopartículas de Al_2O_3 desnudas, es decir, sin funcionalizar. El electrolito sólido que muestra la conductividad iónica más similar al electrolito sólido polimérico sin nanopartículas (PEO_LiTFSI) es MP_HAL_34, que combina un alto contenido inorgánico. El electrolito sólido MP_HAL_34 tiene una buena afinidad con el medio orgánico debido a la presencia de cadenas con cepillos de PEG flexibles. Los electrolitos sólidos MP_HAL_32 y MP_HAL_33 también muestran una conductividad mejorada con respecto a los electrolitos sólidos con la misma cantidad de nanopartículas de Al_2O_3 desnudas.

La conductividad de los electrolitos a temperaturas más bajas (40 °C y 50 °C) se reporta en el gráfico B de la Figura 1. A estas temperaturas, todos los electrolitos están alrededor o por debajo de su temperatura de fusión, lo que implica una menor movilidad de las cadenas poliméricas y una reducción de la conductividad iónica. Los resultados obtenidos demuestran cómo la funcionalización de las nanopartículas de Al_2O_3 con cepillos de PEG colgantes mejora considerablemente la conductividad a 50 °C, en comparación con el electrolito sin nanopartículas inorgánicas (PEO_LiTFSI). En estas condiciones, la presencia de polímeros de alto peso molecular con cadenas de PEG cortas y amorfas (es decir, cepillos de polímeros colgantes) es la clave para garantizar una alta flexibilidad de la matriz y una buena conductividad iónica. No obstante, la simple presencia de cadenas cortas de PEG ancladas en la

superficie (es decir, cadenas de PEG lineales) como en el caso de MP_HAL_38 no mejora significativamente la conductividad en comparación con el electrolito sin cargas.

Este efecto se destaca por los resultados que se muestran en la Tabla 3 a continuación (véase también la Figura 2), que muestra la conductividad entre 80 °C y 30 °C de electrolitos sólidos con el 10 % en peso de nanopartículas de Al_2O_3 sin funcionalización (MP_HAL_22, contenido real 10 % en peso de alúmina), con Al_2O_3 funcionalizado con PEG radial (MP_HAL_38, contenido real 8,9 % de alúmina) y Al_2O_3 funcionalizado con cepillos de PEG colgantes (MP_HAL_34, contenido real 6% en peso de alúmina).

Tabla 3

Electrolito sólido	Conductividad iónica, S/cm					
	80 °C	70 °C	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C
PEO LiTFSI	1,03E-03	6,51E-04	5,02E-04	1,40E-04	5,59E-05	1,19E-05
MP_HAL_22	3,86E-04	3,19E-04	1,29E-04	9,40E-05	2,66E-05	1,10E-05
MP_HAL_34	8,77E-04	6,47E-04	4,61E-04	2,34E-04	7,26E-05	2,28E-05
MP_HAL_38	5,64E-04	4,58E-04	3,24E-04	1,50E-04	3,65E-05	1,05E-05

Como ya se mencionó anteriormente, la funcionalización con cepillos de PEG colgantes parece ser la clave para mejorar la conductividad.

15 Ensayo de estabilidad térmica

El análisis termogravimétrico (TGA) de Al_2O_3 funcionalizado con cepillos de PEG colgantes (Tabla 4) proporciona evidencia de la excelente estabilidad térmica del sistema que contiene alúmina funcionalizada. Se ha registrado una pérdida del 5 % en peso (T_5) y el 10 % en peso (T_{10}) con respecto al peso inicial a una temperatura superior a 250 °C y 300 °C, respectivamente. La temperatura de degradación máxima (DTA máxima) es de alrededor de 400 °C.

Tabla 4

Electrolito Sólido	T5 (°C)	T10 (°C)	DTA máxima (°C)
PEO LiTFSI	390	405	445
MP_HAL_22 (Al_2O_3 10 %)	376	396	423
MP_HAL_34 (contenido real de Al_2O_3 6 %)	265	340	400
MP_HAL_38 (contenido real de Al_2O_3 8,9 %)	353	371	396

25 Ensayo de estabilidad mecánica

Para ver si el alto porcentaje de fracción amorfa orgánica en Al_2O_3 funcionalizado con cepillos de PEG colgantes podrían afectar la función de la carga inorgánica actuando como refuerzo mecánico, se evaluó la dureza de diferentes electrolitos sólidos mediante el ensayo de Shore. Por tanto, se midió la resistencia a la punción (Shore) a temperatura ambiente (25 °C) y a la temperatura de trabajo del electrolito en la batería (60 °C) de los electrolitos sólidos y los resultados se muestran en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Electrolito sólido	25 °C	60 °C
PEO LiTFSI	31	15
MP_HAL_22 (contenido real: 10 % en peso de alúmina)	69	40
MP_HAL_34 (contenido real: 6 % en peso de alúmina)	41	20

Los resultados muestran cómo, en general, la presencia de nanopartículas inorgánicas mejora las propiedades mecánicas del electrolito. Sorprendentemente, incluso con menor contenido de nanopartículas inorgánicas, el electrolito que contiene las nanopartículas funcionalizadas con cepillos de PEG colgantes presenta buenas propiedades mecánicas a ambas temperaturas. Esto garantiza una mayor seguridad al desfavorecer el crecimiento de las dendritas de litio.

Por tanto, aunque cabría esperar que al introducir una mayor densidad de polímero alrededor de la partícula ciertas propiedades del electrolito, como las propiedades mecánicas, podrían dañarse, las propiedades mencionadas no se vieron afectadas.

45 Ejemplo 4 - Preparación de una batería con electrolito sólido

Se preparó una batería compuesta por los siguientes elementos:

- el electrolito sólido preparado como se divulga en el Ejemplo 2;
- un electrodo negativo de metal litio; y
- un electrodo positivo.

5

El electrodo positivo se preparó utilizando un 75 % en peso de material de LiFePO_4 recubierto de carbono (PA30, Clariant), 5 % en peso de negro de carbono C-ENERGY Super C45 aditivo conductor (IMERYS Carbon & Graphite), y 20 % en peso de electrolito sólido compuesto por PEO ($\text{Mn } 4 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Aldrich) y LiTFSI (99 %, Solvionic). La cantidad de sal de LiTFSI se eligió para obtener una relación molar EO/Li igual a 20. En primer lugar, se preparó una suspensión catódica a base de acetonitrilo con la formulación mencionada anteriormente utilizando un disolventador de alta velocidad de cizallamiento LC-30 (Dispermat). A continuación, la suspensión preparada se fundió en un colector de corriente de papel de aluminio de 20 μm recubierto de carbono de grado de batería y se secó en una estufa de convección a 60 °C durante 15 minutos hasta la completa evaporación del acetonitrilo. El nivel de carga objetivo del cátodo se fijó en 0,65 mAh/cm² (5,2 mg de LiFePO_4 por centímetro cuadrado). Después de eso, el electrodo positivo fabricado se calandró a temperatura ambiente con una calandria hidráulica de rodillos de laboratorio (DPM Solutions, Canadá) hasta una densidad de $2,0 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$. Para finalizar, antes del ensamblaje de la batería de estado sólido, el cátodo de LiFePO_4 se secó en un horno de vacío situado en un cuarto seco durante 16 horas a 55 °C.

Se ensamblaron las siguientes baterías secundarias de metal de litio:

20

- celdas de tipo moneda (2 mAh); y
- celdas de tipo bolsa (500 mAh).

Ejemplo 5 - Caracterización de celdas de estado sólido (de tipo moneda y de tipo bolsa)

25

Se evaluó la ciclabilidad de celdas de tipo moneda y de tipo bolsa con diferentes electrolitos sólidos preparados como en el Ejemplo 4. Las celdas de tipo bolsa tenían una capacidad nominal de 0,5 Ah.

En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de ciclabilidad realizados en celdas de tipo moneda.

30

En la figura 3a, se muestra cómo las celdas de tipo moneda con los cuatro electrolitos sólidos tienen casi el mismo valor de capacidad de descarga (Q). No obstante, la celda con el electrolito sólido MP-HAL-34 tiene una eficiencia coulombica (CE) mucho más estable y alta durante el ciclo en comparación con las otras celdas (Figura 3b).

35

La preparación de celdas de tipo bolsa de 0,5 Ah con electrolitos completamente sólidos, siendo las celdas de tipo bolsa capaces de realizar ciclos a velocidades de carga y descarga relativamente altas, es en sí misma un resultado exitoso y ambicioso. Las celdas de tipo bolsa fabricadas con membranas homogéneas y delgadas de MP_HAL_34 como electrolito sólido estaban provistas de un muy buen rendimiento electroquímico estable y reproducible.

40

Por tanto, las celdas de tipo bolsa preparadas con MP_HAL_34 se ensayaron en condiciones extremas, es decir, a velocidades C de carga y descarga relativamente altas, bajo las cuales este tipo de celdas sufren una mayor degradación y pierden rendimiento electroquímico más rápidamente. Los resultados obtenidos de los ensayos de ciclabilidad se muestran en la Figura 4. Como se puede observar, una celda de tipo bolsa que tiene un electrolito sólido de PEO + LiTFSI + nano- Al_2O_3 funcionalizado con cepillos de PEG colgantes (MP_HAL_34) tiene una eficiencia coulombica alta (> 99,8 %) y estable, un resultado que avala el notable progreso logrado en esta tecnología.

45

Listado de citas

50

1. Mondini, *et al.*, "PEBBLES y PEBBLE JUGGLER: software for accurate, unbiased, and fast measurement and analysis of nanoparticle morphology from transmission electron microscopy (TEM) micrographs", *Nanoscale*, 2012, 4, 5356-5372.

55

2. Gregory, A., Stenzel, M. H. "Complex polymer architectures via RAFT polymerization: From fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature's building blocks", *Progress in Polymer Science*, 2012, Vol. 37 (1), págs. 38-105.

60

3. M.A. Neouze *et al.* "Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands", *Monatsh Chem*, 2008, vol. 139, págs. 183-195.

REIVINDICACIONES

1. Una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada, que es una nanopartícula de óxido metálico que tiene una superficie con una fracción orgánica unida a ella,

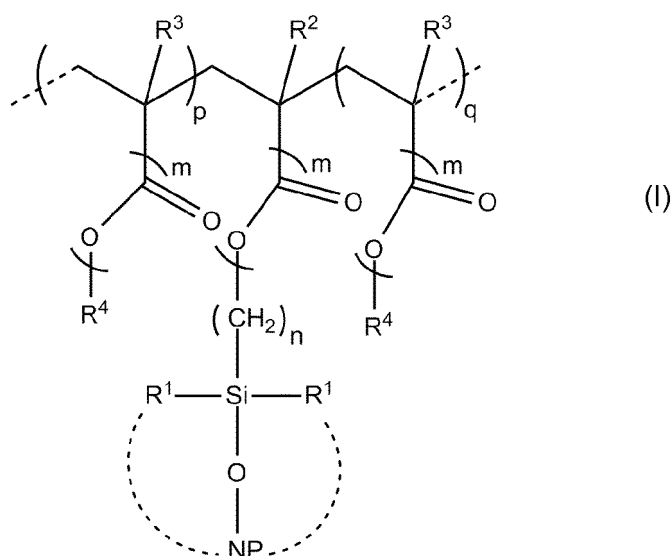
donde la fracción orgánica comprende cepillos de polímeros colgantes unidos a una fracción de organosilano que está anclada a la nanopartícula de óxido metálico, donde el óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO , BaO , SrO , CaO y $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$;

donde el polímero que forma los cepillos de polímeros es un polímero conductor de iones capaz de solvatar y disociar una cantidad de sal de litio tal que se obtiene una conductividad iónica de $1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente; y

donde la fracción orgánica unida a la nanopartícula de óxido metálico se encuentra en una cantidad de hasta un 40 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada.

2. La nanopartícula de óxido metálico funcionalizada de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos uno de los cepillos de polímeros colgantes está unido a al menos dos fracciones de organosilano, estando anclada cada una de las fracciones de organosilano a una nanopartícula de óxido metálico diferente.

3. La nanopartícula de óxido metálico funcionalizada de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que está representada por una estructura de fórmula (I):



donde NP es una nanopartícula de óxido metálico, donde el óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO , BaO , SrO , CaO y $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$;

R^1 es un radical independiente seleccionado de alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_4$) y $-\text{Cl}$, o alternativamente, es un birradical que está unido mediante un $-\text{O}-$ a la nanopartícula, y la línea discontinua () significa un enlace cuando R^1 es un birradical;

R^2 y R^3 se seleccionan independientemente de $-\text{CH}_3$ y $-\text{H}$;

R^4 es una cadena polimérica conductora de iones, donde el polímero conductor de iones es un polímero capaz de solvatar y disociar una cantidad de sal de litio tal que se obtiene una conductividad iónica de $1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente;

n es un número entero de 0 a 8; m se selecciona independientemente de un número entero de 0 a 1; y

q y p son iguales o diferentes y son tales que la fracción orgánica en la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada final está en una cantidad del 10 % en peso al 40 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada; y donde la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada representada por la fórmula (I) tiene una o más fracciones de organosilano ancladas a los que se unen cepillos de polímeros colgantes.

4. La nanopartícula de óxido metálico funcionalizada de acuerdo con la reivindicación 3, donde el óxido metálico es Al_2O_3 , el R^1 es metoxi o un birradical que está unido mediante un $-\text{O}-$ a la nanopartícula, R^2 es $-\text{CH}_3$, R^3 es $-\text{H}$, n es 3; m es 1.

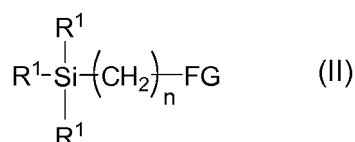
5. La nanopartícula de óxido metálico funcionalizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el polímero conductor de iones se selecciona del grupo que consiste en poli(óxido de etileno); poli(óxido de propileno); un poli(líquido iónico) compuesto por una amina cuaternaria, un catión pirrolidinio o imidazolio coordinado con una bis(trifluorometano)sulfonimida (TFSI)⁻ o un anión bis(fluorosulfonil)imida (FSI)⁻; un polialquilencarbonato, y mezclas de los mismos, y copolímeros de los mismos.

6. La nanopartícula de óxido metálico funcionalizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el polímero conductor de iones se selecciona de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno).

7. La nanopartícula de óxido metálico funcionalizada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la cantidad de fracción orgánica unida a la nanopartícula de óxido metálico es del 20 al 40 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada.

8. Un procedimiento para preparar una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo el procedimiento:

i) hacer reaccionar una nanopartícula de óxido metálico desnuda con un compuesto de organosilano que tiene un grupo funcional reactivo de fórmula (II):



donde

R¹ se selecciona independientemente de alcoxi (C₁-C₄), -Cl;

n es un número entero de 0 a 8; y

FG es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en acrilato, metacrilato y vinilo, en presencia de un primer disolvente polar, para obtener una nanopartícula de óxido metálico silanizada que tiene una superficie con un grupo funcional reactivo unido a ella, donde el óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, MgO, ZnO, BaO, SrO, CaO y Li₇La₃Zr₂O₁₂; y

ii) someter un polímero conductor de iones que tiene un grupo funcional polimerizable adecuado para la polimerización radicalaria unido al mismo a una polimerización radicalaria en presencia de un iniciador radicalario y la nanopartícula de óxido metálico silanizada obtenida en la etapa i), en presencia de un primer disolvente polar, para obtener una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada como se define en las reivindicaciones 1 a 6, donde la fracción orgánica unida a la nanopartícula de óxido metálico se encuentra en una cantidad de hasta un 40 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada; y donde el polímero conductor de iones es capaz de solvatar y disociar una cantidad de sal de litio tal que se obtiene una conductividad iónica de 1·10⁻² S·cm⁻¹ a 1·10⁻⁹ S·cm⁻¹ a temperatura ambiente.

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, donde el iniciador radicalario está libre en solución.

10. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, donde el polímero conductor de iones se selecciona de poli(óxido de etileno); poli(óxido de propileno); un poli(líquido iónico) compuesto por una amina cuaternaria, un catión pirrolidinio o imidazolio coordinado con una bis(trifluorometano)sulfonimida (TFSI)⁻ o un anión bis(fluorosulfonil)imida (FSI)⁻; un carbonato de polialquileo; y mezclas de los mismos, y copolímeros de los mismos; y el grupo funcional polimerizable adecuado para la polimerización radicalaria se selecciona del grupo que consiste en metacrilato, acrilato y vinilo.

11. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, donde los polímeros conductores de iones que tienen un grupo funcional polimerizable adecuado para la polimerización radicalaria unido a ellos se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de poli(etilenglicol) metil éter (PEGMEA), metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter (PEGMEMA), N,N,N,N-butildimetilmetacrilatoiloxietilamonio bis(trifluorometilsulfonil)imida, 3-etil-1-vinilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida, 3-etil-1-vinilimidazolio bis(fluorometilsulfonil)imida.

12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, donde la cantidad de fracción orgánica unida a la nanopartícula de óxido metálico funcionalizada es del 10 % en peso al 40 % en peso con respecto a la cantidad de nanopartícula funcionalizada.

13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, donde el organosilano que tiene una fracción polimerizable se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de (trimetoxisilil)propilo, acrilato de (trimetoxisilil)propilo, aliltriclorsilano, triclrovínilsilano, aliltriétoxisilano, aliltrimetoxisilano, dietoxi(metil)vinilsilano, 5 dimetoximetilvinilsilano, octeniltriclorsilano, metacrilato de 3-(triclorsilil)propilo, triétoxivínilsilano, trimetoxi(7-octen-1-il)silano y viniltrimetoxisilano.

14. Un electrolito sólido que comprende:

- 10 - una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;
 - una sal de litio como fuente de iones de litio; y
 - una matriz de polímero conductor iónico.

15 15. El electrolito sólido de acuerdo con la reivindicación 14, donde la nanopartícula de óxido metálico está en una cantidad del 0,5 % en peso al 20 % en peso con respecto a la cantidad total de nanopartículas de óxido metálico funcionalizadas, sal de litio y polímero conductor iónico.

16. Un electrodo positivo que comprende un aglutinante conductor iónico que comprende una nanopartícula de óxido 20 metálico funcionalizada como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y una matriz polimérica conductora iónica.

17. Una batería de litio que comprende:

- 25 a) un electrodo negativo;
 b) un electrodo positivo; y
 c) un electrolito sólido como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 15 interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo.



FIG. 1 (A)

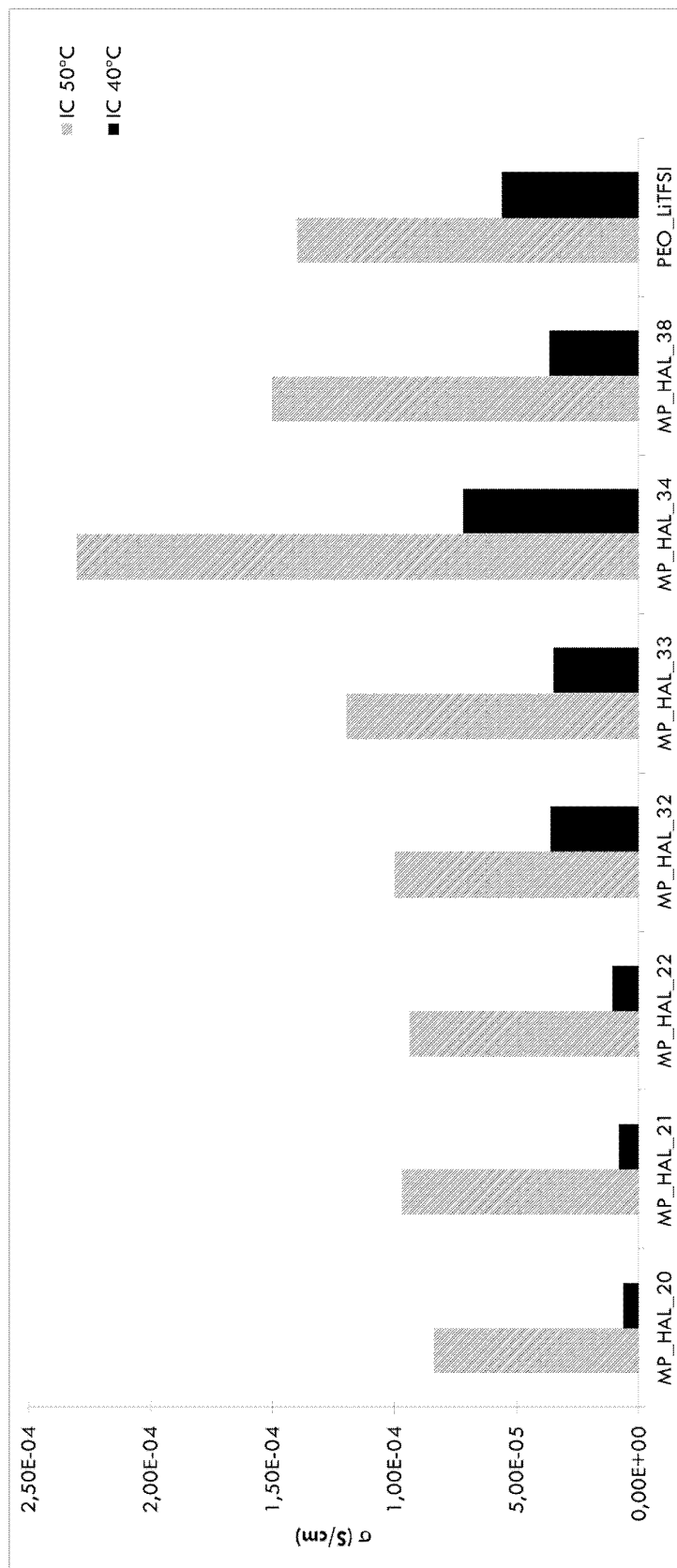


FIG. 1 (B)

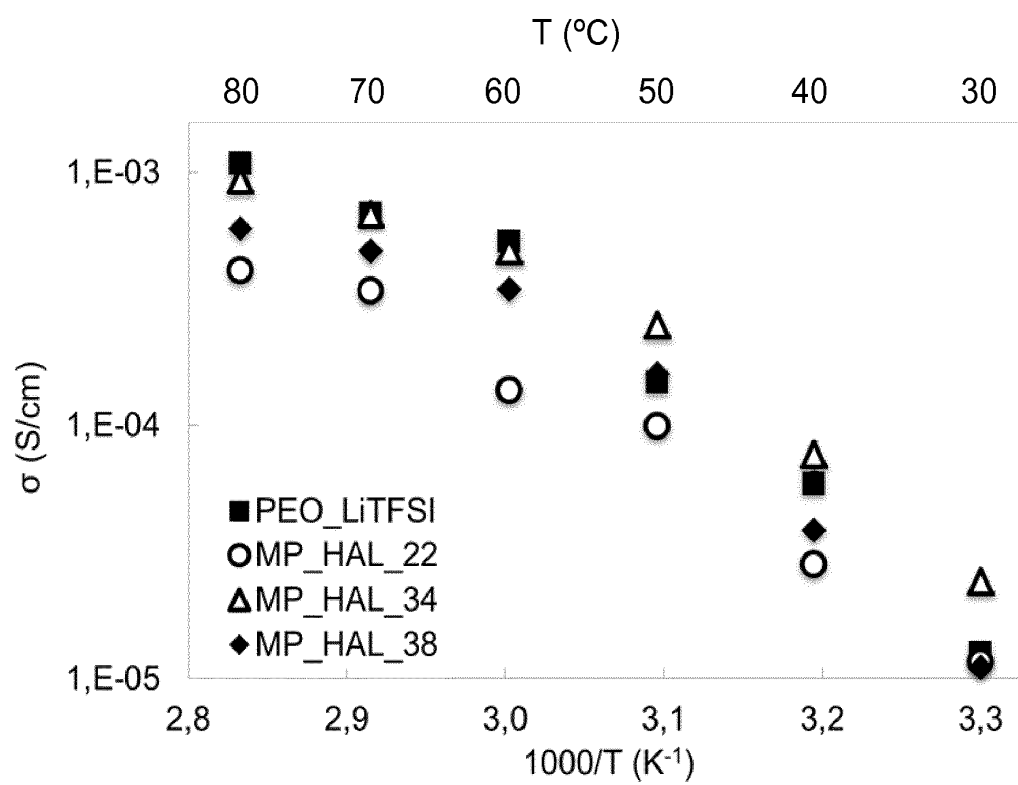


FIG. 2

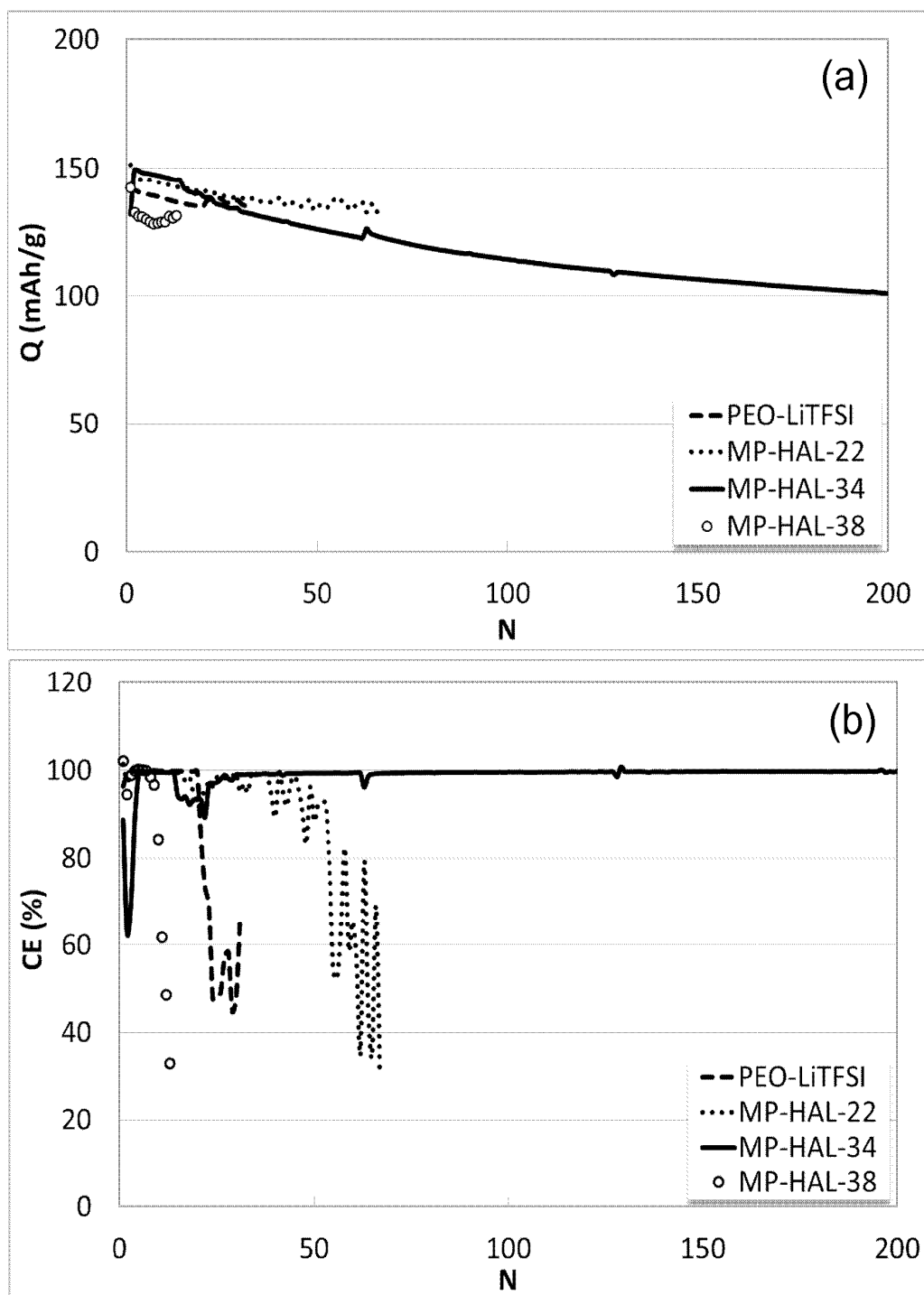


FIG. 3

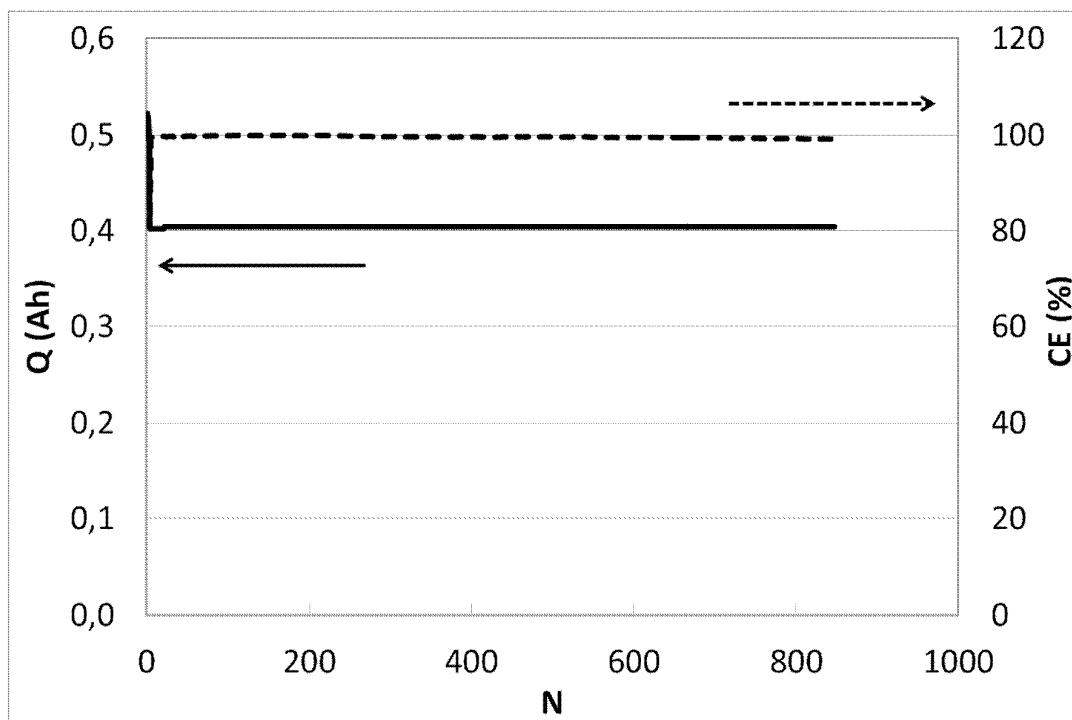


FIG. 4

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 9142863 B [0006]
- US 9440849 B [0006]

Literatura diferente de patentes citada en la descripción

- **S. MONDINI et al.** PEBBLES and PEBBLEJUGGLER: software for accurate, unbiased, and fast measurement and analysis of nanoparticle morphology from transmission electron microscopy (TEM) micrographs. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, 5356-5372 [0017]
- **GREGORY, A.; STENZEL, M. H.** Complex polymer architectures via RAFT polymerization: From fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature's building blocks. *Progress in Polymer Science*, 2012, vol. 37 (1), 38-105 [0019] [0101]
- **M. A. NEOUZE; U. SCHUBERT.** Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatsh Chem*, 2008, vol. 139, 183-195 [0036]
- **MONDINI et al.** PEBBLES and PEBBLEJUGGLER: software for accurate, unbiased, and fast measurement and analysis of nanoparticle morphology from transmission electron microscopy (TEM) micrographs. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, 5356-5372 [0101]
- **M.A. NEOUZE et al.** Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatsh Chem*, 2008, vol. 139, 183-195 [0101]