

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 729**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36	(2006.01) C09D 127/22	(2006.01)
H01M 6/14	(2006.01) H01G 11/28	(2013.01)
H01M 4/134	(2010.01) H01G 11/70	(2013.01)
H01M 4/62	(2006.01) H01M 4/38	(2006.01)
B32B 15/04	(2006.01) H01M 10/052	(2010.01)
B32B 15/082	(2006.01) H01M 6/16	(2006.01)
B32B 15/20	(2006.01)	
B32B 27/20	(2006.01)	
B32B 27/30	(2006.01)	
C09D 127/16	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2017** **PCT/EP2017/053225**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2017** **WO17140649**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2017** **E 17704029 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024** **EP 3417501**

54 Título: **Disposición multicapa**

30 Prioridad:

19.02.2016 EP 16156507

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

10.10.2024

73 Titular/es:

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.
(100.0%)
Viale Lombardia, 20
20021 Bollate (MI), IT

72 Inventor/es:

HAMON, CHRISTINE;
DAMEN, LIBERO;
ABUSLEME, JULIO A. y
PIERI, RICCARDO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 981 729 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

Disposición multicapa

5 Referencia cruzada a solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud europea N° EP 16156507.2 presentada el 19 de febrero de 2016.

10 Campo Técnico

La presente invención proporciona una disposición multicapa que comprende una capa metálica que está recubierta al menos en una cara con una composición híbrida inorgánica/orgánica, un método para la preparación de dicha disposición y una celda electroquímica que comprende dicha disposición multicapa.

15 Antecedentes de la Técnica

Las baterías primarias (no recargables) que contienen litio metal o compuestos de litio como ánodo son dispositivos de almacenamiento de energía muy útiles, que pueden encontrar una diversidad de aplicaciones, incluyendo un amplio número de dispositivos electrónicos portátiles hasta vehículos eléctricos.

El metal litio (Li) también sería un material de ánodo ideal para baterías recargables (secundarias) debido a sus excelentes propiedades electroquímicas. Desgraciadamente, el crecimiento dendrítico incontrolable y la eficacia coulombica limitada durante la deposición/extracción de litio inherente a las baterías recargables han impedido las aplicaciones prácticas de las baterías recargables basadas en Li metálico y dispositivos relacionados durante los últimos 40 años (referencia: XU, W., et al. "Lithium metal anodes for rechargeable batteries". Energy Environ. Sci. 2014, vol.7, p.513-537. y referencias allí citadas).

Con la aparición de baterías post-ion-Li para un cierto número de aplicaciones, que van desde dispositivos electrónicos portátiles hasta vehículos eléctricos, el funcionamiento seguro y eficaz de los ánodos metálicos de Li se ha convertido en una tecnología habilitadora que puede determinar el destino de la tecnología de almacenamiento de energía en la generación siguiente, incluyendo baterías recargables de Li-aire, baterías Li-S y baterías de Li metálico que utilizan compuestos de intercalación como cátodos (referencia: LIANG, Z., et al. "Polymer Nanofiber-Guided Uniform Lithium Deposition for Battery Electrodes". Nano Lett. 2015, vol. 15, p.2910-2916. , UMEDA, G.A., et al. Protection of lithium metal surfaces using tetraethoxysilane. J. Mater. Chem. 2011, vol. 21, p.1593. , LOVE, C.A., et al. "Observation of Lithium Dendrites at Ambient Temperature". ECS Electrochemistry Letters 2015, vol.4, n° 2, p.A24-A27.)

Los principales problemas con el uso de ánodos metálicos de Li en baterías secundarias están relacionados con el crecimiento de dendritas de litio durante ciclos repetidos de carga/descarga, lo que en última instancia conduce a una vida útil deficiente y a posibles cortocircuitos internos.

El crecimiento incontrolado de dendritas de litio da como resultado un rendimiento cíclico deficiente y graves riesgos para la seguridad (ref. WU, H., et al. "Improving battery safety by early detection of internal shorting with a bifunctional separator". Nat. Commun. 2014, vol. 5, p. 5193.). Durante el ciclo electroquímico, los iones litio se difunden hacia los defectos creando los llamados "puntos calientes". Es bien sabido que el crecimiento de las dendritas de Li se acelera en estos puntos calientes en donde la densidad de corriente aumenta drásticamente localmente. La dendrita de metal litio en forma de árbol resultante atravesará el separador y provocará cortocircuitos internos, con riesgos de sobrecalentamiento, incendio y posible explosión del dispositivo.

El crecimiento de dendritas de litio se puede prevenir añadiendo una capa polimérica sobre litio metal. Esta capa debería adherirse homogéneamente al litio metal para obtener una deposición homogénea de litio y también debería tener buenas propiedades mecánicas para resistir el crecimiento de dendritas, un hinchamiento moderado para una larga vida útil, una buena conductividad iónica para evitar la pérdida de rendimiento y la disminución de la concentración de litio en la interfaz. Sin embargo, las composiciones de revestimiento conocidas (p. ej., basadas en polímeros de difluoruro de vinilideno) no suprimen el crecimiento de dendritas hasta un nivel satisfactorio y reducen la eficiencia global de las celdas electroquímicas.

Los documentos WO 2014/086906 y US 2015/194271 describen baterías de metal de litio de tipo botón que comprenden un electrodo positivo, una forma de disco de lámina de litio utilizada como ánodo y un disco de película de un separador compuesto sólido preparado colando una mezcla que comprende un copolímero de difluoruro de vinilideno y monómero de acrilato sustituido con hidroxilo que ha reaccionado con TEOS. En las baterías de tipo botón descritas, el disco de película del separador compuesto sólido se pone en contacto con la lámina de litio utilizada como ánodo.

El documento WO 2013/160240 describe en el ejemplo 7 una disposición multicapa en la que la capa de metal litio, no recubierta previamente, se pone en contacto con una capa de polímero preparada haciendo reaccionar un

copolímero de VDF/HEA con sal de litio, un líquido iónico y TEOS. La capa de polímero se prepara vertiendo la mezcla de reacción en un molde para obtener una película auto-estable con un espesor de 20 o 30 micras.

En la actualidad, la demanda de celdas electroquímicas recargables duraderas, fiables y seguras basadas en ánodos de litio metal aún no está satisfecha.

Sumario de la invención

La presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción de realizaciones

Sorprendentemente, los autores de la invención descubrieron que el recubrimiento de electrodos con una composición como la arriba descrita reduce o prácticamente suprime el crecimiento de dendritas en una disposición de celda electroquímica, manteniendo al mismo tiempo una muy buena conductividad iónica. El recubrimiento de al menos una cara de los electrodos, especialmente en el caso de electrodos de metal litio, con dicha composición proporciona un electrodo con propiedades mejoradas en términos de conductividad iónica, hinchamiento y resistencia contra el crecimiento de dendritas de litio con respecto al recubrimiento con materiales orgánicos, tales como polímeros a base de difluoruro de vinilideno (VDF).

Preferiblemente, en la disposición multicapa de la invención, la capa (a) consiste esencialmente en litio metal. Ventajosamente, la capa de metal litio se puede laminar sobre otra capa metálica (preferiblemente cobre) en el lado que no está recubierto con la composición (b), para potenciar la resistencia mecánica de la capa.

En el contexto de la presente invención, la expresión "que consiste esencialmente en" indica que una composición o un elemento comprende más del 95 % en peso (con respecto al peso total de la composición) de una sustancia específica (p. ej., litio metal) o consiste en una sustancia de este tipo, con la condición de que pueda incluir impurezas y trazas de otras sustancias que estén general o inevitablemente presentes en una sustancia de este tipo.

A menos que se especifique lo contrario, en el contexto de la presente invención la cantidad de un componente en una composición se indica como la relación entre el peso del componente y el peso total de la composición multiplicado por 100 (también: " % en peso ").

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "se adhiere" y el término "adhesión" indican que dos capas están permanentemente unidas entre sí a través de sus superficies de contacto, es decir, clasificadas como 5B a 3B en el ensayo de corte transversal según la Norma ASTM D3359, método de ensayo B. En aras de la claridad, se pueden utilizar composiciones multicapa en las que una capa tipo electrodo (a) y una capa como se describe arriba para la capa (b) se ensamblan mediante contacto, p. ej., presionando (a) y (b) juntos sin adhesión entre las dos capas. están fuera del contexto de esta invención.

En el contexto de la presente invención, las expresiones "híbrido de fluoropolímero", "composición inorgánica/orgánica" e "híbrido sol-gel" indican una composición que comprende una red orgánica/inorgánica formada por la reticulación de residuos inorgánicos derivados del compuesto (M) y los grupos derivados de -O-Rx del co-polímero (F). El híbrido sol-gel de la capa de revestimiento (b) tiene las características estructurales generales descritas en el documento WO 2011/121078 A (SOLVAY SOLEXIS SPA) 31/03/2011.

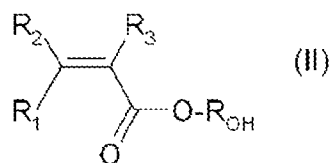
Por la expresión "disposición multicapa" o "material multicapa" se pretende designar un material formado por dos o más sustancias en una serie de capas que se adhieren entre sí a través de al menos una cara.

El espesor del revestimiento (b) puede depender de la aplicación prevista y del diseño específico del dispositivo en el que se ha de incorporar la disposición de acuerdo con la invención. En la invención, el espesor del revestimiento (b) es de 2 a 5 micrómetros.

Para los fines de la presente invención, por polímero de difluoruro de vinilideno (VDF) se pretende designar un polímero que comprende unidades recurrentes derivadas de difluoruro de vinilideno (también indicado generalmente como fluoruro de vinilideno 1,1-difluoroetileno, VDF), es decir, un polímero derivado de la polimerización de unidades recurrentes incluyendo difluoruro de vinilideno (VDF), que están presentes en el polímero final en una cantidad no inferior al 40 % en peso sobre el peso total del polímero. Las expresiones "co-polímero fluorado" o "co-polímero" indican generalmente un co-polímero de VDF, es decir, polímeros en donde las unidades derivadas de VDF están presentes y forman menos del 100 % del total de unidades recurrentes.

Preferiblemente, el co-polímero (F) contiene no menos del 50 % en peso, más preferiblemente no menos del 65 % en peso o el 70 % en peso o el 85 % de unidades recurrentes derivadas de VDF.

El co-polímero (F) de la invención comprende unidades recurrentes (R1') derivadas de al menos un monómero (met)acrílico (MA) que tiene la siguiente fórmula (II):



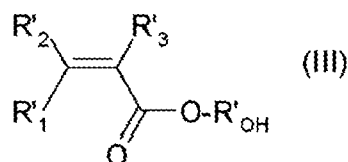
en donde:

- R₁, R₂ y R₃, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarburo C₁-C₃, y
- R_{OH} es un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarbonado C₁-C₅ que comprende al menos un grupo hidroxilo.

El co-polímero (F) comprende típicamente al menos 0,01 % en peso, preferiblemente al menos 0,02 % en peso, más preferiblemente al menos 0,03 % en peso de unidades recurrentes (R₁') derivadas de al menos un monómero (met)acrílico (MA) que tiene la fórmula (II) como se describe arriba.

El co-polímero (F) comprende típicamente a lo sumo 10 % en peso, preferiblemente a lo sumo 5 %, más preferiblemente a lo sumo 2 % en peso de unidades recurrentes (R₁') derivadas de al menos un monómero (met)acrílico (MA) que tiene la fórmula (II) como se describe arriba.

El monómero (met)acrílico (MA) cumple preferentemente con la fórmula (III) siguiente:



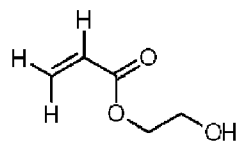
en donde:

- R'₁, R'₂ y R'₃ son átomos de hidrógeno, y
- R'_{OH} es un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarbonado C₁-C₅ que comprende al menos un grupo hidroxilo.

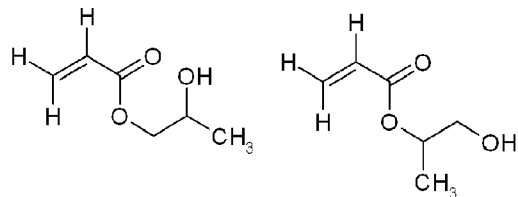
Ejemplos no limitativos de monómeros (met)acrílicos (MA) incluyen, en particular, ácido acrílico, ácido metacrílico, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxietilhexilo.

El monómero (met)acrílico (MA) se selecciona más preferentemente entre los siguientes:

- Acrilato de hidroxietilo (HEA) de fórmula:



- acrilato de 2-hidroxipropilo (HPA) de cualquiera de las fórmulas:



- y mezclas de los mismos.

El monómero (met)acrílico (MA) es incluso más preferentemente acrilato de hidroxietilo (HEA).

El co-polímero (F) comprende preferiblemente al menos 0,05 % en moles, más preferiblemente al menos 0,1 % en moles (es decir, en número de moles sobre el número total de moles de las unidades recurrentes en (F)), incluso más preferiblemente al menos 0,2 % en moles de unidades recurrentes derivadas de dicho monómero (MA) que tiene la fórmula (I) como se define arriba.

5 El co-polímero (F) comprende preferiblemente a lo sumo 10 % en moles, más preferiblemente a lo sumo 7,5 % en moles, incluso más preferiblemente a lo sumo 5 % o a lo sumo 3 % en moles de unidades recurrentes derivadas de dicho monómero (MA) que tiene la fórmula (I) como se define arriba.

10 Los autores de la invención han descubierto que se obtienen los mejores resultados cuando el co-polímero (F) es un co-polímero semi-cristalino lineal.

El término semi-cristalino pretende designar un polímero que posee un punto de fusión detectable. Generalmente se entiende que un polímero semi-cristalino posee un calor de fusión determinado de acuerdo con la Norma ASTM D 3418 de ventajosamente al menos 0,4 J/g, preferiblemente de al menos 0,5 J/g, más preferiblemente de al menos 1 J/g.

Los autores de la invención han descubierto que una distribución sustancialmente aleatoria de monómero (met)acrílico (MA) hidrófilo dentro de la cadena principal de poli(fluoruro de vinilideno) del copolímero (F) maximiza ventajosamente los efectos del monómero modificador (MA) tanto sobre la adhesividad como sobre el comportamiento hidrófilo del co-polímero resultante, incluso a niveles bajos de monómero (met)acrílico (MA) hidrófilo en la composición, sin perjudicar las otras propiedades sobresalientes de los polímeros de fluoruro de vinilideno, p. ej., estabilidad térmica y propiedades mecánicas.

25 Ventajosamente, el co-polímero (F) puede ser un co-polímero lineal, es decir, que puede estar compuesto de macromoléculas formadas por secuencias sustancialmente lineales de unidades recurrentes de monómero VDF y monómero (MA); el co-polímero (F) se distingue, por lo tanto, de los polímeros injertados y/o en forma de peine.

30 El co-polímero (F) posee ventajosamente una resistencia térmica mejorada. En particular, el polímero (F) sufre una pérdida de peso del 1 % en peso. en análisis TGA bajo nitrógeno siguiendo la Norma ISO 11358 a una temperatura de más de 350 °C, preferiblemente de más de 360 °C, más preferiblemente de más de 380 °C.

El co-polímero (F) puede comprender unidades recurrentes que se derivan de al menos otro monómero (R2'), además de las derivadas del monómero (R1') como se definió arriba.

35 Un monómero de este tipo (R2') puede incluir al menos un monómero utilizado convencionalmente co-polimerizable con fluoruro de vinilideno, tal como, pero no limitado a fluoruro de vinilo, trifluoroetileno, trifluorocloroetileno (CTFE), tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP) y fluoroalquil vinil éter y sus mezclas. En cualquier caso, se prefiere que la cantidad de fluoruro de vinilideno en el co-polímero (F) sea al menos 70 % en moles, para no perjudicar las excelentes propiedades de la resina de fluoruro de vinilideno, tales como resistencia química, resistencia a la intemperie y resistencia al calor. La cantidad de comonómero (R2) está preferiblemente por debajo del 10 % en moles, más preferiblemente por debajo del 5 % en moles o por debajo del 2 % en moles sobre el número total de moles de unidades recurrentes en el co-polímero (F). Más preferiblemente, el co-polímero (F) es un terpolímero formado por unidades recurrentes de fluoruro de vinilideno (VDF), HFP y HEA como se definió arriba.

45 La composición (C) puede comprender opcionalmente al menos otro componente, además del co-polímero (F), y una sal electrolítica (ES-1), el compuesto (M) de fórmula (I) como se define arriba y el líquido iónico (IL-1). Preferiblemente, dicho al menos un componente opcional se selecciona de un agente antiespumante, un tensioactivo, un agente antibacteriano, una carga y mezclas de los mismos. Típicamente, componentes opcionales de este tipo, cuando están presentes, lo están en una cantidad inferior al 15 % en peso sobre el peso de la composición (C), preferiblemente por debajo de 10, 7, 5 o 3 % en peso.

En una realización preferida, la capa metálica (a) consiste en metal litio o aleaciones de metal litio, incluyendo metal litio laminado sobre cobre, p. ej., sobre lámina de cobre.

55 Preferiblemente, la disposición multicapa de acuerdo con la invención, la capa (b) se deriva de una reacción en la que el compuesto (M) es un alcoxisilano, que porta opcionalmente grupos funcionales en las cadenas alcoxi, en donde cada uno de los grupos X puede ser igual o diferente de los otros grupos X y es una cadena de alquilo C₁-C₈, más preferiblemente en donde (M) es tetrametoxisilano (TMOS), tetraetoxisilano (TEOS), isocianato de 3-(trietoxisilil)propilo (TSPI) o mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, el compuesto (M) es isocianato de 3-(trietoxisilil)propilo (TSPI) o una mezcla de TSPI y TEOS.

60 Preferiblemente, en la composición multicapa de la invención, la cantidad molar de alcoxisilano que porta grupos funcionales, más preferiblemente TSPI, es del 80 % al 120 % de los monómeros (MA) del co-polímero (F) presentes en la composición multicapa.

En el contexto de la presente invención, la expresión "grupos funcionales" indica restos químicos diferentes de cadenas alquílicas y anillos aromáticos, que pueden ser un átomo, o un grupo de átomos que tiene propiedades químicas similares, siempre que se presente en compuestos diferentes, define las propiedades físicas y químicas características de familias de compuestos orgánicos (de acuerdo con la definición del IUPAC Gold Book 2ª Edición), y que opcionalmente pueden reaccionar para formar especies funcionalizadas o reticuladas. Ejemplos no limitantes de grupos funcionales son isocianatos, cianatos, grupos ciano, ésteres, amidas, ácidos carboxílicos, aminas, haluros. Preferiblemente, en la disposición multicapa de acuerdo con la invención, (b) comprende al menos una carga inorgánica sólida seleccionada de un óxido inorgánico, preferiblemente SiO₂, TiO₂, ZnO, Al₂O₃ y óxidos mixtos, un sulfato, carbonato, sulfuro de metal alcalino o alcalinotérreo, o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, en la disposición multicapa de acuerdo con la invención, la sal de electrolito (ES-1) es una sal de litio, preferiblemente bistrifluorometanosulfonimida de litio y/o bis(trifluorsulfonil)imida de litio.

Preferiblemente, en la disposición multicapa de acuerdo con la invención, el líquido iónico (IL) se selecciona de los que comprenden como catión un ion sulfonio o un anillo de imidazolio, piridinio, pirrolidinio o piperidinio, estando dicho anillo opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno y comprendiendo como anión los elegidos de aniones haluros, aniones perfluorados y boratos, preferiblemente en donde (IL) es Pyr13TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida) de N-propil-N-metilpirrolidinio).

En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una disposición multicapa como se define arriba, que comprende la etapa de:

i. proporcionar una capa metálica (a) que consiste sustancialmente en litio metal, sodio metal, magnesio metal, zinc metal o sus aleaciones con silicio o con estaño;

ii. proporcionar un compuesto (M) de fórmula (I)



en donde X es un grupo hidrocarbonado, que comprende opcionalmente uno o más grupos funcionales, m es un número entero de 1 a 4, A es un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti y Zr, e Y es un grupo hidrolizable seleccionado del grupo que consiste en un grupo alcoxi, un grupo aciloxi y un grupo hidroxilo;

iii. mezclar (M), opcionalmente en mezcla con una sal de electrolito (ES-1) y/o con un líquido iónico (IL-1), con una composición (C-1) que comprende un medio líquido (L1) y al menos un fluoro co-polímero (F), que comprende unidades recurrentes que se derivan de difluoruro de vinilideno (VDF) y unidades recurrentes que se derivan de al menos monómero (R1') como se define arriba, para obtener una composición (C);

iv revestir al menos una cara de la capa (a) con la composición (C) obtenida en la etapa iii.;

v. eliminar el medio líquido (L1) para obtener un material multicapa, en donde los residuos inorgánicos derivados del compuesto (M) están unidos con los grupos derivados de -O-R_{OH} del co-polímero (F).

Típicamente se utiliza un sistema disolvente para dispersar el aglutinante polimérico en las composiciones utilizadas para revestir la capa metálica, que generalmente comprende un disolvente orgánico aprótico polar o mezclas que comprenden al menos un disolvente orgánico aprótico polar.

Preferiblemente, en el procedimiento de la invención la composición (C-1) comprende al menos un disolvente orgánico aprótico que incluye, pero no se limita a éteres cíclicos y lineales tales como tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos de alqueno, tales como carbonatos de etileno o propileno, éteres alquílicos de etilenglicol o propilenglicol ("éteres de glicol" o "glimas"), y mezclas de los mismos.

Una sal de electrolito (ES-1) se mezcla con el líquido iónico (IL-1) y el compuesto (M) en la etapa iii para obtener una composición de electrolito (EC-1).

El revestimiento de la capa metálica (a) se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquiera de los métodos conocidos por el experto en la técnica, tales como colada, aplicación mediante rasqueta, revestimiento con matriz, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento por huecograbado, revestimiento por atomización, revestimiento con varilla Mayer y técnicas similares conocidas por la persona experta en la técnica.

En otra realización, la disposición multicapa como se define arriba se utiliza en combinación con un sustrato poroso comúnmente utilizado para un separador en un dispositivo electroquímico para proporcionar una disposición de un separador y de la capa metálica (a) revestida con la capa (b) como se describió arriba, adecuado para uso en un dispositivo electroquímico.

En otra realización, la invención proporciona una celda electroquímica que comprende la disposición multicapa como se define arriba.

Preferiblemente, dicha celda electroquímica tiene la forma de una batería recargable o primaria de metal litio.

Por la expresión "celda electroquímica", se pretende designar una disposición electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito en estado líquido, sólido o gel, y un separador monocapa o multicapa colocado entre dichos electrodos.

Ejemplos no limitativos de dispositivos electroquímicos adecuados incluyen, en particular, baterías secundarias, especialmente baterías secundarias alcalinas o alcalinotérreas, tales como baterías de iones litio, y condensadores, especialmente condensadores basados en iones litio y condensadores eléctricos de doble capa ("supercondensadores").

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar realizaciones prácticas de la invención.

Parte experimental

Materias primas

- Lámina de metal de litio (Sigma), espesor 0,38 mm, pureza 99,9 %
- Sal de litio: Bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) (Solvay) pureza > 99,9 %
- Ortosilicato de tetraetilo (Sigma), pureza $\geq$ 99,0 %
- Ácido fórmico (Sigma), pureza $\geq$ 98 %
- Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-propil-N-metilpirrolidinio (Solvionic®) pureza 99,5 %
- Isocianato de 3-(triethoxisilil)propilo (TSPI) (Sigma) pureza > 94,5 %
- Acetilacetato de manganeso(III) (Sigma), calidad técnica
- THF tetrahidrofurano (Carlo Erba) > 99,9 %
- DMSO Dimetilsulfóxido (Sigma) > 99,9 %
- DMF N,N-dimetilformamida (Sigma) > 99,8 %
- Acetona (Carlo Erba) > 99,6 %
- LFP (LiFePO₄) Life Power® P2 (Phostec), LFP > 90 %, Carbono 0-4 %
- SuperC65 (Imerys) contenido en carbono > 99,5 % en peso
- PVDF-HFP-HEA (terpolímero)

Procedimiento general de revestimiento ionobrid o PVDF Híbrido sobre metal litio Sistema I: Terpolímero híbrido de PVDF (sol-gel) + solución electrolítica Sistema H: Terpolímero híbrido de PVDF (sol-gel) solo (no de acuerdo con la invención)

Preparación de la solución de polímero F (5 % en peso)

Se colocan tamices moleculares en THF para eliminar cualquier rastro de agua. Se disuelve un terpolímero de PVDF PVDF-HFP-HEA (F) en THF a 45 °C a reflujo. Luego se enfría la solución a temperatura ambiente. Luego se añade Mn(III)AA (catalizador de la reacción de enlace de TSPI en PVDF-HEA) y se mezcla a temperatura ambiente (TA) durante 10 min. Se añade TSPI y la solución se calienta a 60 °C durante 90 min a reflujo y luego se enfría a temperatura ambiente (TA).

20 g de solución de PVDF contienen:

Tabla 1

	PVDF	THF	TSPI	Mn(III)AA
Peso (g)	1,0	19,00	0,043	0,006

5 Preparación de la solución de electrolitos**Solución de electrolitos: LiTFSI 0,5 M en PYR13TFSI**

La solución de electrolitos se prepara en una botella de vidrio dentro de una caja de guantes.

El PYR13TFSI y el LiTFSI se guardan en la caja de guantes. Generalmente el líquido iónico se desgasifica antes de introducirlo en la caja de guantes. Una vez preparada, la solución de electrolitos se almacena bajo atmósfera ambiente. La solución de electrolitos así obtenida tiene una conductividad iónica de $2,4 \times 10^{-3}$ S/cm a 25 °C.

15 Preparación de los sistemas I y H

La solución de polímero F obtenida como se describe arriba se coloca en una botella dentro de una caja de guantes. Se añaden TEOS y (solo para el Sistema I) electrolito a la solución y se mezclan durante 15 min a TA.

20 Sistema I

Tabla 2

	Solución de polímero F	TEOS	ES
peso (g)	10,782	0,490	1,000

25 Sistema H (no de acuerdo con la invención)

Tabla 3

	Solución de polímero F	TEOS
Peso (g)	20,00	0,909

30

Colada de las soluciones sobre litio metal

Esta tercera parte se prepara en la caja de guantes o recinto seco. La solución se cuela sobre litio metal, se seca a temperatura ambiente durante 10 min y luego se calienta a 100 °C durante 20 min.

35

Ejemplos

Ejemplo 1: Membrana ionobrid de 5 µm revestida de litio. Sistema I [75/25]/64 que contiene una solución de electrolito al 64 % en volumen y dos silanos TSPI + TEOS. La relación en volumen de PVDF a la porción inorgánica que contiene silicio del híbrido inorgánico-orgánico (obtenido de la reacción sol-gel) es 75:25.

40

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención): película híbrida de PVDF de 5 µm revestida de litio. Sistema H [75/25]/0 compuesto por dos silanos TSPI + TEOS (sin solución de electrolitos). La relación en volumen de PVDF a la porción inorgánica que contiene silicio del híbrido inorgánico-orgánico (obtenido de la reacción sol-gel) es 75:25.

45

Ejemplo Comparativo 1: Capa densa de PVDF de 5 µm revestida de litio. Solo terpolímero de PVDF (sin silanos)

Ejemplo Comparativo 2: Sin capa protectora sobre el ánodo de litio metal

50

Medición de la conductividad iónica (σ)

La capa polimérica autónoma se sumergió en electrolito Selectilyte™ LP30 carbonato de etileno/carbonato de dimetilo 1:1 LiPF₆ 1 M durante 24 h. Luego se colocó en un prototipo de celda Swagelok de acero inoxidable de ½ pulgada (1,27 cm). Se midió la resistencia de la capa polimérica y se obtuvo la conductividad iónica (σ) utilizando la siguiente ecuación: $\sigma = d/(R_b \times S)$

55

en donde d es el grosor de la película, R_b la resistencia volumétrica y S es el área del electrodo de acero inoxidable.

Medición del crecimiento de dendritas de litio con una celda de vidrio

El propósito de la prueba de dendrita de litio es discriminar entre diferentes recubrimientos de polímero de litio en términos de resistencia a la formación y penetración de dendrita de litio. El ensayo se realizó en una celda de vidrio de dos electrodos con un electrodo de trabajo de disco de litio revestido de polímero (diámetro 14 mm) y un contraelectrodo de litio (fuente de litio); se colocó un separador de batería de iones litio estándar de polipropileno Tonen (grosor de 20 micras) sobre el electrodo de trabajo y se presionó sobre el electrodo cerrando la celda con tornillos metálicos; el separador se impregnó con electrolito carbonato de etileno/carbonato de dimetilo 1:1 LiPF₆ 1 M. Se colocó un contraelectrodo a una distancia de aproximadamente 10 mm. El contraelectrodo, el electrodo de trabajo y el separador se sumergieron en un electrolito adicional de carbonato de etileno/carbonato de dimetilo 1:1 LiPF₆ 1 M, permitiendo así el contacto iónico de todos los componentes de la celda. Se aplicó una corriente constante de -10 mA entre los dos electrodos, provocando la deposición de litio en el electrodo de trabajo. Dado que la celda está hecha de vidrio, la evolución de las dendritas de litio a través del separador se puede evaluar mediante inspección visual. El ensayo se detuvo cuando las dendritas de litio se hicieron visibles desde la superficie del separador: una mayor duración del ensayo se correlaciona con un revestimiento más resistente.

Crecimiento de dendritas de litio

El tiempo (en horas) antes de que la penetración de las dendritas a través del separador sea visible se indica en la Tabla 1 para diferentes electrodos de litio.

Tabla 4

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Tiempo (h)	9	4,5	6	3

Los datos de la Tabla 4 demuestran que en las baterías de acuerdo con la invención el crecimiento de dendritas es notablemente menor que en las baterías que comprenden un ánodo de metal litio no revestido.

Ensayo con pilas de botón

Fabricación de la batería

La batería estaba compuesta por litio metal protegido, separador, electrolito y electrodo positivo.

El separador era una membrana microporosa hecha de Tonen® tipo F20BMU. Se secó a 80 °C en vacío durante 18 horas antes de utilizarse en la batería.

LFP (electrodo positivo): 82 % de LiFePO₄/10 % de super C65 / 8 % de SOLEF® 5130 PVDF, carga = 0,6 mAh/cm². Super C65: polvo de carbono

El electrodo positivo se secó durante una noche al vacío a 130 °C.

El electrodo y el separador se colocaron bajo una atmósfera de argón (sin oxígeno, 0 % de humedad). Se añadieron al separador 150 µL de electrolito Selectilyte™ LP30 (carbonato de etileno/carbonato de dimetilo 1:1 LiPF₆ 1 M).

Luego se colocó la membrana entre el electrodo positivo y la capa de litio metal revestida (sin revestir en el Ej. Comp. 2) en una pila de botón y se testó a temperatura ambiente.

Tabla 5

	Ej. 1 (capa Sistema I)	Ej. 2 (capa Sistema H)	Comp. 1 (capa densa de PVDF)	Comp. Ej. 2 (no revestida)
IC (S/cm)	7,7.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁵	Película demasiado frágil para medirla	1.10 ⁻³
IC = conductividad iónica				

Ensayo de pilas de botón (descarga promedio)

Tabla 6

-Tasa (descarga)	Descarga promedio [mAh/g]			
	Ej. 1	Ej. 2	Comp. Ej. 1	Comp. Ej. 2
0,05 (D/20)	165	169	173	168
0,1 (D/10)	162	162	168	157
0,2 (D/5)	159	158	163	152
0,5 (D/2)	153	153	158	149
1 (D)	149	148	153	145
2 (2D)	144	138	137	142
5 (5D)	118	105	74	130

5

Los datos en la Tabla 6 demuestran que las prestaciones de las baterías de acuerdo con la invención son equiparables a las de las baterías que comprenden un ánodo de litio metal no revestido. A una tasa alta de C, las prestaciones obtenidas con la invención son significativamente mejores que las del ánodo revestido con un polímero PVDF.

REIVINDICACIONES

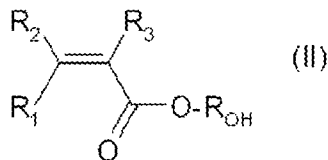
1. Una disposición multicapa, que comprende:

- 5 - una capa metálica (a) que comprende más del 95 % en peso con respecto al peso total de la capa metálica de litio metal, sodio metal, magnesio metal, zinc metal, sus aleaciones con silicio o estaño, comprendiendo dicha capa metálica (a) una primera superficie y una segunda superficie;
 - una capa de revestimiento (b), que está fijada permanentemente a al menos una de dicha primera superficie y segunda superficie de la capa metálica (a) clasificada como 5B a 3B en el ensayo de corte transversal de acuerdo con la Norma ASTM D3359, método de ensayo B,
 10 en donde (b) comprende una composición híbrida inorgánica/orgánica obtenida haciendo reaccionar:

i. un compuesto (M) de fórmula (I)



en donde X es un grupo hidrocarbonado, que comprende opcionalmente uno o más grupos funcionales, m es un número entero de 1 a 4, A es un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti y Zr, e Y es un grupo hidrolizable seleccionado del grupo que consiste en un grupo alcoxi, un grupo aciloxi y un grupo hidroxilo y
 20 ii. al menos un co-polímero fluorado (F), que comprende unidades recurrentes que se derivan de difluoruro de vinilideno (VDF) y unidades recurrentes que se derivan de al menos un monómero (met)acrílico de fórmula (II):



25 en donde cada uno de R₁, R₂ y R₃, iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C₁-C₃, y R_{OH} es un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo C₁-C₅ que comprende al menos un grupo hidroxilo,
 en el que mediante la reacción de dicho compuesto (M) y dicho co-polímero fluorado (F), los residuos inorgánicos que se derivan de la policondensación del compuesto (M) se unen químicamente, al menos parcialmente, al co-polímero (F) mediante la reacción con los grupos -O-R_{OH} del co-polímero (F), **caracterizado por que** (b) comprende:

- iii. una sal de electrolito (ES-1) y
 35 iv. un líquido iónico (IL-1),

en donde el espesor de la capa de revestimiento (b) es de 2 a 5 micrómetros.

2. La disposición multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa (b) se obtiene haciendo reaccionar el co-polímero (F) con un compuesto (M) que es un alcoxisilano, que porta opcionalmente grupos funcionales en las cadenas alcoxi,
 40 preferiblemente tetrametoxisilano (TMOS), tetraetoxisilano (TEOS), isocianato de 3-(triethoxisilil)propilo (TSPI) o mezclas de los mismos.

3. La disposición multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde (b) comprende al menos una carga inorgánica sólida seleccionada de un óxido inorgánico, preferiblemente SiO₂, TiO₂, ZnO, Al₂O₃ y óxidos mixtos, un sulfato, carbonato, sulfuro de metal alcalino o alcalinotérreo, o mezclas de los mismos.

4. La disposición multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el co-polímero fluorado (F) comprende, además, al menos un monómero (R₂') diferente de (R₁').

5. La disposición multicapa de acuerdo con la reivindicación 4, en donde al menos un monómero (R₂') en el co-polímero (F) se selecciona de fluoruro de vinilo, trifluoroetileno, trifluorocloroetileno, tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, un fluoroalquilviniléter y sus mezclas.

6. La disposición multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la sal de electrolito (ES-1) es una sal de litio, preferiblemente bistrifluorometanosulfonimida de litio y/o bis(fluorosulfonil)imida de litio.

7. La disposición multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el líquido iónico (IL) se selecciona de los que comprenden como catión un ion sulfonio o un anillo de imidazolio, piridinio, pirrolidinio o piperidinio, estando dicho anillo opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno y comprendiendo como anión los

elegidos de aniones haluros, aniones perfluorados y boratos, preferiblemente en donde (IL) es Pyr13TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-propil-N-metilpirrolidinio).

8. Un procedimiento para la preparación de una disposición multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas de:

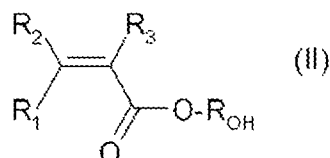
i. proporcionar una capa metálica (a) que comprende más del 95 % en peso (con respecto al peso total de la capa metálica) de litio metal, sodio metal, magnesio metal, zinc metal, sus aleaciones con silicio o estaño, comprendiendo dicha capa metálica (a) una primera superficie y una segunda superficie;

ii. proporcionar un compuesto (M) de fórmula (I)



en donde X es un grupo hidrocarbonado, que comprende opcionalmente uno o más grupos funcionales, m es un número entero de 1 a 4, A es un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti y Zr, e Y es un grupo hidrolizable seleccionado del grupo que consiste en un grupo alcoxi, un grupo aciloxi y un grupo hidroxilo;

iii. mezclar (M), en mezcla con una sal de electrolito (ES-1) y con un líquido iónico (IL-1), con una composición (C-1) que comprende un medio líquido (L1) y al menos un fluoro co-polímero (F), que comprende unidades recurrentes que se derivan de difluoruro de vinilideno (VDF) y unidades recurrentes que se derivan de al menos monómero (met)acrílico de fórmula (II):



en donde cada uno de R₁, R₂ y R₃, iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C₁-C₃, y R_{OH} es un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo C₁-C₅ que comprende al menos un grupo hidroxilo;

iv. recubrir al menos una de dichas primera superficie y segunda superficie de la capa (a) con la composición (C) obtenida en la etapa iii., para obtener una capa revestida húmeda;

v. eliminar el medio líquido (L1) para obtener un material multicapa, en donde los residuos inorgánicos derivados del compuesto (M) están unidos con los grupos derivados de -O-R_{OH} del co-polímero (F).

9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la composición (C-1) comprende al menos un disolvente orgánico aprótico que incluye éteres cíclicos y lineales tales como tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos de alquileo, tales como carbonatos de etileno o propileno, éteres alquílicos de etilenglicol o propilenglicol y mezclas de los mismos.

10. El procedimiento de la reivindicación 8 o 9, en el que en la etapa iii. la composición (C-1) se mezcla con una composición de electrolito (EC-1), una sal de electrolito (ES-1), un líquido iónico (IL-1) o una mezcla de (ES-1) y (ES-2).

11. Una celda electroquímica que comprende la disposición multicapa de las reivindicaciones 1-7.

12. La celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 11, en forma de una batería recargable o primaria de litio metal.