

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 827**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01G 11/56 (2013.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01G 11/52 (2013.01)

H01G 11/22 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2015 PCT/KR2015/013675**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2016 WO16133279**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2015 E 15882812 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2020 EP 3261164**

54 Título: **Electrolito polimérico en gel, método de preparación del mismo y dispositivo electroquímico que comprende el mismo**

30 Prioridad:

17.02.2015 KR 20150024262

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.04.2021

73 Titular/es:

**JENAX INC. (100.0%)
Jeonpo-dong 109 Dongseong-ro, Busanjin-gu
Busan 47301, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, SANG YOUNG;
KIM, SE HEE y
CHO, SUNG JU**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 821 827 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrolito polimérico en gel, método de preparación del mismo y dispositivo electroquímico que comprende el mismo

5 [Campo Técnico]

La presente invención se refiere a un electrolito polimérico en gel, un método de fabricación del mismo y un dispositivo electroquímico que incluye el mismo.

10 [Antecedentes de la Técnica]

Recientemente, se ha reconocido como importante una tecnología de almacenamiento y conversión de energía, ha aumentado el interés en varias clases de dispositivos electroquímicos.

15 Entre ellos, se ha destacado extraordinariamente una batería recargable de litio capaz de cargarse y descargarse, y en general, la batería recargable de litio está compuesta por un cátodo, un ánodo, un separador y un electrolito, en donde como electrolito, se usa generalmente un electrolito líquido.

20 Sin embargo, en el caso de la batería recargable de litio que usa el electrolito líquido, dado que el electrolito líquido puede derramarse y durante un proceso de carga se produce el crecimiento de dendrita de litio, existe un riesgo potencial de explosión o similar.

25 Con el fin de resolver este problema, se ha realizado un intento continuo de desarrollar una batería recargable de litio que use un electrolito sólido en lugar del electrolito líquido. Sin embargo, dado que en el caso del electrolito sólido, la adhesión con un electrodo (en detalle, un material activo) es baja en comparación con el electrolito líquido, el electrolito sólido tiene la limitación de que una interfaz entre el electrolito y el electrodo es inestable.

30 El documento D1 (EP1098382 A2) describe un electrolito polimérico en gel que incluye una matriz de polímero o copolímero, una sal de litio y un solvente polar sustancialmente no acuoso, para usar con dispositivos y sistemas electroquímicos.

35 El documento D2 (JP2007048761A) describe una celda secundaria que comprende una estructura conductora de iones, que se sintetiza mediante la polimerización de al menos un monómero y un agente reticulante, y que tiene una estructura estratificada o forma de columna, se coloca entre un electrodo positivo y un electrodo negativo enfrentados entre sí, y en donde un canal iónico está orientado para aumentar la conductividad iónica.

40 El documento D3 (US6756153B1) describe una composición aglutinante para un electrodo asociado con una batería secundaria de iones litio, que comprende partículas de polímero dispersas en un medio orgánico, el medio orgánico tiene un punto de ebullición de 80 - 350 °C, en donde el(los) polímero(s) se deriva(n) de un monómero de éster de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado y al menos uno de un monómero de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado y un monómero de dieno conjugado.

45 El documento D4 (US2010/047690A1) describe una suspensión para electrodos, que comprende partículas de polímero o copolímero, un solvente no acuoso y una sal de litio, y que se produce mediante el uso de una composición aglutinante usada para fabricar una batería secundaria.

[DESCRIPCIÓN]

50 [Problema Técnico]

Los presentes inventores desarrollaron un electrolito polimérico de tipo gel con el fin de superar la limitación mencionada anteriormente. Una descripción detallada del mismo es la siguiente.

55 [Solución Técnica]

La presente invención es como se describe en las reivindicaciones que la acompañan.

60 En la presente descripción se describe un electrolito polimérico en gel que incluye una matriz polimérica reticulada de múltiples componentes; una sal dissociable; y un solvente orgánico, en donde un contenido de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes es de 1 a 50 % en peso y la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes tiene una estructura de red formada por reticulación de al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, cada uno de los monómeros reticulables incluye al menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en un grupo carboxílico, un grupo acrilato y un grupo ciano.

También se describe un método de fabricación de un electrolito polimérico en gel que incluye mezclar al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, una sal disociable y un solvente orgánico y aplicar calor o luz ultravioleta (UV) para reticular al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables.

5 En la presente descripción se describe, además, un dispositivo electroquímico que incluye el electrolito polimérico en gel como se describió anteriormente.

10 De acuerdo con la presente descripción, se proporciona el electrolito polimérico en gel que incluye la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes; la sal disociable; y el solvente orgánico, en donde el contenido de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes es de 1 a 50 % en peso y la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes tiene la estructura de red formada por reticulación de al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, cada uno de los monómeros reticulables incluye al menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en el grupo carboxílico, el grupo acrilato y el grupo ciano.

15 Cada uno de los monómeros reticulables puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un monómero térmicamente reticulable, un monómero fotorreticulable y sus combinaciones.

20 Como se describe en la presente descripción, el monómero reticulable puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, ácido acrílico, acrilato de carboxietilo, ácido poliacrílico, carboximetilcelulosa, alginato, alcohol polivinílico, agarosa, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de bisfenol-A-etoxilado, cianoacrilato de metilo, cianoacrilato de etilo, etoxiacrilato de cianoetilo, ácido cianoacrílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y sus mezclas.

25 La sal disociable puede incluir LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_2)_x + 1\text{SO}_2$ ($\text{CyF}_2)_y + 1\text{SO}_2$) (aquí, x y y son números naturales), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (borato de litio bis(oxalato); LiBOB) o sus combinaciones.

La concentración de la sal disociable en el solvente orgánico puede ser de 0,1 a 5,0 M.

30 El solvente orgánico puede incluir un solvente a base de carbonato, un solvente a base de éster, un solvente a base de éter, un solvente a base de cetona, un solvente a base de alcohol, un solvente aprótico, un solvente a base de nitrilo, un solvente a base de glicina o sus combinaciones.

35 La presente descripción también proporciona un método de fabricación de un electrolito polimérico en gel que incluye: mezclar al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, una sal disociable y un solvente orgánico para preparar una composición precursora; y aplicar calor o luz UV a la composición precursora para reticular al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, en donde cuando al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables se reticularan, se forma una matriz polimérica reticulada de múltiples componentes que tiene una estructura de red.

40 Cada uno de los monómeros reticulables puede incluir al menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en un grupo carboxílico, un grupo acrilato y un grupo ciano.

45 En detalle, cada uno de los monómeros reticulables puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un monómero térmicamente reticulable, un monómero fotorreticulable y sus combinaciones.

50 Como se describe en la presente descripción, cada uno de los monómeros reticulables puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, ácido acrílico, acrilato de carboxietilo, ácido poliacrílico, carboximetilcelulosa, alginato, alcohol polivinílico, agarosa, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de bisfenol-A-etoxilado, cianoacrilato de metilo, cianoacrilato de etilo, etoxiacrilato de cianoetilo, ácido cianoacrílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y sus mezclas.

55 En la mezcla de al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, la sal disociable y el solvente orgánico para preparar la composición precursora, el contenido total de monómeros reticulables en la composición precursora preparada puede ser de 1 a 50 % en peso.

Mientras tanto, la concentración de la sal disociable en el solvente orgánico puede ser de 0,1 a 5,0 M.

[Efectos Ventajosos]

60 De acuerdo con otra modalidad ilustrativa de la presente invención, se proporciona un dispositivo electroquímico que incluye: un cátodo; un ánodo; un separador; y un electrolito impregnado en el cátodo, el ánodo y el separador, en donde el electrolito es el electrolito polimérico en gel de acuerdo con cualquiera de las modalidades ilustrativas descritas anteriormente.

65 En detalle, el dispositivo electroquímico puede ser una batería recargable de litio o un supercapacitor.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, puede proporcionarse un electrolito polimérico en gel capaz de tener una excelente adhesión con un electrodo para formar una interfaz estable electrolito-electrodo, y que tiene excelentes propiedades mecánicas y propiedades electroquímicas.

5 De acuerdo con la presente descripción, puede proporcionarse un método de fabricación de un electrolito polimérico en gel que tenga las propiedades mencionadas anteriormente mediante el uso de un simple proceso de reticulación térmica o de fotorreticulación.

10 De acuerdo con la presente descripción, puede proporcionarse un dispositivo electroquímico capaz de tener excelentes características de capacidad y ciclo de vida al incluir el electrolito polimérico en gel como se describió anteriormente.

[Descripción de las Figuras]

15 La Figura 1 es una fotografía que ilustra un exterior de un electrolito polimérico en gel de acuerdo con una modalidad ilustrativa de la presente invención.

20 La Figura 2 es una vista que ilustra esquemáticamente un método para evaluar la adhesión de una película de electrolito polimérico en gel de acuerdo con una modalidad ilustrativa de la presente invención.

La Figura 3 es una fotografía que ilustra el exterior de la película de electrolito polimérico en gel después de evaluar la adhesión.

25 La Figura 4 es un gráfico que ilustra los resultados obtenidos mediante la evaluación de la adhesión de un electrolito polimérico en gel en el Ejemplo 1-1 de la presente invención.

La Figura 5 es un gráfico que ilustra los resultados obtenidos mediante la evaluación de la adhesión de un electrolito polimérico en gel en el Ejemplo 1-2 de la presente invención.

30 La Figura 6 es un gráfico que ilustra los resultados obtenidos mediante la evaluación de la adhesión de un electrolito polimérico en gel en el Ejemplo Comparativo 1 de la presente invención.

35 La Figura 7 es un gráfico que ilustra los resultados obtenidos mediante la evaluación de la estabilidad a la oxidación de una celda de moneda asimétrica de metal de litio de acuerdo con el Ejemplo 1-1 de la presente invención.

La Figura 8 es un gráfico que ilustra los resultados obtenidos mediante la evaluación de la estabilidad a la oxidación de una celda de moneda asimétrica de metal de litio de acuerdo con el Ejemplo 1-2 de la presente invención.

40 La Figura 9 es un gráfico que ilustra los resultados obtenidos mediante la evaluación de la estabilidad a la oxidación de una celda de moneda asimétrica de metal de litio de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1 de la presente invención.

45 La Figura 10 es un gráfico que ilustra los resultados obtenidos mediante la evaluación de la estabilidad a la oxidación-reducción de la celda de moneda asimétrica de metal de litio de acuerdo con el Ejemplo 1-1 de la presente invención.

La Figura 11 es un gráfico que ilustra los resultados obtenidos mediante la evaluación de la estabilidad a la oxidación-reducción de la celda de moneda asimétrica de metal de litio de acuerdo con el Ejemplo 1-2 de la presente invención.

50 La Figura 12 es un gráfico que ilustra los resultados obtenidos mediante la evaluación de la estabilidad a la oxidación-reducción de la celda de moneda asimétrica de metal de litio de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1 de la presente invención.

55 La Figura 13 es un gráfico que ilustra los resultados obtenidos mediante la evaluación de la capacidad de descarga de la batería recargable de iones litio de acuerdo con el Ejemplo 1-1 de la presente invención.

La Figura 14 es un gráfico que ilustra los resultados obtenidos mediante la evaluación de la capacidad de descarga de la batería recargable de iones litio de acuerdo con el ejemplo 1-2 de la presente invención.

60 La Figura 15 es un gráfico que ilustra los resultados obtenidos mediante la evaluación de la capacidad de descarga de la batería recargable de iones litio de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1 de la presente invención.

[Modo para la Invención]

65 A continuación, se describirán en detalle las modalidades ilustrativas de la presente invención. Por tanto, la presente invención quedará definida por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

De acuerdo con la presente descripción, se proporciona un electrolito polimérico en gel que incluye una matriz polimérica reticulada de múltiples componentes; una sal disociable; y un solvente orgánico, en donde un contenido de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes es de 1 a 50 % en peso, y la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes tiene una estructura de red formada mediante la reticulación de al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, cada uno de los monómeros reticulables incluye al menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en un grupo carboxílico, un grupo acrilato y un grupo ciano.

El electrolito polimérico en gel puede ser un electrolito polimérico en gel capaz de tener una excelente adhesión con un electrodo debido a la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes para contribuir a la estabilización de una interfaz electrolito-electrodo y que tiene excelentes propiedades mecánicas y propiedades electroquímicas.

En detalle, la sal disociable y el solvente orgánico pueden infiltrarse en la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes, de manera que la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes pueda hincharse, lo que hace posible formar de esta manera un electrolito polimérico de tipo gel. Este electrolito polimérico de tipo gel puede tener una excelente adhesión con el electrodo.

Además, dado que la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes es una clase de polímero reticulado, la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes puede tener excelentes propiedades mecánicas. En el momento de aplicar la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes a una batería flexible, es posible implementar un rendimiento estable de la batería a pesar de la deformación de la forma por diversas fuerzas externas, y suprimir los riesgos de ignición de la batería, explosión, o similares, que pueden ser provocados por deformación de la forma de la batería.

Con más detalle, la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes, que es un polímero formado por reticulación de al menos tres clases diferentes de monómeros, tiene una estructura de red en la que se reticulan grupos funcionales específicos incluidos en los monómeros reticulables.

Aquí, los grupos funcionales específicos significan al menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en el grupo carboxílico, el grupo acrilato, el grupo ciano descritos anteriormente.

Dado que el grupo carboxilo y el grupo ciano pueden impartir una excelente adhesión al electrolito polimérico en gel y el grupo acrilato puede mejorar las propiedades mecánicas del electrolito polimérico en gel, el electrolito polimérico en gel que incluye estos grupos funcionales para de esta manera reticularse puede contribuir a mejorar la capacidad y las características de ciclo de vida de un dispositivo electroquímico. Este hecho se ve respaldado por los Ejemplos y los Ejemplos experimentales que se describirán más abajo.

A continuación, se describirá en detalle el electrolito polimérico en gel de acuerdo con la modalidad ilustrativa de la presente invención.

Una descripción de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes es la siguiente.

Mientras tanto, un contenido de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes en un peso total (100 % en peso) del electrolito polimérico en gel puede ser de 1 a 50 % en peso.

En el caso en el que el contenido de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes satisfaga este intervalo, se pueden exhibir las características antes mencionadas, es decir, excelente adhesión con el electrodo, estabilización de la interfaz electrolito-electrodo debido a la excelente adhesión, excelentes propiedades mecánicas y propiedades electroquímicas y similares.

Sin embargo, cuando el contenido de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes en el electrolito polimérico en gel es superior a 50 % en peso, los contenidos del solvente orgánico y la sal disociable disminuyen relativamente, respectivamente. Es decir, dado que el contenido de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes, que no es conductora de iones, aumenta y el contenido del solvente orgánico y la sal disociable, que son conductoras de iones, disminuye, la conductividad iónica del electrolito polimérico en gel puede disminuir.

Por el contrario, cuando el contenido de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes en el electrolito polimérico en gel es inferior al 1 % en peso, los contenidos del solvente orgánico y la sal disociable aumentan relativamente, respectivamente. Es decir, dado que el contenido de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes que exhibe resistencia mecánica disminuye, y los contenidos del solvente orgánico y la sal disociable que pueden no impartir resistencia mecánica aumentan, respectivamente, puede ser difícil garantizar la resistencia mecánica del electrolito polimérico en gel.

Más específicamente, el contenido de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes puede ser del 1 al 20 % en peso. En este caso, las características mencionadas anteriormente pueden exhibirse de manera más clara, y este hecho se ve respaldado por los Ejemplos y los Ejemplos experimentales que se describirán más abajo.

Como se describió anteriormente, la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes se forma mediante la reticulación de al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables. Una descripción de los monómeros reticulables es la siguiente.

- 5 Cada uno de los monómeros reticulables puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un monómero térmicamente reticulable, un monómero fotorreticulable y sus combinaciones.

10 Como se describe en la presente descripción, cada uno de los monómeros reticulables puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, ácido acrílico, acrilato de carboxietilo, ácido poliacrílico, carboximetilcelulosa, alginato, alcohol polivinílico, agarosa, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de bisfenol-A-etoxilado, cianoacrilato de metilo, cianoacrilato de etilo, etoxiacrilato de cianoetilo, ácido cianoacrílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y sus mezclas.

15 La sal disociable puede ser una sal de litio. En este caso, la sal de litio se disocia en el solvente orgánico, para servir de esta manera como fuente de ion litio en un dispositivo electroquímico y servir para promover el movimiento de iones litio entre un cátodo y un ánodo.

20 En el caso en el que la sal disociable es la sal de litio, un ejemplo de sal de litio puede incluir LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_2\text{x}+1\text{SO}_2)(\text{CyF}_2\text{y}+1\text{SO}_2)$ (aquí, x y y son números naturales), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (borato de litio bis(oxalato); LiBOB) o sus combinaciones.

25 La concentración de la sal disociable en el solvente orgánico puede ser de 0,1 a 5,0 M. En este caso, el electrolito polimérico en gel puede tener una viscosidad adecuada en forma de gel, y la sal disociable se disuelve en el solvente orgánico para contribuir a un movimiento efectivo de los iones litio.

30 Sin embargo, en el caso en el que la concentración de la sal disociable sea excesivamente alta (más de 5,0 M), puede ser difícil disolver y disociar la sal disociable en el solvente orgánico y, por tanto, puede disminuir la conductividad iónica del electrolito polimérico en gel.

35 Por el contrario, en el caso en el que la sal disociable se disuelva y se disocie en el solvente orgánico a una concentración baja inferior a 0,1 M, a medida que se disminuye el contenido de la sal disociable, la cual es conductora de iones, puede disminuir la conductividad iónica del electrolito polimérico en gel.

40 El solvente orgánico puede incluir un solvente a base de carbonato, un solvente a base de éster, un solvente a base de éter, un solvente a base de cetona, un solvente a base de alcohol, un solvente aprótico, un solvente a base de nitrilo, un solvente a base de glicina o sus combinaciones.

45 Como solvente a base de carbonato, puede usarse, carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilpropilo (EPC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC) o similares.

50 Como solvente a base de éster, puede usarse acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de 1,1-dimetiletilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ -butirolactona, decanolida, valerolactona, mevalonolactona, caprolactona o similares.

55 Como solvente a base de éter, puede usarse éter dibutílico, tetraglicina, diglicina, dimetoxietano, 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano o similares, y como solvente a base de cetona, puede usarse ciclohexanona o similares.

60 Como solvente a base de alcohol, puede usarse alcohol etílico, alcohol isopropílico o similar, y como solvente aprótico, puede usarse nitrilos tales como R-CN (R es un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado (C2-C20) o un grupo hidrocarburo cíclico, y puede incluir un anillo aromático de doble enlace o un enlace éter), o similares, amidas tales como dimetilformamida, o similares, dioxolanos tales como 1,3-dioxolano, o similares, sulfolanos, o similares.

65 Como solvente a base de nitrilo, puede usarse succinonitrilo, adiponitrilo, sebaconitrilo, acetonitrilo, propionitrilo o similares.

70 Específicamente, el solvente orgánico puede ser un solvente a base de carbonato cíclico tal como carbonato de etileno, carbonato de propileno, γ -butirolactona o similares. Además, el solvente orgánico puede ser un solvente de glicina tal como éter dimetílico del etilenglicol o similares.

75 El solvente orgánico puede usarse solo o puede usarse una mezcla de uno o más de estos solventes orgánicos. En el caso del uso de la mezcla de uno o más de los mismos, la relación de mezcla se puede ajustar adecuadamente en dependencia del rendimiento deseado de la batería, lo que pueden entender comúnmente los expertos en la técnica.

80 En la presente descripción se describe un método de fabricación de un electrolito polimérico en gel que incluye: mezclar al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, una sal disociable y un solvente orgánico para

preparar una composición precursora; y aplicar calor o luz UV a la composición precursora para reticular al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, en donde cuando al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables se reticular, se forma una matriz polimérica reticulada de múltiples componentes que tiene una estructura de red.

5 Este método corresponde a un método de fabricación de un electrolito polimérico en gel que tiene las características mencionadas anteriormente mediante un simple proceso de reticulación térmica o fotorreticulación.

10 Una descripción del monómero reticulable es la siguiente, y dado que el monómero reticulable es el mismo que se describió anteriormente, se omitirá una descripción detallada del mismo.

Cada uno de los monómeros reticulables puede incluir al menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en un grupo carboxílico, un grupo acrilato y un grupo ciano.

15 En detalle, cada uno de los monómeros reticulables puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un monómero térmicamente reticulable, un monómero fotorreticulable y sus combinaciones.

20 Como se describe en la presente descripción, cada uno de los monómeros reticulables puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en triacrilato de trimetilopropano etoxilado, ácido acrílico, acrilato de carboxietilo, ácido poliacrílico, carboximetilcelulosa, alginato, alcohol polivinílico, agarosa, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de bisfenol-A-etoxilado, cianoacrilato de metilo, cianoacrilato de etilo, etoxiacrilato de cianoetilo, ácido cianoacrílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y sus mezclas.

25 En la mezcla de al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, la sal disociable y el solvente orgánico para preparar la composición precursora, el contenido total de monómeros reticulables en la composición precursora preparada puede ser de 1 a 50 % en peso. Mientras tanto, la concentración de la sal disociable en el solvente orgánico puede ser de 0,1 a 5,0 M.

30 Una razón para limitar el contenido de componentes de la composición precursora es la misma que la razón para limitar el contenido de componentes de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes.

Cada uno de los monómeros reticulables puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en el monómero térmicamente reticulable y sus combinaciones.

35 En este caso, la aplicación de calor o luz UV a la composición precursora para reticular al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables puede realizarse mediante la aplicación de calor a la composición precursora.

40 Por lo tanto, al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables contenidos en la composición precursora se reticularán térmicamente, y la sal disociable y el solvente orgánico se infiltran en la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes que tiene la estructura de red formada como resultado de la reticulación, de manera que finalmente se puede formar el electrolito polimérico de tipo gel.

Mientras tanto, cada uno de los monómeros reticulables puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en el monómero fotorreticulable y sus combinaciones.

45 En este caso, la aplicación de calor o luz UV a la composición precursora para reticular al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables puede realizarse mediante la aplicación de luz UV a la composición precursora.

50 Por lo tanto, se fotorreticularán al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables contenidos en la composición precursora, y la sal disociable y el solvente orgánico se infiltran en la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes que tiene la estructura de red formada como resultado de la reticulación, de manera que finalmente se puede formar el electrolito polimérico de tipo gel.

55 De acuerdo con otra modalidad ilustrativa de la presente invención, se proporciona un dispositivo electroquímico que incluye: un cátodo; un ánodo; un separador; y un electrolito impregnado en el cátodo, el ánodo y el separador, en donde el electrolito es un electrolito polimérico en gel de acuerdo con cualquiera de las modalidades ilustrativas descritas anteriormente.

60 En detalle, el dispositivo electroquímico puede ser una batería recargable de litio o un supercapacitor.

Dado que una descripción de las características del electrolito polimérico en gel y el excelente rendimiento del dispositivo electroquímico que lo usa es el mismo que se describió anteriormente, se omitirá su descripción.

65 A continuación, se describirán en detalle los electrodos (es decir, el cátodo y el ánodo) incluidos en el dispositivo electroquímico.

ES 2 821 827 T3

Cada uno de los electrodos incluye un colector de corriente y una capa de material activo formada sobre el colector de corriente.

5 El cátodo puede incluir un colector de corriente catódica y una capa de material catódico activo formada sobre el colector de corriente catódica, y la capa de material catódico activo puede contener un material catódico activo, un material conductor y un aglutinante.

10 Como colector de corriente catódica, puede usarse una película delgada de aluminio, pero el colector de corriente catódica no se limita a la misma.

15 El material catódico activo no está particularmente limitado siempre que se pueda llevar a cabo una reacción de oxidación-reducción de iones litio. En detalle, como material catódico activo, puede usarse al menos uno seleccionado de materiales de intercalación de litio en los que el litio está unido a al menos uno seleccionado de i) LiCoO_2 , ii) $\text{LiCo}_a\text{MnbNicO}_2$ ($0,3 \leq a \leq 0,7$, $0,3 \leq b \leq 0,7$, $0,3 \leq c \leq 0,7$, $a+b+c=1$), iii) LiNiO_2 , iv) LiFePO_4 , v) LiMn_2O_4 , vi) LiNixMnyO_4 ($x+y=2$), y vii) V_2O_5 , TiS y MoS .

20 El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga una excelente conductividad de electrones, pero puede usarse un material a base de carbono. Más específicamente, puede usarse al menos uno seleccionado de negro de carbono y negro de Ketjen.

25 Como aglutinante, puede usarse al menos uno seleccionado de carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, fluoruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, polibutadieno, caucho butílico, caucho fluorado, óxido de polietileno, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico y sales de los mismos, polivinilpirrolidona, poliepiclorhidrina, polifosfaceno, poliacrilonitrilo, poliestireno, polivinilpiridina, polietileno clorosulfonado, látex, una resina de poliéster, una resina acrílica, una resina de fenol, una resina epoxi, polímeros de propileno y (C2-C8) olefina, un copolímero de ácido (met)acrílico y éster de alquilo de ácido (met)acrílico, un copolímero de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno, y polimetilmetacrilato.

30 El cátodo se puede fabricar mediante la mezcla del material catódico activo, el material conductor, el aglutinante y un solvente para preparar una composición de material catódico activo, y luego aplicar la composición de material catódico activo sobre el colector de corriente catódica, o laminar sobre el colector de corriente catódica una película, que se obtiene por moldeo de la composición de material catódico activo sobre un soporte separado y desprendimiento de la lámina del material moldeado.

35 Como solvente, puede usarse N-metilpirrolidona, acetona, tetrahidrofurano, decano o similares.

Cada uno de los componentes de la composición de material catódico activo puede usarse en un intervalo de contenido generalmente usado en una batería recargable de litio.

40 El ánodo puede incluir un colector de corriente anódica y una capa de material anódico activo formada sobre el colector de corriente anódica, y la capa de material anódico activo puede contener un material anódico activo, un material conductor y un aglutinante.

45 Como colector de corriente anódica, puede usarse una película delgada de cobre, pero el colector de corriente anódica no se limita a esta.

Como material anódico activo, puede usarse un material de carbono, y un ejemplo de material de carbono puede incluir grafito natural, grafito artificial o similares.

50 El material conductor y el aglutinante son como se describió anteriormente.

55 El ánodo se puede fabricar mediante la mezcla del material anódico activo, el material conductor, el aglutinante y un solvente para preparar una composición de material anódico activo, y luego aplicar la composición de material anódico activo sobre el colector de corriente anódica, o laminar sobre el colector de corriente anódica una película, que se obtiene por moldeo de la composición de material anódico activo sobre un soporte separado y desprendimiento de la lámina del material moldeado.

El solvente es como se describió anteriormente.

60 Cada uno de los componentes de la composición de material anódico activo puede usarse en un intervalo de contenido generalmente usado en la batería recargable de litio.

65 Como separador, puede usarse cualquier separador siempre que se use generalmente en la batería recargable de litio. Por ejemplo, puede usarse un separador de polietileno, un separador de polipropileno, un separador de fluoruro de polivinilideno o un separador multicapa compuesto por dos o más capas hechas de polietileno, polipropileno o fluoruro de polivinilideno.

A continuación, se describirán los ejemplos preferibles de la presente invención. Sin embargo, los siguientes Ejemplos son solo ejemplos preferibles de la presente invención.

Ejemplo 1: Fabricación de electrolito polimérico en gel

Ejemplo 1-1: Fabricación de electrolito polimérico en gel mediante el uso de tres clases diferentes de monómeros térmicamente reticulables

Se fabricó un electrolito polimérico en gel mediante la mezcla de tres clases diferentes de monómeros térmicamente reticulables con una sal disociable y un solvente orgánico y luego la aplicación de calor a la mezcla de acuerdo con la modalidad ilustrativa de la presente invención.

Primero, se prepararon tres clases diferentes de monómeros térmicamente reticulables, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, ácido acrílico y acrilato de carboxietilo.

En detalle, los monómeros térmicamente reticulables se mezclaron en una relación en peso de 40:40:20 (triacrilato de trimetilolpropano etoxilado: ácido acrílico: acrilato de carboxietilo) y se prepararon.

Además, como solvente orgánico, una mezcla en la que carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) se mezclaron entre sí a una relación en volumen de 1:1 se mezcló con carbonato de vinileno (VC) a una relación en peso de 95:5 (mezcla de EC y DMC: VC) y se preparó.

Además, como sal disociable, se usó LiPF₆ y el LiPF₆ se preparó de modo que la concentración de LiPF₆ en el solvente orgánico fuera de 1 M.

Cada uno de los materiales preparados, es decir, tres clases diferentes de monómeros térmicamente reticulables, la sal disociable y el solvente orgánico se mezclaron, para preparar de esta manera una composición precursora.

A continuación, se aplicó calor (50 °C) a la composición precursora durante 5 horas para inducir una reacción de reticulación térmica de las tres clases diferentes de monómeros térmicamente reticulables contenidos en la composición precursora. Como resultado, se obtuvo un electrolito polimérico en gel ilustrado en la Figura 1.

Ejemplo 1-2: Fabricación de electrolito polimérico en gel mediante el uso de tres clases diferentes de monómeros fotorreticulables

Se fabricó un electrolito polimérico en gel mediante la mezcla de tres clases diferentes de monómeros fotorreticulables con una sal disociable y un solvente orgánico y luego la aplicación de luz UV a la mezcla de acuerdo con una modalidad ilustrativa de la presente invención.

Primero, como tres clases diferentes de monómeros fotorreticulables, se prepararon triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, cianoacrilato de metilo y metacrilato de hidroxietilo.

En detalle, los monómeros fotorreticulables se mezclaron a una relación en peso de 50:30:20 (triacrilato de trimetilolpropano etoxilado: cianoacrilato de metilo: metacrilato de hidroxietilo) y se prepararon.

Además, como solvente orgánico, se preparó una mezcla de carbonato de etileno (EC) y carbonato de propileno (PC) mediante la mezcla de EC y PC a una relación en volumen de 1:1 (EC:PC) y se preparó.

Además, como sal disociable, se usó LiPF₆ y el LiPF₆ se preparó de modo que la concentración de LiPF₆ en el solvente orgánico fuera de 1 M.

Cada uno de los materiales preparados, es decir, tres clases diferentes de monómeros fotorreticulables, la sal disociable y el solvente orgánico se mezclaron todos, para preparar de esta manera una composición precursora.

A continuación, se irradió luz UV (intensidad: 2000 mW cm⁻²) a la composición precursora durante 5 segundos para inducir una reacción de fotorreticulación de las tres clases diferentes de monómeros fotorreticulables contenidos en la composición precursora. Como resultado, se obtuvo un electrolito polimérico en gel.

Ejemplo Comparativo 1: Fabricación de electrolito polimérico en gel mediante el uso de una clase de monómero térmicamente reticulable

Se fabricó un electrolito polimérico en gel mediante la mezcla de solo una clase de monómero térmicamente reticulable con una sal disociable y un solvente orgánico y luego la aplicación de calor a la mezcla, a diferencia de la modalidad ilustrativa de la presente invención.

En detalle, la composición precursora se preparó por el mismo método que en el Ejemplo 1-1 excepto por el uso de triacrilato de trimetilolpropano etoxilado como un tipo de monómero térmicamente reticulable.

5 Además, como resultado de la inducción de una reacción de reticulación térmica de una clase de monómero térmicamente reticulable en la composición precursora mediante el uso del mismo método que en el Ejemplo 1-1, se obtuvo un electrolito polimérico en gel.

Ejemplo de Fabricación 1: Fabricación de película de electrolito polimérico en gel

10 Un electrolito polimérico en gel de tipo película que tenía ambas superficies unidas a un colector de corriente, se fabricó mediante el uso de cada una de las composiciones precursoras preparadas en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo Comparativo 1. Esto es para evaluar fácilmente la adhesión con un electrodo.

Ejemplo de Fabricación 1-1: Fabricación de película de electrolito polimérico en gel mediante el uso de tres clases diferentes de monómeros térmicamente reticulables

20 Después de aplicar la composición precursora preparada en el Ejemplo 1-1 sobre un colector de corriente de aluminio que incluía un molde de tereftalato de polietileno (PET) unido a este con un grosor de aproximadamente 150 μm , se colocó sobre este otro colector de corriente de aluminio, para de esta manera fabricar un laminado.

Se aplicó calor (50 °C) al laminado durante 5 horas para inducir una reacción de reticulación térmica de las tres clases diferentes de monómeros térmicamente reticulables contenidos en el laminado. Como resultado, se obtuvo un electrolito polimérico en gel de tipo película.

Ejemplo de Fabricación 1-2: Fabricación de electrolito polimérico en gel mediante el uso de tres clases diferentes de monómeros fotorreticulables

30 Después de aplicar la composición precursora preparada en el Ejemplo 1-2 sobre un colector de corriente de aluminio que incluye un molde de tereftalato de polietileno (PET) unido a este con un grosor de aproximadamente 150 μm , se colocó sobre este otro colector de corriente de aluminio, para de esta manera fabricar un laminado.

Se irradió luz UV (intensidad: 2000 mW cm^{-2}) sobre el laminado durante 5 segundos para inducir una reacción de fotorreticulación de las tres clases diferentes de monómeros fotorreticulables contenidos en el laminado. Como resultado, se obtuvo un electrolito polimérico en gel de tipo película.

Ejemplo de Fabricación Comparativo 1: Fabricación de película de electrolito polimérico en gel mediante el uso de una clase de monómero térmicamente reticulable

40 Después de fabricar un laminado por el mismo método que en el Ejemplo de Fabricación 1-1 excepto por el uso de la composición precursora preparada en el Ejemplo Comparativo 1 en lugar de la composición precursora preparada en el Ejemplo 1, se indujo una reacción de reticulación térmica de una clase de monómero térmicamente reticulable. Como resultado, se obtuvo un electrolito polimérico en gel de tipo película.

Ejemplo de Fabricación 2: Fabricación de celda de moneda que incluye un electrolito polimérico en gel

Ejemplo de Fabricación 2-1: Fabricación de celda de moneda mediante el uso de tres clases diferentes de monómeros térmicamente reticulables

(Fabricación de celda de moneda asimétrica de metal de litio)

50 Se fabricó una celda de moneda asimétrica de metal de litio mediante el uso de la composición precursora preparada en el Ejemplo 1-1.

55 Más específicamente, se usó un metal de litio (Li) como contraelectrodo, se usó acero inoxidable como electrodo de trabajo, se usó un separador de polietileno (Tonon Chemical Corp., F20BHE, grosor: 20 μm) como separador, y se inyectó la composición precursora preparada en el Ejemplo 1-1, para de esta manera fabricar una celda de moneda mediante el uso de un método de fabricación general.

60 Se aplicó calor (50 °C) a la celda de moneda fabricada durante 5 horas para inducir una reacción de reticulación térmica de la composición precursora, más específicamente, tres clases diferentes de monómeros térmicamente reticulables, contenidos en la celda de moneda. Finalmente, se obtuvo una celda de moneda asimétrica de metal de litio.

(Fabricación de batería recargable de iones litio)

65

Se fabricó una batería recargable de iones litio en forma de celda de moneda mediante el uso de la composición precursora preparada en el Ejemplo 1-1.

5 Más específicamente, se mezclaron uniformemente un material catódico activo (LiFePO₄), un material conductor (negro Denka) y un aglutinante (PVDF) en un solvente de N-metil-2-pirrolidona para tener una relación en peso de 80:10:10 (material catódico activo: material conductor: aglutinante). La mezcla se aplicó uniformemente sobre una hoja de aluminio, se comprimió mediante el uso de una prensa de rodillos y se secó en un horno de vacío (100 °C) durante 12 horas, para de esta manera fabricar un cátodo.

10 Como ánodo, se usó un metal de litio (Li).

Se usaron el cátodo, el ánodo y un separador de polietileno (Tonen Chemical Corp., F20BHE, grosor: 20 µm), respectivamente, y se inyectó la composición precursora preparada en el Ejemplo 1-1, para de esta manera fabricar una celda de moneda mediante el uso de un método de fabricación general.

15 Se aplicó calor (50 °C) a la celda de moneda fabricada durante 5 horas para inducir una reacción de reticulación térmica de la composición precursora, más específicamente, tres clases diferentes de monómeros térmicamente reticulables, contenidos en la celda de moneda. Finalmente, se obtuvo una batería recargable de iones litio de tipo celda de moneda.

20 **Ejemplo de Fabricación 2-2: Fabricación de celda de moneda mediante el uso de tres clases diferentes de monómeros fotorreticulables**

(Fabricación de celda de moneda asimétrica de metal de litio)

25 Se fabricó una celda de moneda asimétrica de metal de litio mediante el uso de la composición precursora preparada en el Ejemplo 1-2.

30 Más específicamente, se usó un metal de litio (Li) como contraelectrodo, se usó un separador de polietileno (Tonen Chemical Corp., F20BHE, grosor: 20 µm) como separador, y se inyectó la composición precursora preparada en el Ejemplo 1-2. Se irradió luz UV (intensidad: 2000 mW cm⁻²) a la composición precursora inyectada durante 5 segundos para inducir una reacción de fotorreticulación de las tres clases diferentes de monómeros fotorreticulables contenidos en la composición precursora. Como resultado, se obtuvo un electrolito polimérico en gel y se fabricó una celda de moneda mediante un método de fabricación general. Finalmente, se obtuvo una celda de moneda asimétrica de metal de litio.

(Fabricación de batería recargable de iones litio)

40 Se fabricó una batería recargable de iones litio en forma de celda de moneda mediante el uso de la composición precursora preparada en el Ejemplo 1-2.

45 En detalle, se usó un cátodo, un ánodo y el separador de polietileno (Tonen Chemical Corp., F20BHE, grosor: 20 µm), respectivamente, y se inyectó la composición precursora preparada en el Ejemplo 1-2. Se irradió luz UV (intensidad: 2000 mW cm⁻²) a la composición precursora inyectada durante 5 segundos para inducir una reacción de fotorreticulación de las tres clases diferentes de monómeros fotorreticulables contenidos en la composición precursora. Como resultado, se obtuvo un electrolito polimérico en gel y se fabricó una celda de moneda mediante un método de fabricación general. Finalmente, se obtuvo una batería recargable de iones litio de tipo celda de moneda.

50 **Ejemplo de Fabricación Comparativo 2: Fabricación de celda de moneda mediante el uso de una clase de monómero térmicamente reticulable**

55 Se fabricó una celda de moneda asimétrica de metal litio y una batería recargable de iones litio, respectivamente, por los mismos métodos que en el Ejemplo de Fabricación 2-1 excepto por el uso de la composición precursora preparada en el Ejemplo Comparativo 1 en lugar de la composición precursora preparada en el Ejemplo 1-1.

Ejemplo Experimental 1: Evaluación de la conductividad iónica del electrolito polimérico en gel

60 Con el fin de evaluar la conductividad iónica de cada uno de los electrolitos poliméricos en gel fabricados en el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1, se midió la conductividad iónica (valor de medición) de cada una de las baterías recargables de iones litio en el Ejemplo de Fabricación 2 y el Ejemplo de Fabricación Comparativo 2 mediante el uso de un dispositivo de análisis de resistencia, y la conductividad iónica medida se corrigió para un valor de resistencia del separador de polietileno (valor de corrección). Los resultados se ilustran en la Tabla 1 siguiente.

65 En detalle, después de usar una mezcla de solvente orgánico y la sal disociable como un electrolito (un electrolito líquido a base de carbonato que no contenía cada uno de los electrolitos poliméricos en gel en el Ejemplo 1) y fabricar una celda de moneda mediante el uso de un método de fabricación general, en el momento de medir la conductividad

iónica de la celda de moneda, el valor medido fue $1,218 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. El valor de corrección es un valor obtenido al corregir el valor de medición mediante el uso de la conductividad iónica del electrolito líquido.

[Tabla 1]

Clasificación	Conductividad Iónica ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
	Valor de medición	Valor de corrección
Ejemplo de Fabricación 2-1 (Batería recargable de iones litio que incluye el electrolito polimérico en gel en el Ejemplo 1-1)	$9,240 \times 10^{-4}$	$1,519 \times 10^{-2}$
Ejemplo de Fabricación 2-2 (Batería recargable de iones litio que incluye el electrolito polimérico en gel en el Ejemplo 1-2)	$9,044 \times 10^{-4}$	$1,486 \times 10^{-2}$
Ejemplo de Fabricación Comparativo 2 (Batería recargable de iones litio que incluye el electrolito polimérico en gel en el Ejemplo Comparativo 1)	$8,685 \times 10^{-4}$	$1,427 \times 10^{-2}$

Dado que el valor de corrección ilustrado en la Tabla 1 es un valor obtenido al corregir el valor de medición para la resistencia del separador de polietileno, el valor de corrección corresponde solo a la conductividad iónica exhibida por cada uno de los electrolitos poliméricos en gel en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo Comparativo 1. En detalle, los materiales conductores de iones en cada uno de los electrolitos poliméricos en gel exhiben el valor de corrección de la conductividad iónica como se describió anteriormente.

Con más detalle, cada uno de los electrolitos poliméricos en gel del Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos 1-1 y 1-2 contiene comúnmente materiales conductores de iones (es decir, el solvente orgánico y las sales disociadas en el solvente orgánico) en una matriz polimérica, que no es conductora de iones.

Por tanto, independientemente de la matriz polimérica, en todas las baterías del Ejemplo de Fabricación Comparativo 2 y de los Ejemplos de Fabricación 2-1 y 2-2, se puede exhibir una alta conductividad iónica debido a los materiales conductores de iones.

En realidad, en referencia a los valores de corrección ilustrados en la Tabla 1, las baterías del Ejemplo de Fabricación Comparativo 2-2 y los Ejemplos de Fabricación 2-1 y 2-2 tenían conductividades iónicas relativamente altas de $1,427 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $1,519 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $1,486 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Ejemplo Experimental 2: Evaluación de la adhesión del electrolito polimérico en gel con el electrodo

Se evaluó la adhesión de los electrolitos poliméricos en gel fabricados en el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 con el electrodo mediante el uso los electrolitos poliméricos en gel fabricados en forma de película en el Ejemplo de Fabricación 1 y el Ejemplo de Fabricación Comparativo 1, respectivamente.

Más específicamente, como se ilustra en la Figura 2, se evaluó la adhesión de cada uno de los electrolitos poliméricos en gel con el electrodo mediante la aplicación de fuerza al colector de corriente de aluminio unido a ambas superficies de cada una de las películas de electrolito polimérico en gel a una velocidad de 50 mm min^{-1} en una dirección hacia afuera.

La Figura 3 es una fotografía de una muestra que incluye la película de electrolito polimérico en gel en el Ejemplo de Fabricación 1-1 después de evaluar la adhesión. Además, los resultados obtenidos mediante la evaluación de la adhesión se ilustraron en la Figura 4 (la película de electrolito polimérico en gel en el Ejemplo de Fabricación 1-1, fabricada mediante el uso de una composición de electrolito polimérico en gel en el Ejemplo 1-1), la Figura 5 (la película de electrolito polimérico en gel en el Ejemplo de Fabricación 1-2, fabricada mediante el uso de una composición de electrolito polimérico en gel en el Ejemplo 1-2) y la Figura 6 (la película de electrolito polimérico en gel en el Ejemplo de Fabricación Comparativo 1, fabricada mediante el uso de una composición de polímero en gel en el Ejemplo Comparativo 1), respectivamente.

Con referencia a los gráficos en las Figuras 4 a 6, se puede apreciar que cada una de las películas de electrolito polimérico en gel de los Ejemplos de Fabricación 1-1 y 1-2 tuvo una adhesión más excelente con el colector de corriente de aluminio en comparación con el Ejemplo de Fabricación Comparativo 1.

Más específicamente, se puede evaluar que cada una de las películas de electrolito polimérico en gel de los Ejemplos de Fabricación 1-1 y 1-2 incluye comúnmente una matriz polimérica de múltiples componentes en la que tres clases de monómeros reticulables se reticulan térmicamente (Ejemplo 1-1) o se fotorreticulan (Ejemplo 1-2), y dado que esta matriz polimérica de múltiples componentes se reticula mediante dos o más grupos funcionales de un grupo carboxilo,

un grupo acrilato y un grupo ciano, se puede exhibir una excelente adhesión con el electrodo como se describió anteriormente.

5 Mientras tanto, teniendo en consideración que en el Ejemplo de Fabricación Comparativo 1, la película de electrolito polimérico en gel se fabricó mediante el mismo método de reticulación térmica que en el Ejemplo de Fabricación 1-1, se puede apreciar que dado que la matriz polimérica incluida en el electrolito polimérico en gel se hizo de un solo componente, la adhesión de la película de electrolito polimérico en gel en el Ejemplo de Fabricación Comparativo 1 con el colector de corriente de aluminio fue baja.

10 Más específicamente, la película de electrolito polimérico en gel en el Ejemplo de Fabricación Comparativo 1 incluye una matriz polimérica de un solo componente en la que solo una clase de monómero reticulable se reticuló térmicamente (Ejemplo Comparativo 1), y se puede evaluar que dado que esta matriz polimérica de un solo componente se reticuló solo por el grupo acrilato, exhibió una adhesión relativamente baja con el electrodo.

15 Con referencia a este resultado, se puede evaluar que en el caso en el que se usen tres clases diferentes de monómeros reticulables de acuerdo con la presente descripción y estos monómeros reticulables incluyan al menos dos grupos funcionales del grupo carboxílico, el grupo acrilato y el grupo ciano, en todos los electrolitos poliméricos en gel de tipo película fabricados por reticulación térmica o fotorreticulación de estos monómeros reticulables, la adhesión interfacial con un colector de corriente es excelente.

20 **Ejemplo Experimental 3: Evaluación de la estabilidad electroquímica de la batería que incluye el electrolito polimérico en gel**

25 Se evaluó la estabilidad a la oxidación y la estabilidad a la oxidación-reducción de cada una de las celdas de moneda asimétricas de metal litio fabricadas en el Ejemplo de Fabricación 2 y el Ejemplo de Fabricación Comparativo 2.

Más específicamente, con el fin de evaluar la estabilidad a la oxidación, se usó la voltamperometría de barrido lineal. Aquí, se aplicó una corriente constante (1,0 mVs⁻¹) y se fijó una tensión de medición en un intervalo de 3,0 a 7,0 V. Los resultados obtenidos al evaluar la estabilidad a la oxidación como se describió anteriormente se ilustraron como gráficos en la Figura 7 (la celda de moneda asimétrica en el Ejemplo de Fabricación 2-1, que incluye el electrolito polimérico en gel en el ejemplo 1-1), la Figura 8 (la celda de moneda asimétrica en el Ejemplo de Fabricación 2-2, que incluye el electrolito polimérico en gel en el Ejemplo 1-2) y la Figura 9 (la celda de moneda asimétrica en el Ejemplo de Fabricación Comparativo 2, que incluye el electrolito polimérico en gel en el Ejemplo Comparativo 1), respectivamente.

35 Se puede confirmar que en los intervalos de tensión de medición de los gráficos en las Figuras 7 a 9, la estabilidad a la oxidación del electrolito polimérico en gel incluido en cada una de las celdas de moneda asimétricas en los Ejemplos de Fabricación 2-1 y 2-2 fue más excelente en comparación con el Ejemplo de Fabricación Comparativo 2.

40 Además, para evaluar la estabilidad a la oxidación-reducción, se usó la voltamperometría cíclica. Aquí, se aplicó una corriente constante (1,0 mVs⁻¹), se fijó una tensión de medición en un intervalo de 0,0 a 5,0 V (vs. Li/ Li⁺) y se realizaron tres ciclos de carga y descarga. Los resultados obtenidos mediante la evaluación de la estabilidad a la oxidación-reducción como se describió anteriormente se ilustraron como gráficos en la Figura 10 (la celda de moneda asimétrica en el Ejemplo de Fabricación 2-1, que incluye el electrolito polimérico en gel en el Ejemplo 1-1), la Figura 11 (la celda de moneda asimétrica en el Ejemplo de Fabricación 2-2, que incluye el electrolito polimérico en gel en el Ejemplo 1-2) y la Figura 12 (la celda de moneda asimétrica en el Ejemplo de Fabricación Comparativo 2, que incluye el electrolito polimérico en gel en el Ejemplo Comparativo 1), respectivamente.

50 Se puede confirmar que en los intervalos de tensión de medición de los gráficos en las Figuras 10 a 12, incluso aunque ocurrieron oxidaciones y reducciones repetitivas, se mantuvo la estabilidad del electrolito polimérico en gel incluido en cada una de las celdas de moneda asimétricas en los Ejemplos de Fabricación 2-1 y 2-2 en comparación con el Ejemplo de Fabricación Comparativo 2.

55 Con referencia a este resultado, se puede evaluar que en el caso de usar el electrolito polimérico en gel fabricado por reticulación térmica (Ejemplo 1-1) o fotorreticulación (Ejemplo 1-2) de tres clases diferentes de monómeros reticulables de acuerdo con la modalidad ilustrativa de la presente invención en una batería, cada uno de los electrolitos poliméricos en gel no se descompone si no que se mantiene establemente a pesar de la oxidación y reducción repetitivas.

60 **Ejemplo Experimental 4: Evaluación de la capacidad de descarga de la batería que incluye el electrolito polimérico en gel**

Se evaluó la capacidad de descarga de cada una de las baterías recargables de iones litio fabricadas en el Ejemplo de Fabricación 2 y el Ejemplo de Fabricación Comparativo 2.

65 En detalle, se realizaron 50 ciclos de carga y descarga a una velocidad de corriente de carga y descarga de 0,1 C. Los resultados obtenidos mediante la evaluación de la capacidad de descarga como se describió anteriormente se

5 ilustraron como gráficos en la Figura 13 (la batería recargable de iones litio en el Ejemplo de Fabricación 2-1, que incluye el electrolito polimérico en gel del Ejemplo 1-1), la Figura 14 (la batería recargable de iones litio en el Ejemplo de Fabricación 2-2, que incluye el electrolito polimérico en gel en el Ejemplo 1-2) y la Figura 15 (la batería recargable de iones litio en el Ejemplo de Fabricación Comparativo 2, que incluye el electrolito polimérico en gel en el Ejemplo Comparativo 1), respectivamente.

10 La capacidad de descarga y la eficiencia coulombica de las baterías recargables de iones litio descritas anteriormente se ilustran en los gráficos en las Figuras 13 a 15, respectivamente. Con referencia a las Figuras 13 y 14, en las baterías recargables de iones litio de los Ejemplos de Fabricación 2-1 y 2-2, comúnmente, se midió que la capacidad de descarga inicial era 160 mAhg-1, y se midió que la capacidad de descarga después de 50 ciclos era 155 mAhg-1. Por lo tanto, se puede confirmar que incluso después de 50 ciclos, se mantuvo la eficiencia coulombica de casi el 100 %.

15 Mientras tanto, la batería recargable de iones litio en el Ejemplo de Fabricación Comparativo 2 incluyó el electrolito polimérico en gel fabricado mediante el mismo método de reticulación térmica que en el Ejemplo de Fabricación 2-1, y la capacidad de descarga tuvo una tendencia similar a la del Ejemplo de Fabricación 2-1, pero la eficiencia coulombica después de 50 ciclos fue menor que la del Ejemplo de Fabricación 2-1.

20 Con referencia a este resultado, se puede evaluar que en el caso de usar el electrolito polimérico en gel fabricado por reticulación térmica (Ejemplo 1-1) o fotorreticulación (Ejemplo 1-2) de tres clases diferentes de monómeros reticulables de acuerdo con la modalidad ilustrativa de la presente invención en una batería, se exhiben excelentes características de ciclo debido a cada uno de los electrolitos poliméricos en gel.

REIVINDICACIONES

1. Un electrolito polimérico en gel que comprende:
 5 una matriz polimérica reticulada de múltiples componentes;
 una sal disociable; y
 un solvente orgánico,
 en donde un contenido de la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes es de 1 a 50 % en peso, y la matriz polimérica reticulada de múltiples componentes tiene una estructura de red formada mediante la reticulación de al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, y cada uno de los monómeros reticulables es cualquiera seleccionado del grupo que consiste en triacrilato de trimetilolpropano etoxilado,
 10 ácido acrílico, acrilato de carboxietilo, ácido poliacrílico, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de bisfenol-A-etoxilado, cianoacrilato de metilo, cianoacrilato de etilo, etoxiacrilato de cianoetilo, ácido cianoacrílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y sus mezclas.
- 15 2. El electrolito polimérico en gel de la reivindicación 1, en donde:
 cada uno de los monómeros reticulables
 es cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un monómero térmicamente reticulable, un monómero fotorreticulable y sus combinaciones.
- 20 3. El electrolito polimérico en gel de la reivindicación 1, en donde:
 la sal disociable
 incluye LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$
 (aquí, x y y son números naturales), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (borato de litio bis(oxalato); LiBOB) o sus combinaciones.
- 25 4. El electrolito polimérico en gel de la reivindicación 1, en donde:
 la concentración de la sal disociable en el solvente orgánico es de 0,1 a 5,0 M.
- 30 5. El electrolito polimérico en gel de la reivindicación 1, en donde:
 el solvente orgánico
 incluye un solvente a base de carbonato, un solvente a base de éster, un solvente a base de éter, un solvente a base de cetona, un solvente a base de alcohol, un solvente aprótico, un solvente a base de nitrilo, un solvente a base de glicina o sus combinaciones.
- 35 6. Un método de fabricación de un electrolito polimérico en gel, el método comprende:
 mezclar al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, una sal disociable y un solvente orgánico para preparar una composición precursora; y
 aplicar calor o luz ultravioleta (UV) a la composición precursora para reticular al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables,
 40 en donde cuando las al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables se reticular, se forma una matriz polimérica reticulada de múltiples componentes que tiene una estructura de red, y
 cada uno de los monómeros reticulables es cualquiera seleccionado del grupo que consiste en triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, ácido acrílico, acrilato de carboxietilo, ácido poliacrílico, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de bisfenol-A-etoxilado, cianoacrilato de metilo, cianoacrilato de etilo,
 45 etoxiacrilato de cianoetilo, ácido cianoacrílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y sus mezclas.
7. El método de la reivindicación 6, en donde:
 cada uno de los monómeros reticulables
 50 es cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un monómero térmicamente reticulable, un monómero fotorreticulable y sus combinaciones.
8. El método de la reivindicación 6, en donde:
 en la mezcla de las al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, la sal disociable y el solvente orgánico para preparar la composición precursora,
 55 un contenido total de los monómeros reticulables en la composición precursora preparada
 es de 1 a 50 % en peso.
9. El método de la reivindicación 6, en donde:
 en la mezcla de las al menos tres clases diferentes de monómeros reticulables, la sal disociable y el solvente orgánico para preparar la composición precursora,
 60 una concentración de la sal disociable en el solvente orgánico
 es de 0,1 a 5,0 M.
- 65 10. Un dispositivo electroquímico que comprende:
 un cátodo;

un ánodo;
un separador; y
un electrolito impregnado en el cátodo, el ánodo y el separador,
en donde el electrolito es el electrolito polimérico en gel de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 a la 5.

5

11. El dispositivo electroquímico de la reivindicación 10, en donde:
el dispositivo electroquímico
es una batería recargable de litio o un supercapacitor.

10

FIGURA 1

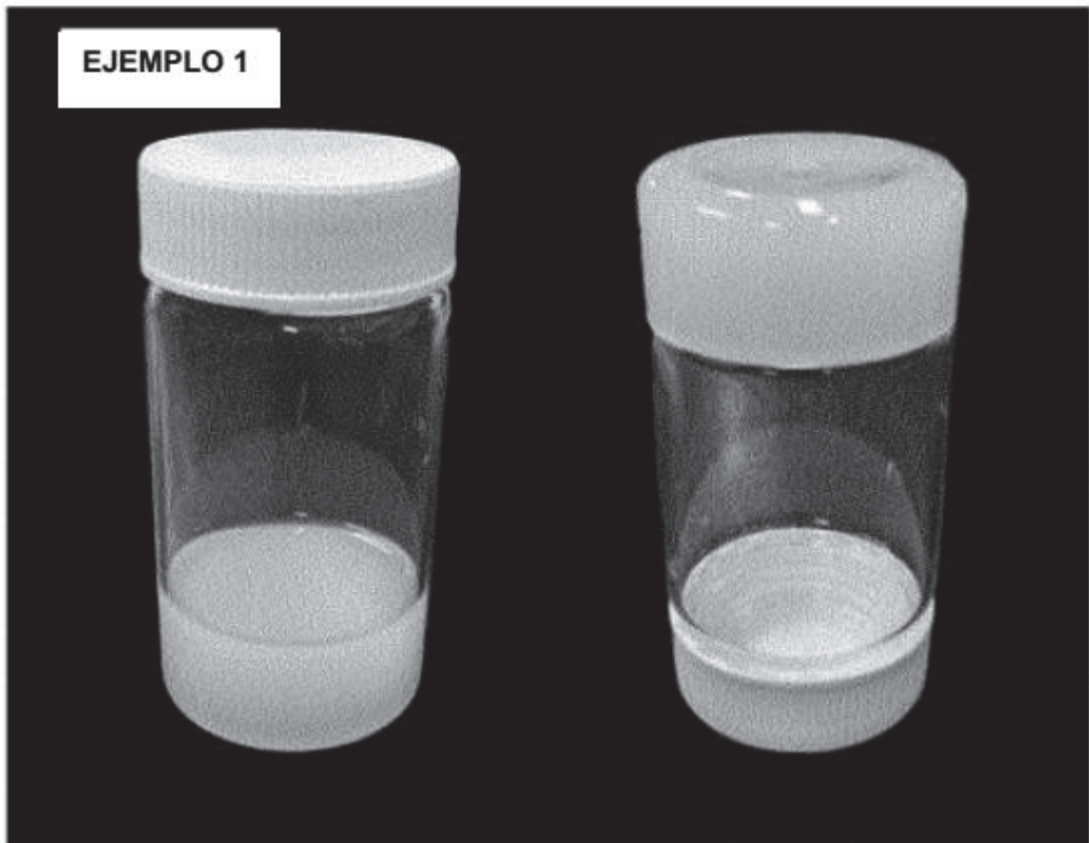


FIGURA 2

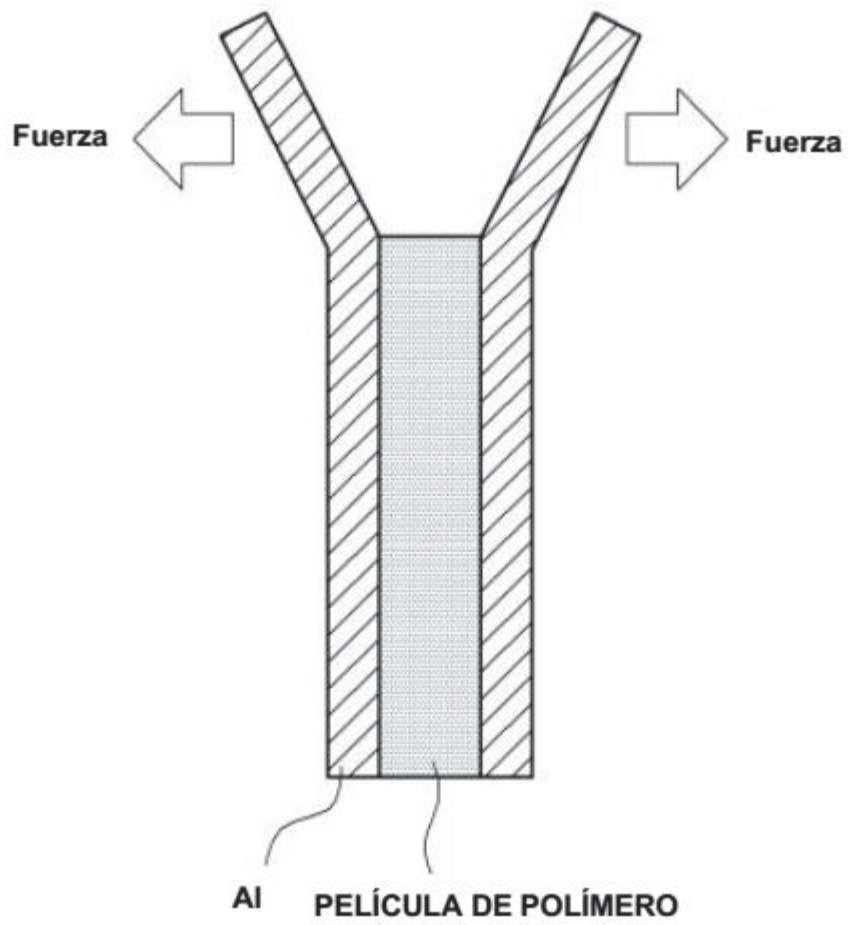


FIGURA 3

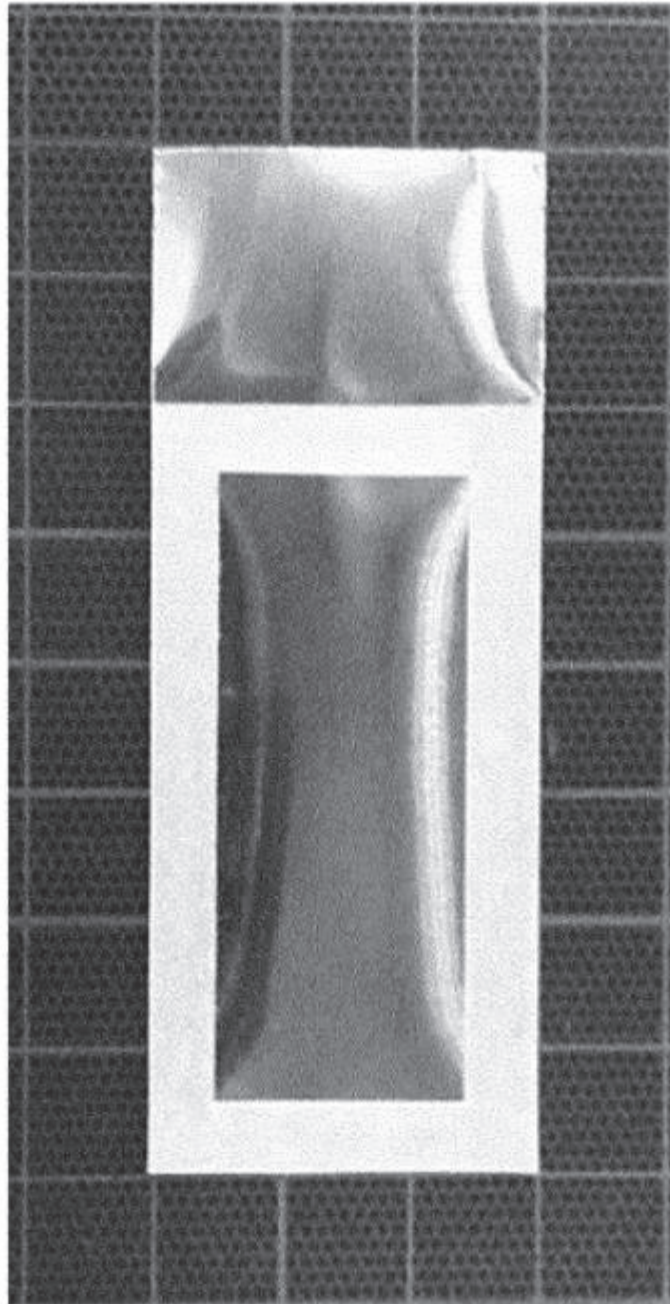


FIGURA 4

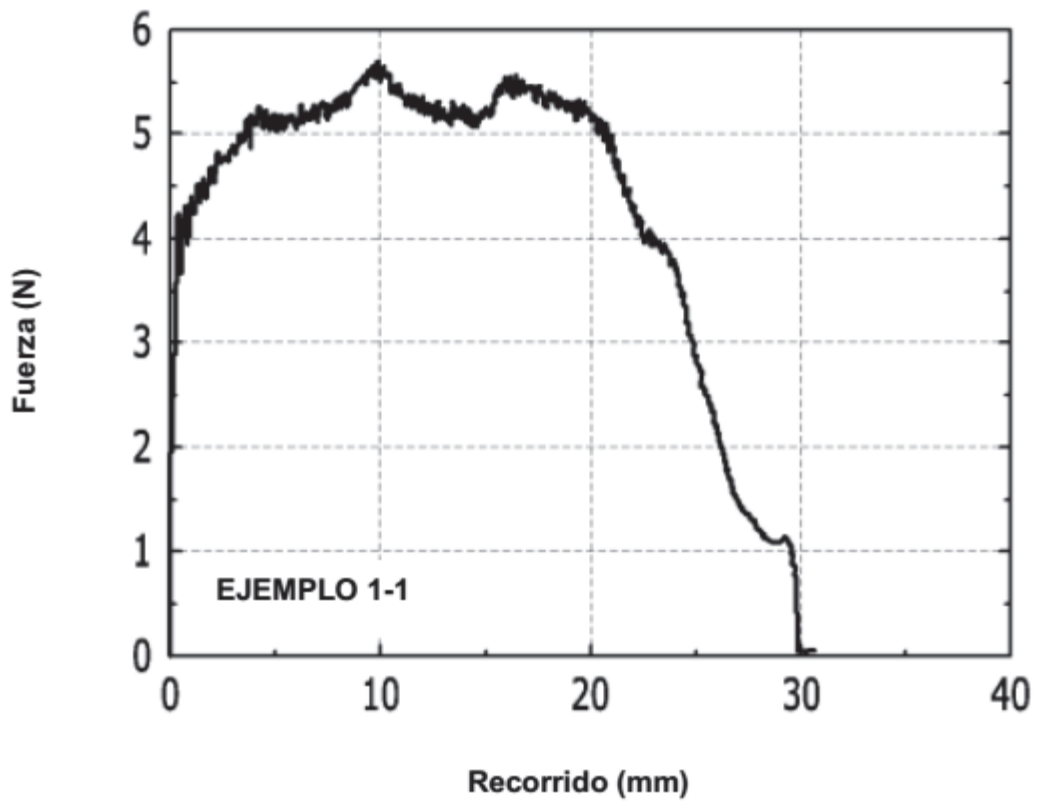


FIGURA 5

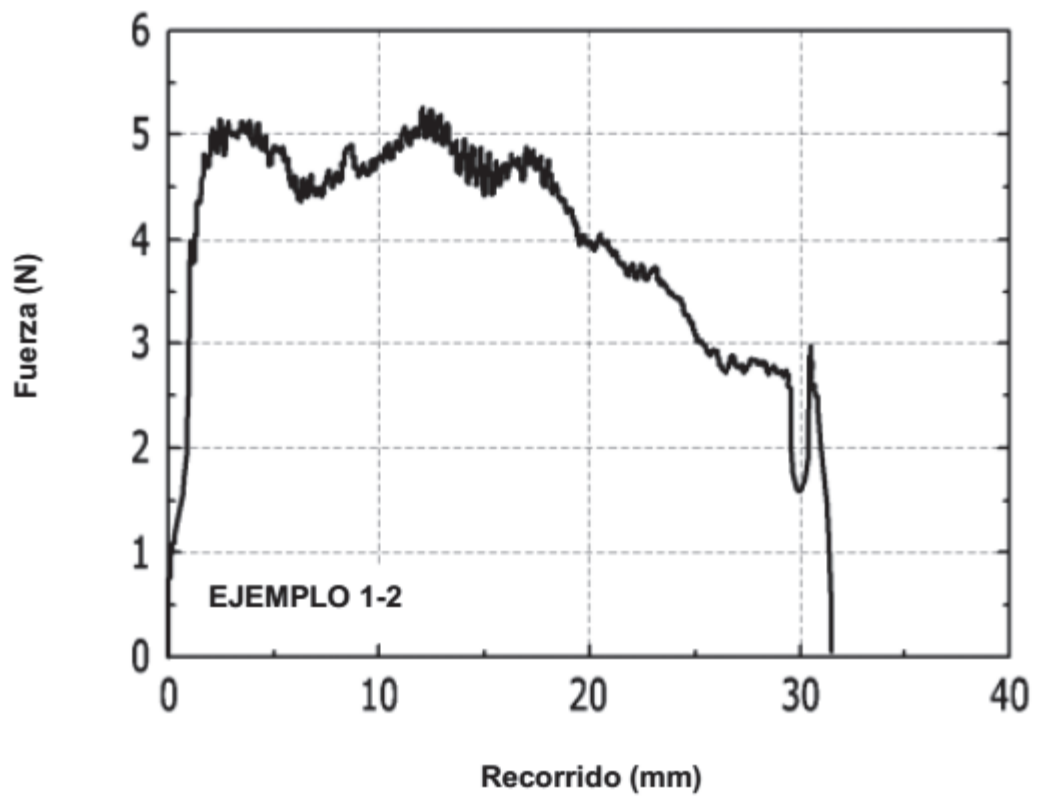


FIGURA 6

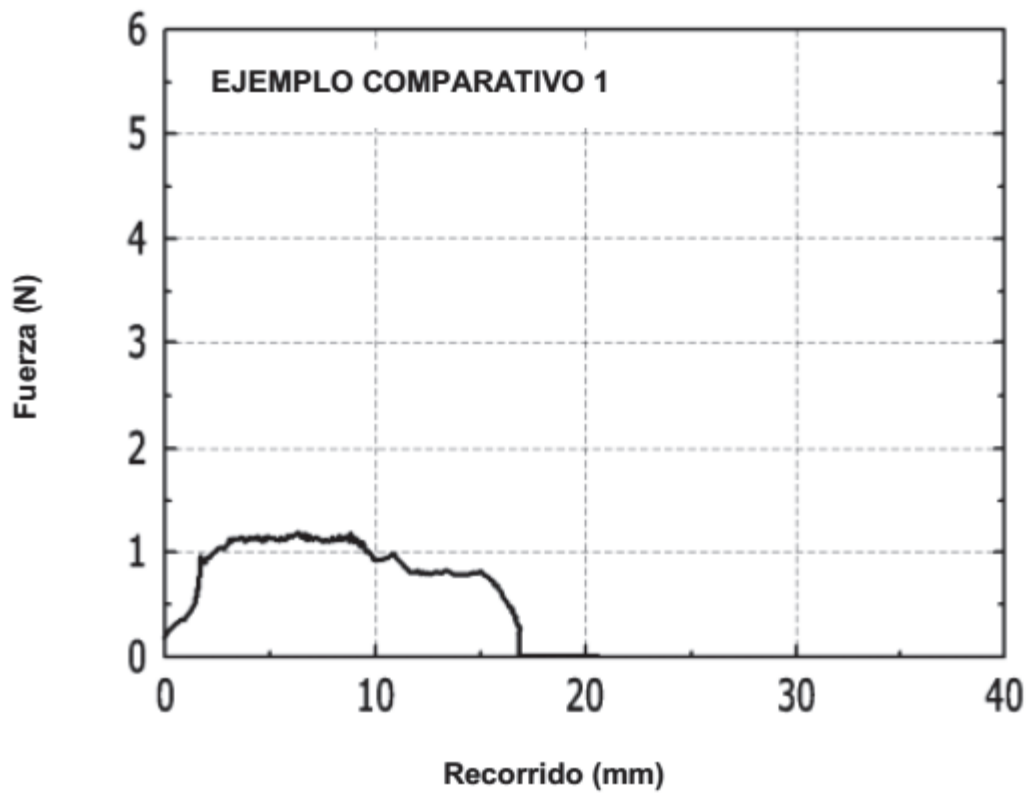


FIGURA 7

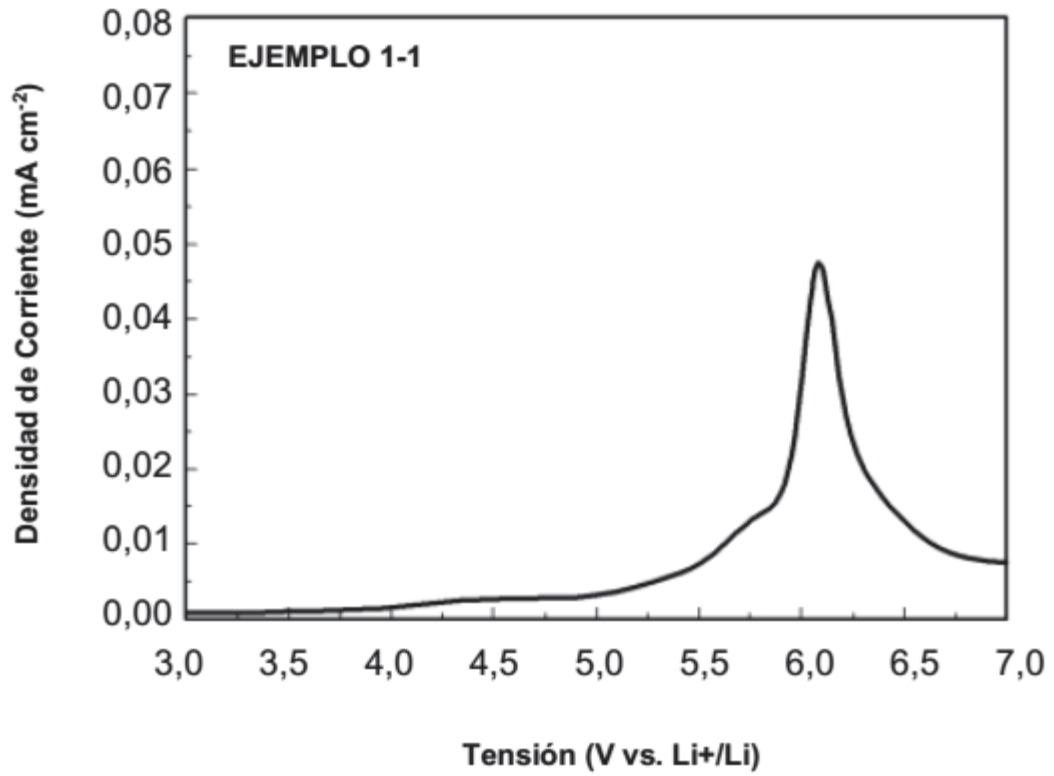


FIGURA 8

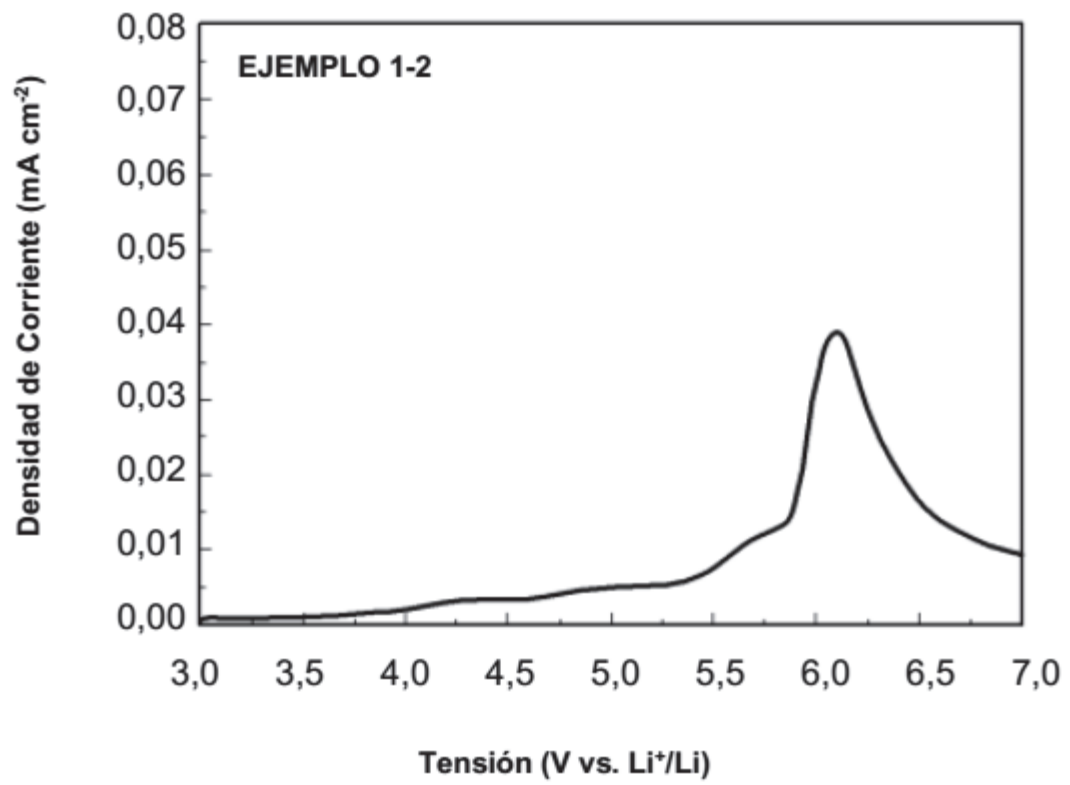


FIGURA 9

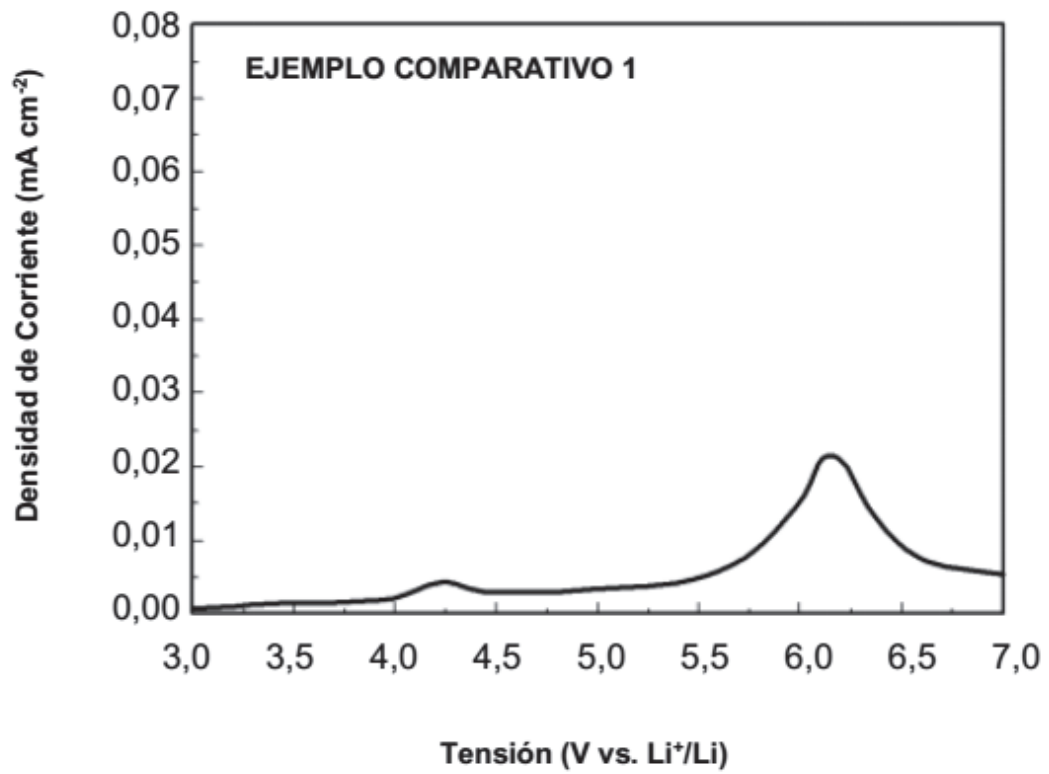


FIGURA 10

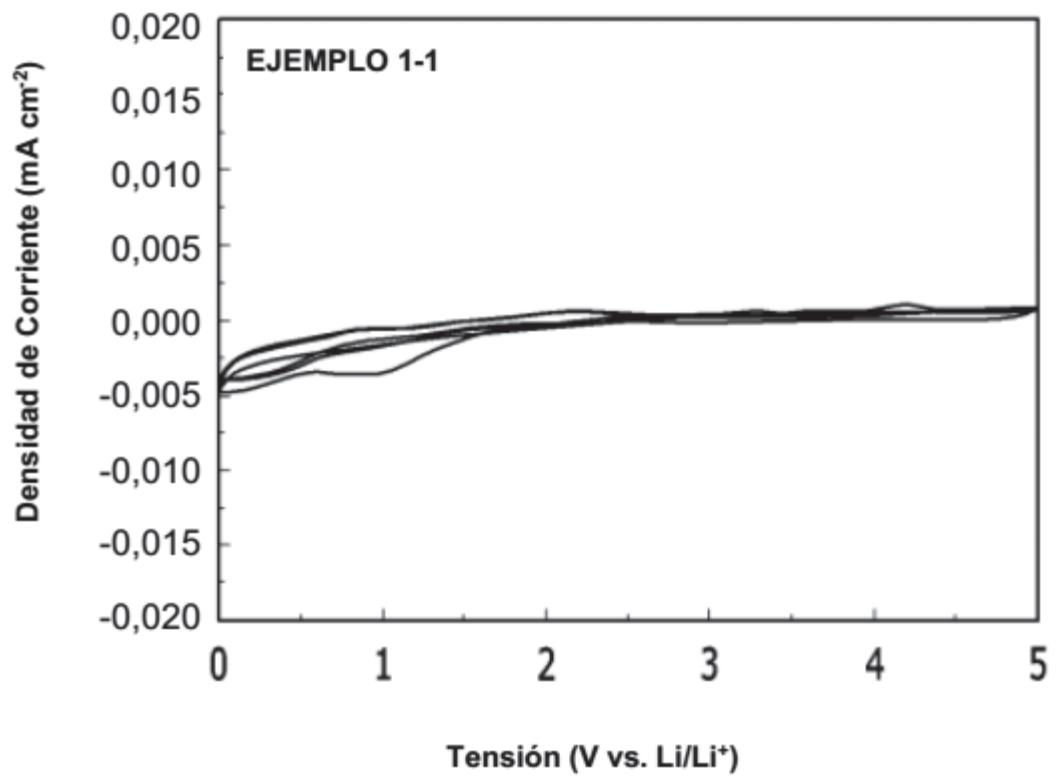


FIGURA 11

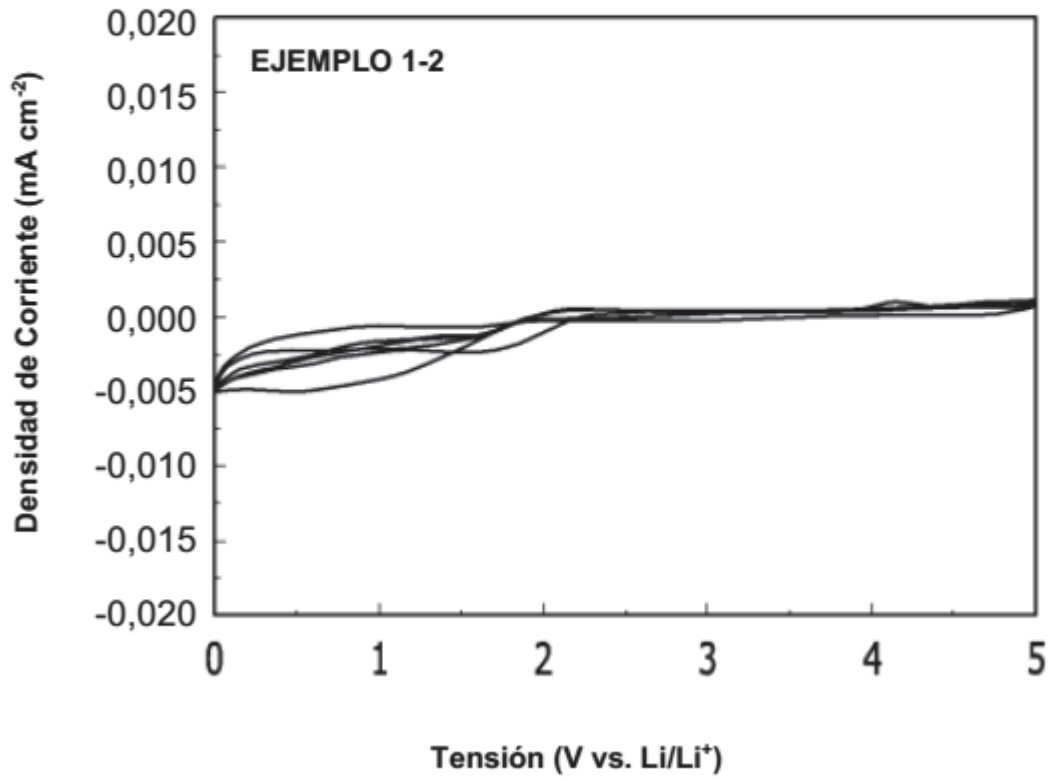


FIGURA 12

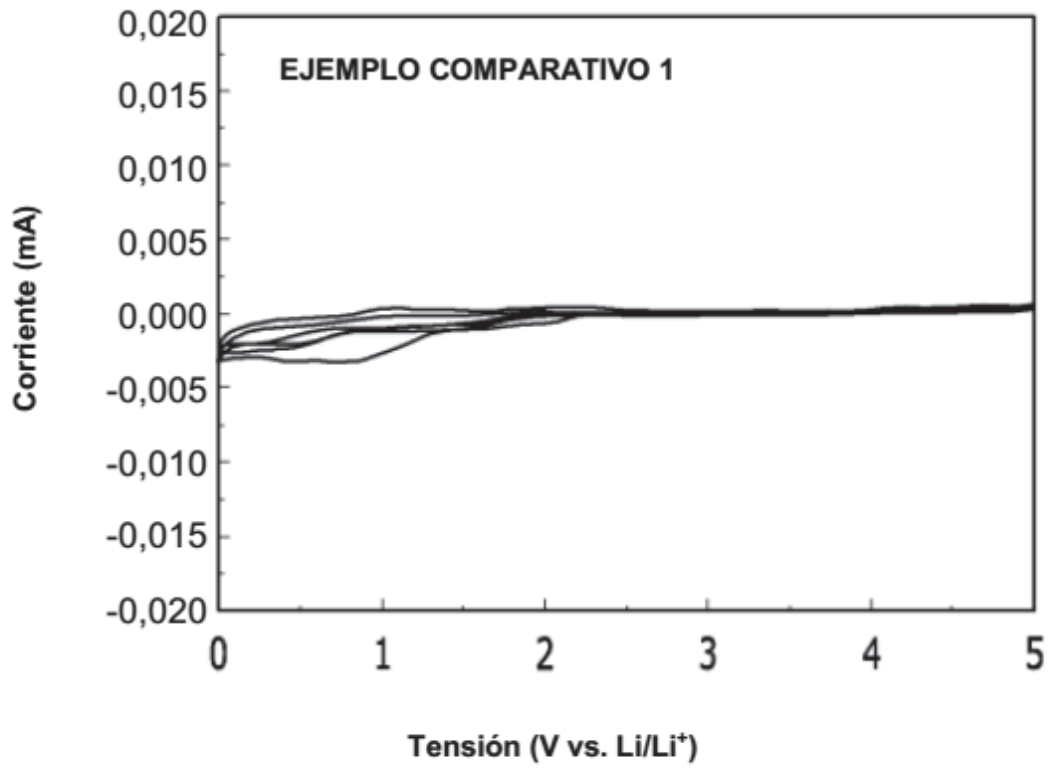


FIGURA 13

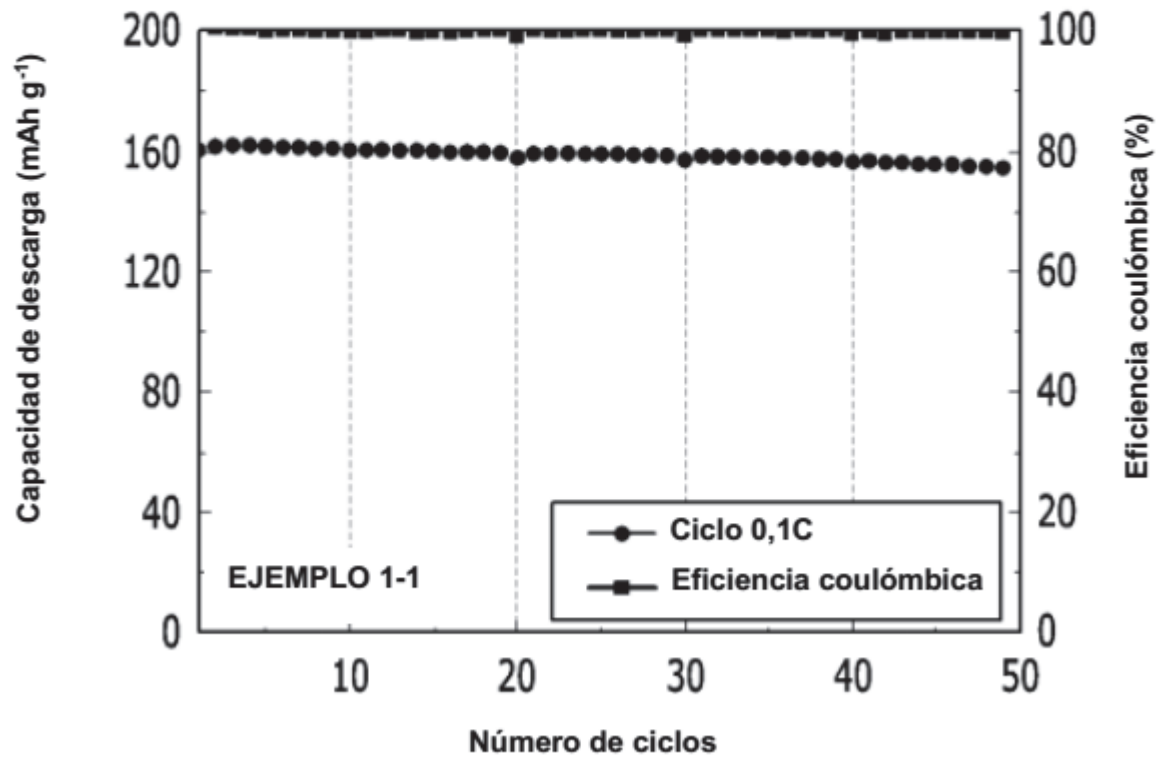


FIGURA 14

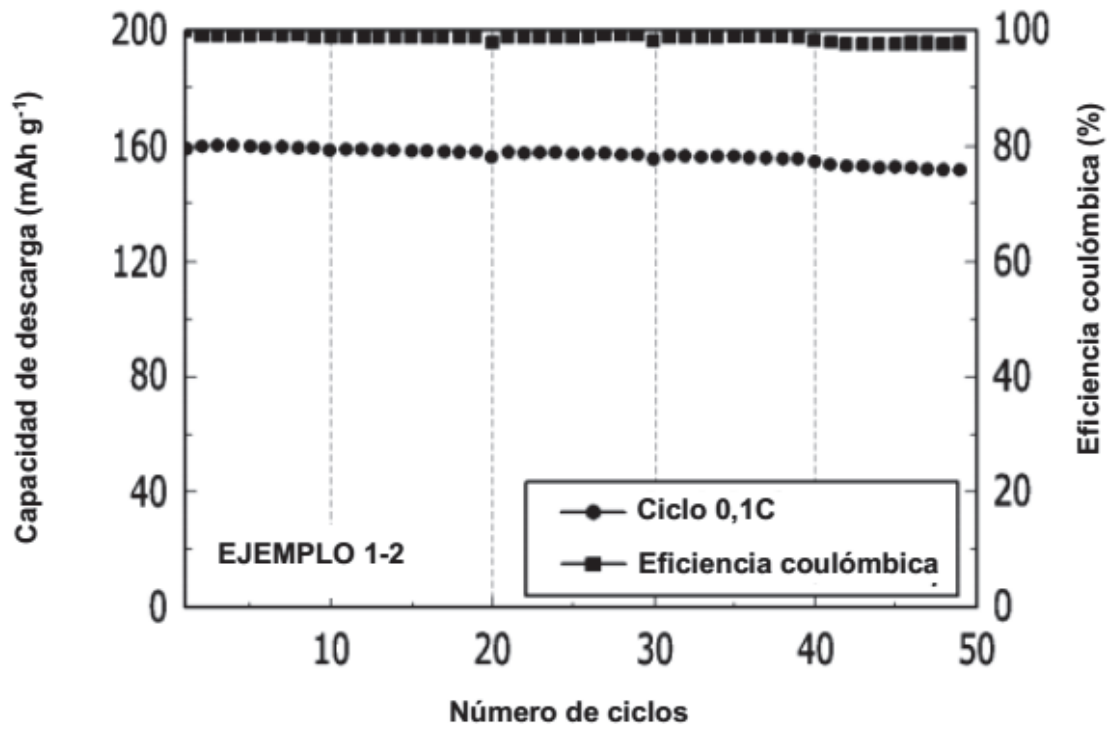


FIGURA 15

