

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 021 211**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C08F 290/14 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2019** **PCT/KR2019/000438**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2020** **WO20013410**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2019** **E 19833879 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2025** **EP 3723179**

54 Título: **Electrolito sólido, método para preparar el mismo, y batería completamente sólida que comprende el mismo**

30 Prioridad:

09.07.2018 KR 20180079193

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2025

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

KIM, DAEIL y
CHAE, JONGHYUN

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 3 021 211 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 sólido, método para preparar el mismo, y batería completamente sólida que comprende el mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un electrolito sólido, a un método para fabricar el mismo y a una batería completamente en estado sólido que incluye el electrolito sólido.

10 **Antecedentes de la técnica**

Las baterías secundarias de iones de litio que tienen una alta densidad de energía, que se han usado actualmente en ordenadores portátiles, teléfonos inteligentes, y similares, se componen de un electrodo positivo que consiste en óxidos de litio, un electrodo negativo a base de carbono, un separador y un electrolito. Un electrolito en estado líquido, particularmente un electrolito líquido orgánico iónicamente conductor en el que las sales se disuelven en un disolvente orgánico no acuoso, se ha usado principalmente como electrolito en la técnica anterior. Sin embargo, cuando el electrolito en estado líquido se usa de esta manera, existe una gran posibilidad de que un material de electrodo pueda degradarse y es probable que un disolvente orgánico sea altamente volátil. Además de esto, existe el problema de que su seguridad puede verse comprometida por la combustión provocada por un aumento de la temperatura ambiente y de la temperatura de la propia batería. En particular, una batería secundaria de litio presenta problemas de que se producen gases dentro de la batería debido a la descomposición de un disolvente orgánico y/o reacciones secundarias entre el disolvente orgánico y los electrodos durante la carga/descarga de la batería, lo que provoca un hinchamiento del grosor de la batería, y estas reacciones se aceleran cuando la batería se almacena a alta temperatura, lo que da como resultado una generación aumentada de gases.

Los gases generados continuamente de esta manera pueden provocar una disminución de la seguridad al provocar un aumento de la presión interna de una batería prismática, de modo que la batería se hinche en una dirección determinada hasta explotar, o deformar una parte central de un plano determinado de la batería. Además, los gases presentan el problema de que inducen una diferencia local en la adhesión a los planos de electrodos de la batería, de modo que no puede producirse una reacción de electrodos de manera uniforme en todos los planos de electrodos, lo que da como resultado un rendimiento degradado de la batería.

Por tanto, hasta ahora se han llevado a cabo activamente estudios sobre electrolitos poliméricos para baterías secundarias de litio para resolver los problemas de tales electrolitos líquidos y reemplazar los electrolitos líquidos.

Los electrolitos poliméricos se dividen principalmente en electrolitos poliméricos de tipo gel y de estado sólido. El electrolito polimérico de tipo gel es un electrolito que muestra conductividad al impregnar un electrolito líquido que tiene un alto punto de ebullición en una película polimérica y fijar el electrolito líquido junto con una sal de litio. El electrolito polimérico de estado sólido se presenta en una forma tal que se añade una sal de litio a un polímero que contiene heteroelementos, tales como O, N, S, de modo que los cationes de litio disociados pueden migrar al polímero.

Debido a que el electrolito polimérico de tipo gel contiene una gran cantidad de electrolitos líquidos, tiene una conductividad iónica similar a la de los electrolitos líquidos puros. Sin embargo, el electrolito polimérico de tipo gel tiene inconvenientes ya que presenta problemas relacionados con la estabilidad y dificultades de procesamiento en la fabricación de una batería.

Mientras tanto, el electrolito polimérico de estado sólido tiene ventajas en el sentido de que ha mejorado los problemas relacionados con la estabilidad con respecto a las fugas y también muestra una alta estabilidad química y electroquímica porque no incluye los electrolitos líquidos. Sin embargo, debido a que el electrolito polimérico de estado sólido tiene una conductividad iónica muy baja a temperatura ambiente, se han realizado muchas investigaciones para resolver los problemas anteriores.

El poli(óxido de etileno) (PEO) es un material que se ha usado con mayor frecuencia hasta ahora en electrolitos poliméricos sólidos y tiene la capacidad de conducir iones incluso cuando está en estado sólido. Sin embargo, dado que los electrolitos poliméricos lineales a base de PEO tienen una conductividad muy baja de 10^{-5} S/cm a temperatura ambiente debido a la alta cristalinidad, es difícil aplicar los electrolitos poliméricos lineales a base de PEO a baterías secundarias de litio. Además, los electrolitos poliméricos lineales a base de PEO no tienen una buena capacidad para procesar un electrolito ni una resistencia mecánica suficiente, y presentan una baja estabilidad frente a tensión a menos de 5 V. Por tanto, los electrolitos poliméricos lineales a base de PEO pueden ser difíciles de aplicar a las baterías para lograr un rendimiento satisfactorio de la batería.

Para resolver estos problemas, se han intentado desarrollar diversos materiales, tales como electrolitos poliméricos mixtos, electrolitos poliméricos de red interpenetrante, electrolitos poliméricos sólidos no tejidos y similares, con el fin de aplicar estos materiales a las baterías. Sin embargo, estos electrolitos poliméricos todavía presentan el problema de que tienen una conductividad iónica y una resistencia mecánica bajas y un intervalo de tensión de accionamiento

estrecho.

Por tanto, los electrolitos poliméricos sólidos deben tener esencialmente alta conductividad iónica, resistencia mecánica adecuada y amplio intervalo de tensión de accionamiento y mostrar una propiedad retardante de llama para asegurar la estabilidad de accionamiento de las baterías, y también deben incluir una cantidad mínima de un disolvente para aplicar los electrolitos poliméricos a baterías completamente en estado sólido.

Documentos de la técnica anterior

Documento de patente 1: publicación de solicitud de patente japonesa n.º. 2006-134736 (25 de mayo de 2006), Gel Electrolyte for Polymer Batteries and Polymer Batteries Comprising Same.

Documento JP 2009-301833 A divulga un electrolito sólido producido mediante la reticulación de un poli(óxido de alquileño) que contiene una sal de electrolito sólido con un (met)acrilato de polialquilenglicol.

Documento KR 10-2017-0050561 A divulga un electrolito polimérico sólido que comprende una sal de litio y poli(óxido de etileno) reticulado con un monómero reticulable para formar una red polimérica semiinterpenetrante (semi-IPN).

Documento US 2013/0295466 A1 divulga un electrolito sólido que comprende un material compuesto de un electrolito de matriz de cristal plástico dopado con una sal iónica y una estructura de polímero reticulado que tiene una cadena lateral de polímero lineal.

Divulgación

Problema técnico

Como resultado de estudios exhaustivos en vista de lo anterior, los inventores de la presente invención han identificado que cuando un poli(óxido de alquileño) C2 a C10 se reticula con un polímero multifuncional a base de acrilato para formar redes poliméricas semiinterpenetrantes (semi-IPN), y se añaden una sal de litio y un disolvente no acuoso a las semi-IPN para preparar un electrolito polimérico sólido, el electrolito tiene una conductividad iónica mejorada y muestra un efecto retardante de llama y un alto contenido de sólidos, lo que hace posible su aplicación eficaz en baterías completamente en estado sólido. Por tanto, la presente invención se ha completado basándose en estos hechos.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un electrolito polimérico sólido retardante de llama aplicable a baterías completamente en estado sólido, y también proporcionar una batería completamente en estado sólido que tenga un rendimiento mejorado, que incluye el electrolito polimérico sólido.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrolito polimérico sólido para baterías secundarias, que incluye un polímero multifuncional a base de acrilato, un poli(óxido de alquileño) C2 a C10, una sal de litio y un disolvente no acuoso; en donde el polímero multifuncional a base de acrilato está reticulado con el poli(óxido de alquileño) para formar una red polimérica semiinterpenetrante (semi-IPN); en donde el electrolito comprende más del 70 % en peso de sólidos que comprenden el polímero multifuncional a base de acrilato, el poli(óxido de alquileño) C2 a C10, la sal de litio y el disolvente no acuoso, basado en el peso total del electrolito; y en donde el disolvente no acuoso comprende al menos uno de dimetilsulfona, sulfolano y dimetil éter de trietilenglicol (TEGDME).

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el poli(óxido de alquileño) C2 a C10 puede estar presente en una cantidad de desde 0,1 partes en peso hasta 10 partes en peso, basado en 100 partes en peso del polímero multifuncional a base de acrilato.

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el poli(óxido de alquileño) C2 a C10 puede tener un peso molecular promedio en peso de 1.000 g/mol a 1.000.000 g/mol.

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el polímero multifuncional a base de acrilato puede incluir al menos una unidad de polimerización derivada de monómero seleccionada del grupo que consiste en triacrilato de etoxilato de trimetilolpropano, triacrilato de propoxilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de poliéster, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de etoxilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol.

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el poli(óxido de alquileño) C2 a C10 puede

incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno).

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, la sal de litio puede incluir al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiBOB , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiC_4BO_8 , LiTFSI , LiFSI y LiClO_4 .

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, la sal de litio puede incluirse en una cantidad de desde 10 partes en peso hasta 50 partes en peso, basado en 100 partes en peso del electrolito.

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, la sal de litio puede tener una concentración de desde 0,5 M hasta 2,5 M con respecto al disolvente no acuoso.

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el electrolito puede tener un grosor de desde 10 μm hasta 300 μm .

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el electrolito puede tener una conductividad iónica a 25 °C de desde $1,0 \times 10^{-6}$ S/cm hasta $5,0 \times 10^{-4}$ S/cm.

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el electrolito puede incluir además al menos un aditivo retardante de llama seleccionado del grupo que consiste en un retardante de llama a base de halógeno, un retardante de llama a base de fósforo, un retardante de llama a base de nitrógeno y un retardante de llama de compuesto inorgánico.

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el electrolito puede incluir más del 90 % en peso de sólidos que comprenden el polímero multifuncional a base de acrilato, el poli(óxido de alquileno) C2 a C10, la sal de litio y el disolvente no acuoso, basado en el peso total del electrolito.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación del electrolito polimérico sólido mencionado anteriormente para baterías secundarias, que incluye:

(1) mezclar una composición de electrolito que incluye un monómero de polímero multifuncional a base de acrilato, un poli(óxido de alquileno) C2 a C10, una sal de litio y un disolvente no acuoso;

(2) fundir la composición de electrolito a de 100 °C a 150 °C; y

(3) fotopolimerizar la composición de electrolito fundida para obtener el electrolito;

en donde el disolvente no acuoso comprende al menos uno de dimetilsulfona, sulfolano y dimetil éter de trietilenglicol (TEGDME).

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el método puede incluir además añadir al menos un fotoiniciador seleccionado del grupo que consiste en 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA), 2-hidroxi-2-metilpropilfenona (HOMPP), fenil-2,4,6-trimetilbenzoilfosfinato de litio (LAP), e IRGACURE 2959 (1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona) en la etapa (1).

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería completamente en estado sólido que incluye el electrolito polimérico sólido y los electrodos mencionados anteriormente.

Efectos ventajosos

El electrolito polimérico sólido según la presente invención tiene una conductividad iónica mejorada y muestra un efecto retardante de llama. Además, el electrolito polimérico sólido de la presente invención puede aplicarse de manera efectiva a baterías completamente en estado sólido debido al alto contenido de sólidos y muestra una alta estabilidad mecánica y estabilidad frente a tensión.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico de la estabilidad frente a tensión de los electrolitos según los ejemplos de la presente invención y los ejemplos comparativos.

La figura 2 es un gráfico que compara la conductividad iónica de los electrolitos según los ejemplos de la presente invención y los ejemplos comparativos.

La figura 3 es un gráfico que compara la conductividad iónica de los electrolitos según los ejemplos de la presente invención y los ejemplos comparativos dependiendo de los contenidos de sólidos.

La figura 4 es una imagen de un electrolito polimérico según el ejemplo 5 de la presente invención.

La figura 5 contiene imágenes que comparan las propiedades retardantes de llama de los componentes de los electrolitos según los ejemplos de la presente invención y ejemplos comparativos.

La figura 6 contiene imágenes que comparan las propiedades retardantes de llama de los electrolitos según los ejemplos de la presente invención y ejemplos comparativos.

La figura 7 es una imagen relacionada con la medición de la estabilidad de los electrolitos según los ejemplos de la presente invención y ejemplos comparativos.

La figura 8 muestra la conductividad iónica de los electrolitos según los ejemplos comparativos.

La figura 9 muestra la conductividad iónica de los electrolitos según los ejemplos comparativos cuando se vuelven a ensamblar los electrolitos.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención con más detalle haciendo referencia a los dibujos adjuntos, de modo que un experto habitual en la técnica a la que pertenece la presente invención pueda poner la invención en práctica fácilmente. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención puede implementarse en diversas formas, pero no se pretende que sea limitativa en este contexto.

Los términos y expresiones usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como si tuvieran significados comunes y de diccionario, sino que se interpretan teniendo en cuenta el principio de que los presentes inventores pueden definir adecuadamente los conceptos de los términos y expresiones para describir su invención con el mejor método.

Los términos usados en la presente invención se usan únicamente para explicar determinados ejemplos y no se pretende que limiten la presente invención. Se pretende que las formas singulares “un”, “una” y “el/a” incluyan también las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Se entenderá además que los términos “que comprende”, “que incluye” y/o “que tiene”, cuando se usan en el presente documento, especifican la presencia de las características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o grupos de los mismos indicados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o grupos de los mismos.

Electrolito polimérico sólido

La presente invención proporciona un electrolito polimérico sólido que tiene un alto contenido de sólidos y muestra un efecto retardante de llama y un método para fabricar el mismo. El electrolito polimérico sólido incluye un polímero multifuncional a base de acrilato, un poli(óxido de alquileño) C2 a C10, una sal de litio y un disolvente no acuoso, en donde el polímero multifuncional a base de acrilato está reticulado con el poli(óxido de alquileño) para formar redes poliméricas semiinterpenetrantes (semi-IPN).

Un electrolito polimérico al que se aplica un poli(óxido de etileno) convencional tiene limitaciones dado que tiene una conductividad iónica baja debido a su alta cristalinidad en una estructura polimérica. Sin embargo, el electrolito polimérico según la presente invención tiene una cristalinidad baja cuando se aplica al electrolito polimérico un polímero en el que un polímero multifuncional a base de acrilato está reticulado con un poli(óxido de alquileño) C2 a C10. En este caso, debido a que se disocian más iones de litio debido a la fluidez mejorada de las cadenas poliméricas y a una constante dieléctrica aumentada del polímero, el electrolito polimérico de la presente invención puede mostrar una conductividad iónica más alta, en comparación con los polímeros a base de poli(óxido de etileno) convencionales. Además, debido a que el polímero en el que el polímero multifuncional a base de acrilato está reticulado con el poli(óxido de alquileño) C2 a C10 forma redes poliméricas semiinterpenetrantes, un electrolito polimérico que incluye las redes poliméricas semiinterpenetrantes puede tener una estabilidad y una resistencia mecánica mejoradas, y mostrar también una conductividad iónica excelente. Las redes poliméricas semiinterpenetrantes (semi-IPN) significan que un polímero lineal y un polímero reticulado forman una estructura de red. Por ejemplo, tales redes poliméricas semiinterpenetrantes pueden tener propiedades robustas y resistentes y una flexibilidad superior, en comparación con los copolímeros convencionales, porque dos tipos de polímeros están unidos en forma de cadenas y se forma una estructura de red en las redes poliméricas.

El poli(óxido de alquileño) puede comprender uno seleccionado del grupo que consiste en poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(óxido de butileno) y una combinación de los mismos. Preferiblemente, el poli(óxido de alquileño) puede ser poli(óxido de etileno).

El polímero multifuncional a base de acrilato puede ser un compuesto que tiene dos o más enlaces dobles en el extremo. Ejemplos no limitativos del polímero multifuncional a base de acrilato pueden comprender una unidad de

polimerización derivada de monómero seleccionada del grupo que consiste en triacrilato de etoxilato de trimetilolpropano, triacrilato de propoxilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de poliéster, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de etoxilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol y una combinación de los mismos. La unidad de polimerización derivada de monómero se refiere a un resto que constituye un polímero, es decir, un resto derivado de un determinado monómero en una estructura molecular del polímero. Por ejemplo, una unidad de polimerización derivada de acrilonitrilo se refiere a un resto derivado de acrilonitrilo en una estructura molecular del polímero.

El poli(óxido de alquileo) puede tener un peso molecular promedio en peso de desde 1.000 hasta 1.500.000 g/mol. En particular, el peso molecular promedio en peso del poli(óxido de alquileo) puede estar en un intervalo de desde 1.000 hasta 600.000 g/mol, preferiblemente desde 1.000 hasta 100.000 g/mol. En este caso, puede mostrarse una excelente conductividad iónica en el intervalo mencionado anteriormente. Dentro del intervalo mencionado anteriormente, cuanto menor sea el peso molecular promedio en peso, mejor será la fluidez de las cadenas poliméricas y mayor será la conductividad iónica.

En una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el poli(óxido de alquileo) puede incluirse en una cantidad de desde 0,1 hasta 10 partes en peso, basado en 100 partes en peso del polímero multifuncional a base de acrilato. Particularmente, el poli(óxido de alquileo) puede incluirse en una cantidad de desde 1 hasta 10 partes en peso, preferiblemente desde 2 hasta 10 partes en peso. A medida que el contenido de poli(óxido de alquileo) aumenta en el intervalo mencionado anteriormente, puede mejorarse la capacidad de transferencia de iones de las redes poliméricas semiinterpenetrantes.

La sal de litio puede servir como fuente de iones de litio en una batería para permitir un funcionamiento básico de una batería secundaria de litio y actuar para promover la migración de iones de litio entre un electrodo positivo y un electrodo negativo. La sal de litio puede incluir una seleccionada del grupo que consiste en LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiBOB , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiC_4BO_8 , LiTFSI , LiFSI , LiClO_4 y una combinación de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

La sal de litio puede incluirse en una cantidad de desde 10 hasta 50 partes en peso, particularmente desde 20 hasta 47 partes en peso, basado en 100 partes en peso del electrolito. Cuando la sal de litio se incluye en una cantidad de menos de 10 partes en peso, la conductividad iónica del electrolito puede disminuir debido a un bajo contenido de la sal de litio. Por otro lado, cuando la sal de litio se incluye en una cantidad de más de 50 partes en peso, la sal de litio en el electrolito polimérico puede estar presente en un estado cristalino sin estar disociada completamente. En este caso, las sales de litio no contribuyen a la conductividad iónica, y pueden más bien servir para obstaculizar la conductividad iónica, provocando así una disminución de la conductividad iónica. Además, dado que la resistencia mecánica del electrolito polimérico sólido puede reducirse debido a una disminución relativa en el contenido del polímero, el contenido de la sal de litio se ajusta adecuadamente dentro del intervalo mencionado anteriormente.

La sal de litio puede estar presente en una concentración de desde 0,5 hasta 2,5 M, particularmente desde 0,97 hasta 2,22 M en relación con el disolvente no acuoso según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, tal como se describirá a continuación. La sal de litio puede añadirse en una cantidad adecuada en aspectos de la relación relativa con el contenido del disolvente no acuoso capaz de ionizar el litio, y el suministro normal de iones de litio necesarios para accionar una batería. Cuando la concentración de la sal de litio es de menos de 0,5 M, la conductividad iónica del electrolito puede disminuirse. Por otro lado, cuando la concentración de la sal de litio es superior a 2,5 M, la sal de litio puede cristalizarse para que actúe como resistencia dentro de la batería. Pueden obtenerse características de batería mejoradas adicionalmente dentro del intervalo de concentración mencionado anteriormente.

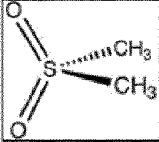
El electrolito polimérico según una realización a modo de ejemplo puede presentar una conductividad iónica excelente. Específicamente, el electrolito polimérico puede tener una conductividad iónica a 25 °C de desde $1,0 \times 10^{-6}$ hasta $5,0 \times 10^{-4}$ S/cm.

En el caso de las baterías completamente en estado sólido convencionales, se ha usado habitualmente un disolvente no acuoso como el dimetilsulfóxido (DMSO) y similares, pero el disolvente tales como dimetilsulfóxido y similares presenta el problema de que es difícil otorgarle una propiedad retardante de llama para garantizar la estabilidad de la batería.

Por tanto, según la presente invención, el disolvente no acuoso incluye al menos uno de dimetilsulfona, sulfolano y dimetil éter de trietilenglicol (TEGDME). Como ejemplo no limitativo, la dimetilsulfona (DMSO_2 , metilsulfonilmetano) o sulfolano es un disolvente que se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente. Por tanto, un electrolito polimérico sólido que incluye el disolvente tiene ventajas en el sentido de que se aumenta el contenido de sólidos del electrolito, de modo que el electrolito puede aplicarse fácilmente a baterías completamente en estado sólido y dotarse de una propiedad retardante de llama, lo que garantiza la estabilidad de las baterías. La siguiente tabla 1 enumera las características de la dimetilsulfona (DMSO_2 , metilsulfonilmetano) y sulfolano que son tipos del

disolvente no acuoso según la presente invención.

Tabla 1

Retardante de llama	Constante dieléctrica	T _m (°C)	T _b (°C)	Punto de inflamación (°C)	MFPA 704-Inflamabilidad
D2 (Metilsulfonilmetano)	47	109	248	143	1
					
SL (sulfolano)	44	28	287	177	1
					

Tal como se describió anteriormente, la Asociación Nacional de Protección contra Incendios (NFPA) evalúa los grados de resistencia a las llamas y la seguridad biológica de los retardantes de llama para calificar los retardantes de llama. Como índice, el grado de resistencia a las llamas 1 pertenece a los materiales que tienen un punto de inflamación de 93,3 °C o superior, y el grado de resistencia a las llamas 0 pertenece a la piedra, el hormigón, la arena, etc. Con referencia a la tabla 1, debido a que la dimetilsulfona (DMSO₂, metilsulfonilmetano) y sulfolano están en estado sólido a temperatura ambiente (basado en 25 °C), los electrolitos que incluyen el disolvente tienen una ventaja de que tienen un mayor contenido de sólidos y puede dotarse a los electrolitos de una propiedad retardante de llama porque los electrolitos tienen un punto de inflamación de 140 °C o superior.

El disolvente no acuoso puede incluirse en una cantidad de desde 1 hasta 30 partes en peso, particularmente desde 5 hasta 30 partes en peso, basado en 100 partes en peso del electrolito. Cuando el disolvente no acuoso se incluye en una cantidad de menos de 1 parte en peso, es difícil mezclar homogéneamente una composición de electrolito, lo que dificulta realizar un procedimiento de fabricación sin problemas. Por otro lado, cuando el disolvente no acuoso se incluye en una cantidad de más de 30 partes en peso, la resistencia mecánica del electrolito polimérico sólido puede degradarse debido a una disminución relativa en el contenido de un polímero. Por tanto, el contenido del disolvente no acuoso se ajusta adecuadamente dentro del intervalo mencionado anteriormente.

El electrolito según una realización a modo de ejemplo de la presente invención tiene preferiblemente un grosor de desde 10 hasta 300 μm. A medida que el electrolito se vuelve más fino en grosor, puede mejorarse la densidad energética y puede mejorarse la conductividad iónica. Sin embargo, cuando el grosor es inferior a 10 μm, es difícil asegurar la resistencia mecánica adecuada del electrolito. Por tanto, el grosor del electrolito se ajusta adecuadamente dentro del intervalo de grosores mencionado anteriormente.

Según una realización a modo de ejemplo de la presente invención, el electrolito polimérico sólido puede incluir además un aditivo retardante de llama para proporcionar una propiedad retardante de llama. El aditivo retardante de llama sirve para evitar que una batería completamente en estado sólido se queme fácilmente con el fin de evitar incendios mayores incluso cuando la batería completamente en estado sólido se enciende debido a un aumento repentino de la temperatura de la batería.

El aditivo retardante de llama que puede usarse en la presente invención no está particularmente limitado, y pueden usarse en la presente invención retardantes de llama conocidos.

Por ejemplo, puede usarse como retardante de llama al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un retardante de llama a base de halógeno, un retardante de llama a base de fósforo, un retardante de llama a base de nitrógeno y un retardante de llama de compuesto inorgánico, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Más particularmente, puede usarse como retardante de llama a base de halógeno al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tribromofenoxietano, tetrabromobisfenol-A (TBBA), difenil éter de octabromo (OBDPE), pentabromodifenil etano (PBDE), 2,4,6-tris(2,4,6-tribromofenoxi)-1,3,5 triazina, una resina epoxídica bromada, un oligómero de policarbonato bromado, parafina clorada, polietileno clorado y un retardante de llama a base de cloro alicíclico;

puede usarse como retardante de llama a base de fósforo al menos uno seleccionado del grupo que consiste en fosfato de amonio, óxidos de fosfina, dioles de óxido de fosfina, fosfitos, fosfonatos, difosfato de bisfenol-A (BPADP), fosfatos de triarilo, fosfatos de alquildiarilo, fosfatos de trialquilo y fosfato de bisdifenilo de resorcinaol (RDP);

5 puede usarse como retardante de llama a base de nitrógeno al menos uno seleccionado del grupo que consiste en melamina, fosfato de melamina y cianurato de melamina; y

10 puede usarse como retardante de llama de compuesto inorgánico al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de bario, óxido de antimonio, hidróxido de estaño, óxido de estaño, óxido de molibdeno, compuestos de circonio, boratos y sales de calcio, pero la presente invención no se limita a los mismos.

15 El electrolito según la presente invención incluye más del 70 % en peso de los sólidos que incluyen el polímero multifuncional a base de acrilato, el poli(óxido de alquileno) C2 a C10, la sal de litio y el disolvente no acuoso, basado en el peso total del electrolito.

20 Los disolventes (por ejemplo, dimetilsulfóxido (DMSO)) usados habitualmente para fabricar los electrolitos sólidos convencionales tienen limitaciones a la hora de aumentar el contenido de sólidos del electrolito porque los disolventes están presentes en estado líquido a temperatura ambiente y la composición del electrolito tiene un límite de solubilidad en el disolvente. Sin embargo, cuando el electrolito incluye el disolvente no acuoso según la presente invención, el propio disolvente está presente en estado sólido a temperatura ambiente. Por tanto, cuando se fabrica un electrolito mediante un procedimiento de fusión, puede producirse un aumento del contenido de sólidos, en comparación con el uso de los disolventes convencionales. Preferiblemente, el contenido de sólidos puede ser mayor o igual al 90 % en peso.

25 Debido a que un aumento en el contenido de sólidos en el electrolito da como resultado una disminución del contenido del disolvente incluido en el electrolito sólido, el electrolito tiene una ventaja en el sentido de que las baterías completamente en estado sólido que incluyen el electrolito pueden mostrar características de accionamiento estables a temperatura ambiente, y también tiene una ventaja en el sentido de que los costes de fabricación pueden reducirse porque puede usarse una menor cantidad de energía de secado para eliminar el disolvente durante un procedimiento de fabricación.

Método de fabricación de electrolito polimérico sólido

35 El método de fabricación del electrolito polimérico sólido incluye (1) mezclar una composición de electrolito que incluye un monómero de polímero multifuncional a base de acrilato, un poli(óxido de alquileno) C2 a C10, una sal de litio y un disolvente no acuoso; (2) fundir la composición de electrolito a de 100 a 150 °C y (3) fotopolimerizar la composición de electrolito fundida para obtener un electrolito. El poli(óxido de alquileno) C2 a C10 se reticula con el polímero multifuncional a base de acrilato mediante el método para fabricar un electrolito polimérico sólido, que forma redes poliméricas semiinterpenetrantes (semi-IPN).

40 El monómero de polímero multifuncional a base de acrilato puede ser un compuesto que tiene dos o más enlaces dobles en el extremo, y los ejemplos específicos son tal como se describieron anteriormente. En la etapa (1), el poli(óxido de alquileno) puede incluirse en una cantidad de desde 0,1 hasta 10 partes en peso, basado en 100 partes en peso del monómero de polímero multifuncional a base de acrilato. En particular, el poli(óxido de alquileno) puede incluirse en una cantidad de desde 1 hasta 10 partes en peso, desde 2 hasta 10 partes en peso. A medida que aumenta la cantidad de poli(óxido de alquileno) en el intervalo mencionado anteriormente, puede mejorarse la capacidad de transferencia de iones de las redes poliméricas semiinterpenetrantes.

50 En este caso, el método puede llevarse a cabo añadiendo además un fotoiniciador. Por ejemplo, el fotoiniciador puede incluir al menos un fotoiniciador seleccionado del grupo que consiste en 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA), 2-hidroxi-2-metilpropifenona (HOMPP), fenil-2,4,6-trimetilbenzoi fosfinato de litio (LAP), IRGACURE 2959 (1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona) y similares. Preferiblemente, puede usarse HOMPP (2-hidroxi-2-metilpropifenona), pero la presente invención no se limita particularmente a la misma. El fotoiniciador puede formar radicales por medio de irradiación ultravioleta. En este caso, cuando la concentración del fotoiniciador es muy baja, puede que no se produzca una reacción de fotopolimerización de manera eficiente, lo que da como resultado una formación incompleta del electrolito polimérico. Por otro lado, cuando la concentración del fotoiniciador es muy alta, puede producirse rápidamente una reacción de fotopolimerización, lo que da como resultado una uniformidad degradada y una aplicabilidad limitada del electrolito polimérico. Por tanto, puede usarse una cantidad adecuada del fotoiniciador en función de las propiedades físicas deseadas del electrolito.

60 En la etapa de mezclado del monómero de polímero multifuncional a base de acrilato y el poli(óxido de alquileno) C2 a C10, puede añadirse además una sal de litio y mezclarla con ellos. En este caso, puede mejorarse la conductividad iónica del electrolito polimérico sólido, y puede potenciar el rendimiento de la batería. Una descripción de la sal de litio es tal como se describió anteriormente. La sal de litio puede añadirse en una cantidad de desde 10 hasta 50 partes en peso, particularmente de desde 20 hasta 47 partes en peso, basado en 100 partes en peso del

monómero de polímero multifuncional a base de acrilato. En este caso, puede fabricarse el electrolito polimérico que muestra una conductividad iónica excelente.

En la etapa (1), también se añade y mezcla el disolvente no acuoso. El disolvente no acuoso según una realización a modo de ejemplo de la presente invención puede estar en estado sólido a temperatura ambiente y, por tanto, puede mezclarse de manera homogénea con la composición de electrolito a través de un procedimiento de fusión en la etapa (2). El disolvente no acuoso puede añadirse en una cantidad de desde 1 hasta 30 partes en peso, particularmente de desde 1 hasta 10 partes en peso, basado en 100 partes en peso del monómero de polímero multifuncional a base de acrilato. En este caso, puede fabricarse el electrolito polimérico que tiene un alto contenido de sólidos.

La etapa (2) puede incluir mezclar homogéneamente la composición de electrolito, es decir, fundir la composición de electrolito a una temperatura de 100 a 150 °C mientras se agita. Cuando la fusión se lleva a cabo a una temperatura de menos de 100 °C, el disolvente no acuoso incluido en la composición de electrolito puede no fundirse, lo que hace imposible mezclar homogéneamente la composición. Por otro lado, cuando la fusión se lleva a cabo a una temperatura superior a 150 °C, el electrolito fabricado presenta un problema en el sentido de que el electrolito no presenta propiedades físicas adecuadas para baterías. Por tanto, la temperatura de fusión se ajusta adecuadamente dentro del intervalo de temperatura mencionado anteriormente. La composición de electrolito puede fundirse en el intervalo de temperatura mencionado anteriormente, y agitarse durante de 12 a 24 horas para preparar una mezcla homogénea. La agitación no está particularmente limitada, y pueden usarse en el presente documento métodos conocidos en la técnica relacionada.

La etapa (3) de fotopolimerización de la composición de electrolito homogéneamente mezclada para formar redes poliméricas semiinterpenetrantes puede llevarse a cabo irradiando la composición de electrolito obtenida en la etapa (2) con rayos ultravioleta (UV). En este caso, la irradiación UV tiene la ventaja de que puede producirse una polimerización en un tiempo muy corto. Los rayos ultravioleta aplicados a la composición de electrolito pueden ser rayos ultravioleta que tienen una longitud de onda de 254 a 360 nm. Los rayos ultravioleta son rayos que tienen una longitud de onda más corta que el violeta de la luz visible y se abrevian como UV. En este caso, los rayos ultravioleta se dividen en ultravioleta A (320 nm a 400 nm) que tiene longitudes de onda largas, ultravioleta B (280 nm a 300 nm) que tiene longitudes de onda medias y ultravioleta C (100 nm a 280 nm) que tiene longitudes de onda cortas. Cuando la composición de electrolito se irradia con rayos ultravioleta, el tiempo de irradiación de los rayos ultravioleta puede estar en un intervalo de 5 a 30 minutos. Sin embargo, debido a que el tiempo de irradiación de los rayos ultravioleta puede variar dependiendo de la intensidad de los rayos ultravioleta (UV) que va a irradiarse, el tiempo de irradiación de los rayos ultravioleta (UV) no está limitado al intervalo de tiempo de irradiación mencionado anteriormente.

Batería completamente en estado sólido

La batería completamente en estado sólido proporcionada en la presente invención define una configuración del electrolito polimérico sólido tal como se proporciona anteriormente, y otros elementos que constituyen la batería completamente en estado sólido, es decir, un electrodo positivo y un electrodo negativo, no se describen en la presente invención, y véase la siguiente descripción.

Como electrodo negativo de la batería completamente en estado sólido, puede usarse un metal de litio solo, o puede usarse un material activo de electrodo negativo apilado sobre un colector de corriente de electrodo negativo.

En este caso, el material activo de electrodo negativo que puede usarse en el presente documento puede incluir uno seleccionado del grupo que consiste en un metal de litio, una aleación de litio, un óxido compuesto de metal-litio, un óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO) y una combinación de los mismos. En este caso, pueden usarse como aleación de litio aleaciones de litio con al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al y Sn. Además, el óxido compuesto de metal-litio puede ser un óxido compuesto de metal formado por litio y un óxido (MeO_x) de un metal (Me) seleccionado del grupo que consiste en Si, Sn, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni, y Fe. Como ejemplo, el óxido compuesto de metal-litio puede ser $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 1$) o Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$).

Además, pueden usarse como material activo de electrodo negativo los óxidos compuestos de metal tales como $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos de los grupos I, II y III de la tabla periódica de los elementos, un halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) y similares; óxidos tales como SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , y Bi_2O_5 y similares. Además, pueden usarse materiales activos de electrodo negativo a base de carbono, tales como carbono cristalino, carbono amorfo o un material compuesto de carbono, solos o en combinación de dos o más tipos.

Además, el colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en baterías completamente en estado sólido. Por ejemplo, en el presente documento pueden usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con carbono, níquel, titanio, plata y similares, aleaciones de aluminio y

cadmio y similares. Al igual que el colector de corriente de electrodo positivo, el colector de corriente de electrodo negativo también puede usarse en diversas formas, tales como películas, láminas, hoja, redes, cuerpo poroso, espumas, y materiales textiles no tejidos, todos los cuales tienen irregularidades finas formadas en sobre una superficie de los mismos.

El electrodo positivo de la batería completamente en estado sólido según la presente invención no está particularmente limitado y puede ser un material usado para baterías completamente en estado sólido conocidas.

Cuando el electrodo es un electrodo positivo, es un colector de corriente de electrodo positivo, y cuando el electrodo es un electrodo negativo, es un colector de corriente de electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin provocar ningún cambio químico en las baterías correspondientes. Por ejemplo, pueden usarse en el presente documento acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, aluminio o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con carbón, níquel, titanio, plata y similares.

El material activo de electrodo positivo puede variar según el uso de la batería secundaria de litio. En este caso, pueden usarse óxidos de metal de transición-litio tales como $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_x\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 y $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; calcogenuros tales como $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, FeS , CoS y NiS ; óxidos, sulfuros o haluros de escandio, rutenio, titanio, vanadio, molibdeno, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc y similares. Más particularmente, pueden usarse TiS_2 , ZrS_2 , RuO_2 , Co_3O_4 , Mo_6S_8 , V_2O_5 y similares, pero la presente invención no se limita a los mismos.

La forma del material activo de electrodo positivo no está particularmente limitada y puede incluir una forma de partículas, por ejemplo, una forma esférica, ovalada, o rectangular. Un diámetro de partícula promedio del material activo de electrodo positivo puede estar en un intervalo de desde 1 hasta 50 μm , pero la presente invención no está limitada al mismo. El diámetro de partícula promedio del material activo de electrodo positivo puede, por ejemplo, obtenerse midiendo los diámetros de partículas de los materiales activos observados bajo un microscopio electrónico de barrido y calculando un valor promedio de los diámetros de partículas.

Un aglutinante incluido en el electrodo positivo no está particularmente limitado, y pueden usarse en el presente documento aglutinantes que contienen flúor, tales como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y politetrafluoroetileno (PTFE).

El contenido del aglutinante no está particularmente limitado siempre que pueda fijar el material activo de electrodo positivo. Por ejemplo, el contenido del aglutinante puede estar en un intervalo de desde el 0 hasta el 10 % en peso, basado en el peso total del electrodo positivo.

Además, puede incluirse un material conductor en el electrodo positivo. El material conductor no está particularmente limitado siempre que pueda mejorar la conductividad del electrodo positivo, y los ejemplos del material conductor pueden incluir polvo de níquel, óxido de cobalto, óxido de titanio, carbono y similares. El carbono puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en negro de ketjen, negro de acetileno, negro de horno, grafito, fibras de carbono, y fullereno.

En este caso, puede seleccionarse el contenido de material conductor teniendo en cuenta otros factores de la batería, tales como el tipo de material conductor y similares. Por ejemplo, el contenido de material conductor puede estar en un intervalo de desde el 1 hasta el 10 % en peso, basado en el peso total del electrodo positivo.

La fabricación de la batería completamente en estado sólido que tiene una configuración tal como se describió anteriormente no está particularmente limitada en la presente invención. En este caso, la batería completamente en estado sólido puede fabricarse usando métodos conocidos en la técnica anterior.

Por ejemplo, una celda puede ensamblarse disponiendo un electrolito sólido entre un electrodo positivo y un electrodo negativo y sometiendo el electrolito sólido a un moldeo por compresión. Asimismo, las celdas pueden fabricarse de manera que una primera capa de electrolito polimérico del electrolito polimérico pueda disponerse en contacto con el electrodo positivo.

La celda ensamblada puede montarse en un material exterior y encapsularse mediante compresión por calor. Los bloques laminados, tales como aluminio, acero inoxidable y similares, y los contenedores metálicos cilíndricos o angulares pueden ser muy adecuados como material exterior.

Ejemplos

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención con más detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, debe entenderse que el alcance y el contenido de la presente invención no se deben interpretar como si se redujeran o limitaran a los ejemplos o similares. Asimismo, se apreciará que la presente

invención en la que no se proporcionan los resultados experimentales específicos puede ponerse en práctica fácilmente por expertos habituales en la técnica basado en la divulgación de la presente invención que incluye los siguientes ejemplos.

5 Ejemplos: Síntesis de electrolito polimérico sólido

Se añadieron triacrilato de etoxilato de trimetilpropano (ETPTA), poli(óxido de etileno) (PEO, Mw = de 600.000 a 1.000.000 g/mol), LiTFSI, una combinación de dos de metilsulfonilmetano (DMSO₂), sulfolano y dimetil éter de trietilenglicol (TEGDME), 2-hidroxi-2-metilpropifenona (HOMPP) y tetrabromobisfenol A (TBBA) como monómero de un polímero multifuncional a base de acrilato, un poli(óxido de alquileo) C2 a C10, una sal de litio, un disolvente no acuoso, un fotoiniciador y un aditivo retardante de llama, respectivamente, en las condiciones indicadas en la tabla 2 a continuación, y la mezcla resultante se fundió a 120 °C mientras se agitaba durante 24 horas para preparar una composición de electrolito. Después de eso, se recubrió una película desprendible de teflón con la composición de electrolito usando una cuchilla rascadora y se irradió con rayos ultravioleta para realizar una reacción de fotopolimerización. La irradiación UV se llevó a cabo secuencialmente durante 1 minuto a una longitud de onda de 325 nm, seguido de irradiación durante 1 minuto a una longitud de onda de 254 nm y durante 1 minuto a una longitud de onda de 365 nm. Después de que se completara la irradiación UV, se obtuvo un electrolito polimérico sólido formado en forma de película sobre la película desprendible de teflón. La figura 4 muestra el electrolito fabricado en el ejemplo 5 tal como se describió anteriormente.

Tabla 2

	ETPTA (g)	PEO (g)	LiTFSI (M)	Disolvente no acuoso (g)	HOMPP (g)	TBBA (g)
Ejemplo 1	4,44	0,08	1,05	D2 5,07: SL 5,07 mezclado	0,05	-
Ejemplo 2	4,5	0,1	0,97	D2 5,0: SL 5,0 mezclado	0,05	2,5
Ejemplo 3	2,1	0,1	1,31	D2 5,0: SL 5,0 mezclado	0,05	4,5
Ejemplo 4	2,5	0,3	2,15	D2 3,5: TEGDME 1,9 mezclado	0,03	2,0
Ejemplo 5	2,5	0,3	2,2	D2 3,5: SL 1,9 mezclado	0,03	2,0

* En los disolventes no acuosos indicados en la tabla, el metilsulfonilmetano, el sulfolano y el dimetil éter de trietilenglicol se abrevian como D2, SL y TEGDME, respectivamente.

25 Ejemplo comparativo 1: Síntesis de electrolito polimérico sólido

Se añadieron 1 ml de triacrilato de etoxilato de trimetilpropano (ETPTA) como polímero multifuncional a base de acrilato, 0,01 ml de 2-hidroxi-2-metilpropifenona (HOMPP) como fotoiniciador, LiTFSI 1 M (basado en 4 ml de dimetilsulfóxido (DMSO)) como sal de litio y el 2,5 % en peso de poli(óxido de etileno) (basado en dimetilsulfóxido (DMSO)) basado en el electrolito y se fundió la mezcla resultante a 60 °C mientras se agitaba durante 24 horas para preparar una composición de electrolito. Se recubrió una película desprendible de teflón con la composición de electrolito y se irradió con rayos ultravioleta para realizar una reacción de fotopolimerización. Se llevó a cabo la irradiación UV secuencialmente durante 1 minuto a una longitud de onda de 325 nm, seguido de irradiación durante 1 minuto a una longitud de onda de 254 nm y durante 1 minuto a una longitud de onda de 365 nm. Después de que se completara la irradiación UV, se obtuvo un electrolito polimérico sólido formado en forma de película sobre la película desprendible de teflón.

Ejemplo comparativo 2: Síntesis de electrolito polimérico sólido

Se fabricó un electrolito de la misma manera que en los ejemplos, excepto que se preparó una composición de electrolito usando los componentes y contenidos indicados en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3

	ETPTA (g)	PEO (g)	LiTFSI (M)	Disolvente no acuoso (g)	HOMPP (g)	TBBA (g)
Ejemplo comparativo 2	4,44	0,07	0,48	D2 2,31: SL 9,84 mezclado	0,05	-

45 Ejemplo experimental 1: Evaluación de la estabilidad frente a tensión

Se evaluó la estabilidad frente a tensión de los electrolitos poliméricos sólidos fabricados en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 y 2 usando voltamperometría de barrido lineal (LSV) y se usó VMP3 disponible comercialmente de BioLogic. Una superficie de cada uno de los electrolitos de los ejemplos y ejemplos comparativos estuvo en contacto con un electrodo de metal de litio y la otra superficie estuvo en contacto con un sustrato SUS para fabricar una celda de botón. En este caso, las celdas se midieron en un intervalo de tensión de 1,5 V a 6,0 V a

un intervalo de barrido de 10 mV/s.

Tal como se muestra en la figura 1, se confirmó que los electrolitos de los ejemplos mostraron características estables a una alta tensión de 5,0 V o más, en comparación con los electrolitos de los ejemplos comparativos.

Ejemplo experimental 2: Evaluación de la conductividad iónica

Después de medir la impedancia de los electrolitos fabricados en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 y 2, se calculó la conductividad iónica de los electrolitos usando la ecuación 1 a continuación.

Se preparó una muestra de película del electrolito polimérico sólido que tenía un ancho y un grosor predeterminados para las mediciones. Como electrodo de bloqueo de iones, un sustrato SUS que tenía una conductividad electrónica excelente estaba en contacto con ambas superficies de una muestra plana, y se aplicó una tensión de corriente alterna a través de electrodos sobre ambas superficies de la muestra. En este caso, se estableció una frecuencia de medición en un intervalo de amplitud de 1,0 MHz a 0,1 Hz y se midió la impedancia en las condiciones aplicadas usando VMP3 disponible comercialmente de BioLogic. Se calculó la resistencia del electrolito voluminoso a partir de un punto de intersección (R_b) en el que un semicírculo o una línea recta del lugar geométrico de la impedancia medida entra en contacto con el eje de números reales, y se calculó la conductividad iónica de una membrana de electrolito polimérico sólido a partir del área y el grosor de la muestra. La resistencia y la conductividad iónica se muestran en las figuras 2 y 3, respectivamente, dependiendo de la concentración de la sal de litio y del contenido de sólidos.

[Ecuación 1]

$$\sigma \text{ (S} \cdot \text{cm}^{-1}) = \frac{1}{R_b} \frac{t}{A}$$

σ : Conductividad iónica

R_b : Punto de intersección entre el lugar geométrico de impedancia y el eje de números reales

A: Área de la muestra

t: Grosor de la muestra

Con referencia a la figura 2, puede observarse que la conductividad iónica de los electrolitos se mejoró en el caso de los ejemplos 4 y 5 en los que se aumentó una concentración de la sal de litio en comparación con el electrolito del ejemplo 3. Con referencia a la figura 3, se confirmó que la conductividad iónica de los electrolitos se disminuyó con el aumento de un contenido de sólidos en los electrolitos de los ejemplos, pero se confirmó que los electrolitos de los ejemplos 4 y 5 en los que se aumentó la concentración de la sal de litio mostraron una conductividad iónica adecuada para el accionamiento estable de la batería completamente en estado sólido.

La figura 7 muestra las características del electrolito fabricado en el ejemplo comparativo 1. Con referencia a la figura 7, se confirmó que el electrolito del ejemplo comparativo 1 se mantuvo en forma de una película independiente, pero se observaron la aparición de grietas, el aplastamiento de electrolitos y las fugas de disolvente después del desmontaje del electrolito. Se calculó un valor de resistencia a partir de un diagrama de Nyquist para los valores de impedancia medidos del ejemplo experimental 2 y se calculó la conductividad iónica del ejemplo comparativo 1 usando el valor de resistencia. Como resultado, se confirmó que la conductividad iónica del ejemplo comparativo 1 fue de $2,51 \pm 0,97 \times 10^{-3}$ S/cm (figura 8). Además, se desmontó el mismo electrolito y se eliminó el disolvente filtrado. Luego, volvió a montarse el electrolito y se midió. Como resultado, se confirmó que el electrolito mostró un alto valor de conductividad iónica de $1,83 \pm 0,75 \times 10^{-3}$ S/cm (figura 9). Sin embargo, se contempló que la alta conductividad iónica del electrolito del ejemplo comparativo 1 se debía al alto contenido (es decir, 74,3 % en peso) del disolvente.

Los resultados experimentales de los ejemplos comparativos y ejemplos se indican en la tabla 4 a continuación.

Tabla 4

	Polímero (% en peso) ETPTA/PEO	LiTFSI (% en peso) (M)	Contenido de sólidos (% en peso)	Conductividad iónica (mS/cm, a 25 °C)	Estabilidad frente a tensión (V)
Ejemplo comparativo 1	26,9	8,9 (0,34 M)	35,8	1,80	4,0

Ejemplo comparativo 2	24,1	11,0 (0,48 M)	47,5	0,40	4,5
Ejemplo 1	23,5	23,7 (1,05 M)	73,6	0,24	>5,0
Ejemplo 2	21,3	20,8 (0,97 M)	76,9	0,12	>5,0
Ejemplo 3	47,7	29,6 (1,31 M)	90,1	0,008	>5,0
Ejemplo 4	14,6	46,9 (2,15 M)	90,1	0,09	>5,0
Ejemplo 5	14,6	46,9 (2,22 M)	90,1	0,12	>5,0

Con referencia a la tabla 4, puede observarse que los electrolitos fabricados en los ejemplos de la presente invención tenían un contenido de sólidos del 70 % en peso o más, preferiblemente del 90 % en peso o más cuando los sólidos se incluyeron en el electrolito ajustando el contenido del disolvente y el contenido de la sal de litio, tenían una conductividad iónica de 0,1 mS/cm o más y una estabilidad frente a alta tensión a 5 V o más y mostraban propiedades mecánicas independientes de modo que eran aplicables a baterías completamente en estado sólido. Además, era deseable que se añadiera un aditivo retardante de llama para garantizar la seguridad de la batería completamente en estado sólido que incluía los electrolitos de los ejemplos.

En el caso de los ejemplos comparativos 1 y 2, los contenidos de los sólidos fueron del 35,8 % en peso y del 47,5 % en peso, respectivamente, cuyos valores fueron inferiores a los de los electrolitos de los ejemplos, y la concentración de la sal de litio fue menor o igual a 0,5 M. Sin embargo, se confirmó que los electrolitos de los ejemplos comparativos 1 y 2 tenían una conductividad iónica de 0,4 mS/cm, pero tenían una baja estabilidad frente a tensión a 5 V o menos y no mostraban una propiedad retardante de llama.

En el caso de los ejemplos 1 y 2, se confirmó que la conductividad iónica de los electrolitos se disminuyó a medida que aumentó el contenido de sólidos en comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2, pero los electrolitos tuvieron una propiedad retardante de llama mejorada cuando los electrolitos incluyeron el aditivo retardante de llama.

En el caso del ejemplo 3, se confirmó que la conductividad iónica del electrolito se disminuyó a medida que el contenido de sólidos aumentó hasta el 90 % en peso, pero el electrolito tuvo una propiedad retardante de llama mejorada cuando el electrolito incluyó el aditivo retardante de llama tal como se describe en los ejemplos 1 y 2.

En el caso de los ejemplos 4 y 5, se confirmó que se aseguró la estabilidad mecánica de los electrolitos y se mejoró la aplicabilidad de la batería completamente en estado sólido cuando el contenido de sólidos se estableció al 90 % en peso o más, y también que se aplicó una alta concentración de sal de litio para resolver los problemas relacionados con una disminución en la conductividad iónica provocada debido a un aumento en el contenido de sólidos. Además, se confirmó que las propiedades retardantes de llama de los electrolitos se mejoraron al aumentar la razón de mezclado de metilsulfonilmetano (DMSO_2) como disolvente, que estaba presente en estado sólido a temperatura ambiente, con el fin de aumentar el contenido de sólidos del electrolito, y variar la razón de mezclado del disolvente no acuoso retardante de llama.

Ejemplo experimental 3: Experimento sobre la propiedad retardante de llama

Para comprobar la propiedad retardante de llama del electrolito según la presente invención, se prepararon muestras de los respectivos componentes y muestras circulares de los electrolitos fabricados en los ejemplos comparativos y ejemplos, que tenían un tamaño de diámetro de 2 cm. Cada una de las muestras se quemó usando un soplete y luego se examinaron para comprobar las propiedades retardantes de llama. La figura 5 muestra los resultados de la comparación de las propiedades retardantes de llama de los respectivos componentes incluidos en el electrolito según la presente invención y la figura 6 muestra los resultados de la comparación de las propiedades retardantes de llama de los electrolitos fabricados en los ejemplos comparativos y ejemplos.

Con referencia a las figuras 5 y 6, puede observarse que el disolvente no acuoso según la presente invención mostró características tales como generación de vapor y combustión con fuego incluso cuando hubo una diferencia en el tiempo, y que el oligómero ETPTA, PEO, y LiTFSI mostraron propiedades retardantes de llama. Además, puede observarse que todos los electrolitos poliméricos a los cuales se añadió el 10 % en peso del retardante de llama mostraron una propiedad retardante de llama excelente porque los electrolitos poliméricos mostraron propiedades de autoextinción en las que las llamas desaparecieron en el plazo de 2 segundos en un estado en el que los electrolitos poliméricos no fueron quemados por el fuego (O: excelente propiedad retardante de llama, x: sin propiedad retardante de llama).

REIVINDICACIONES

1. Electrolito polimérico sólido que comprende:
 - 5 un polímero multifuncional a base de acrilato;
 - un poli(óxido de alquileo) C2 a C10;
 - una sal de litio; y
 - 10 un disolvente no acuoso;

en donde el polímero multifuncional a base de acrilato está reticulado con el poli(óxido de alquileo) C2 a C10 para formar una red polimérica semiinterpenetrante (semi-IPN);

 - 15 en donde el electrolito comprende más del 70 % en peso de sólidos que comprenden el polímero multifuncional a base de acrilato, el poli(óxido de alquileo) C2 a C10, la sal de litio y el disolvente no acuoso, basado en el peso total del electrolito; y
 - 20 en donde el disolvente no acuoso comprende al menos uno de dimetilsulfona, sulfolano y dimetil éter de trietilenglicol (TEGDME).
2. Electrolito polimérico sólido según la reivindicación 1, en donde el poli(óxido de alquileo) C2 a C10 está presente en una cantidad de desde 0,1 partes en peso hasta 10 partes en peso, basado en 100 partes en peso del polímero multifuncional a base de acrilato.
 - 25 3. Electrolito polimérico sólido según la reivindicación 2, en donde el poli(óxido de alquileo) C2 a C10 tiene un peso molecular promedio en peso de desde 1.000 g/mol hasta 1.500.000 g/mol.
 - 30 4. Electrolito polimérico sólido según la reivindicación 1, en donde el polímero multifuncional a base de acrilato comprende al menos una unidad de polimerización derivada de un monómero seleccionado de triacrilato de etoxilato de trimetilolpropano, triacrilato de propoxilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de poliéster, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de etoxilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol.
 - 35 5. Electrolito polimérico sólido según la reivindicación 1, en donde el poli(óxido de alquileo) C2 a C10 comprende al menos uno de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno).
 - 40 6. Electrolito polimérico sólido según la reivindicación 1, en donde la sal de litio comprende al menos una de LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiBOB , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiC_4BO_8 , LiTFSI , LiFSI y LiClO_4 .
 - 45 7. Electrolito polimérico sólido según la reivindicación 1, que tiene un grosor de desde 10 μm hasta 300 μm .
 8. Electrolito polimérico sólido según la reivindicación 1, que tiene una conductividad iónica a 25 °C de desde $1,0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ hasta $5,0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, en donde la conductividad iónica se mide según la descripción.
 - 50 9. Electrolito polimérico sólido según la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo retardante de llama seleccionado de un retardante de llama a base de halógeno, un retardante de llama a base de fósforo, un retardante de llama a base de nitrógeno y un retardante de llama de compuesto inorgánico.
 - 55 10. Electrolito polimérico sólido según la reivindicación 1, que comprende más del 90 % en peso de sólidos que comprenden el polímero multifuncional a base de acrilato, el poli(óxido de alquileo) C2 a C10, la sal de litio y el disolvente no acuoso, basado en el peso total del electrolito.
 - 60 11. Método de fabricación del electrolito polimérico sólido según la reivindicación 1, que comprende:
 - (1) mezclar una composición de electrolito que comprende un monómero de polímero multifuncional a base de acrilato, un poli(óxido de alquileo) C2 a C10, una sal de litio y un disolvente no acuoso;
 - (2) fundir la composición de electrolito a de 100 °C a 150 °C; y
 - 65 (3) fotopolimerizar la composición de electrolito fundida para obtener el electrolito;

en donde el disolvente no acuoso comprende al menos uno de dimetilsulfona, sulfolano y dimetil éter de trietilenglicol (TEGDME).

- 5 12. Método según la reivindicación 11, que comprende además añadir al menos un fotoiniciador seleccionado de 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA), 2-hidroxi-2-metilpropifenona (HOMPP), fenil-2,4,6-trimetilbenzoilfosfinato de litio (LAP), e IRGACURE 2959 (1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona) en la etapa (1).
- 10 13. Batería completamente en estado sólido que comprende el electrolito polimérico sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y electrodos.

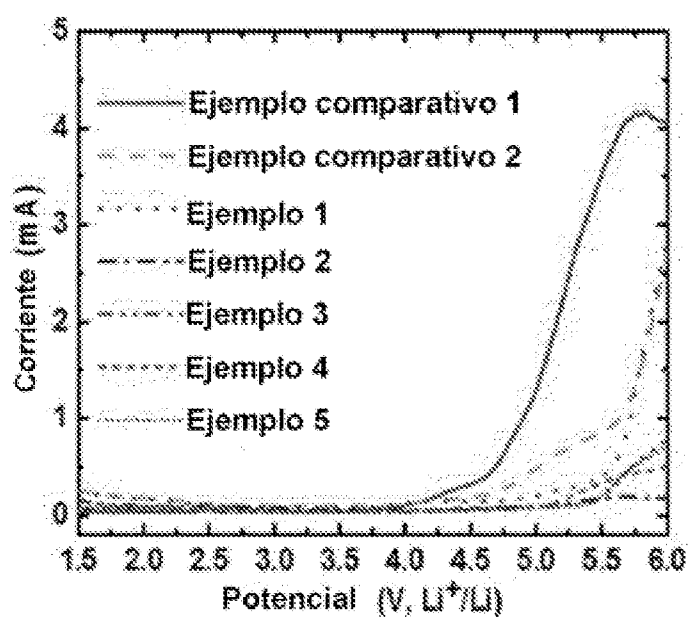


Gráfico para la estabilidad de la tensión

FIG. 1

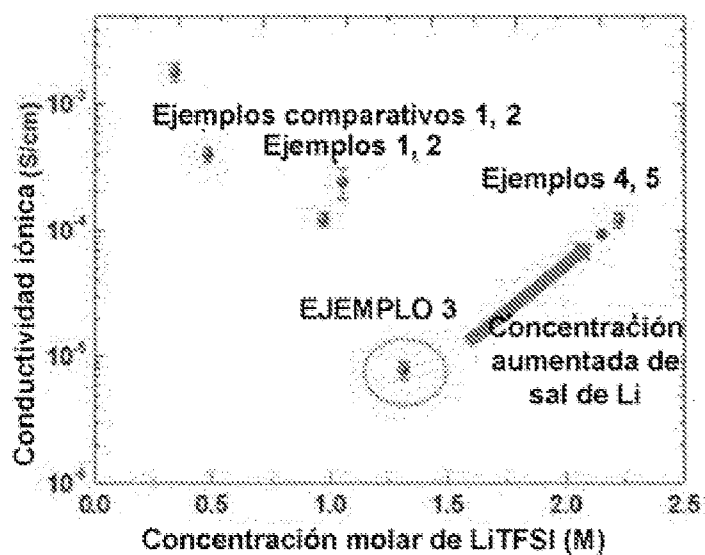


FIG. 2

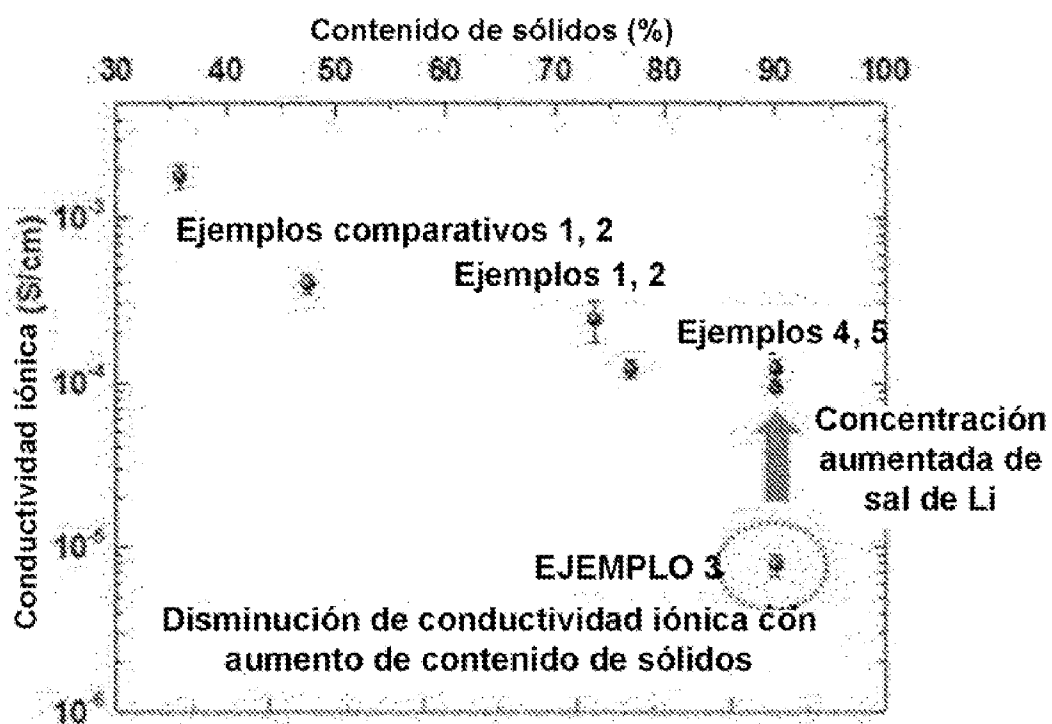


FIG. 3



FIG. 4

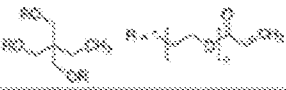
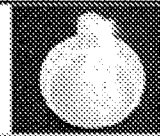
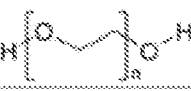
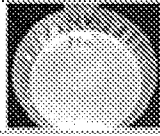
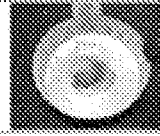
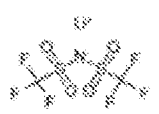
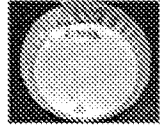
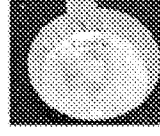
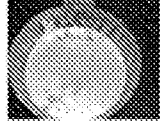
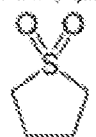
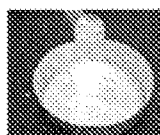
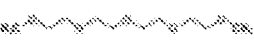
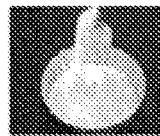
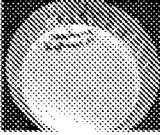
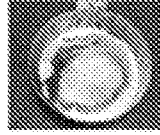
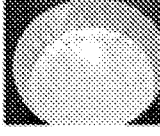
Componente	Antes de la combustión	Después de la combustión	Clasificación
ETPTA (película, sólido) 			X
PEO (película, sólido, 1.000 K) 			O
LTPSI (sólido, polvo) 			O
DMSO2 (sólido, polvo) 			X
Sulfolano (líquido) 			X
TECDME (dimetil éter de tetraetilenglicol, líquido) 			X
Tetrabromobisfenol A (Sólido, polvo) 			O
ETPTA (Oligómero, líquido) 			O

FIG. 5

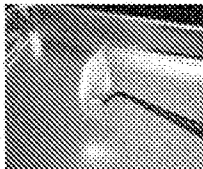
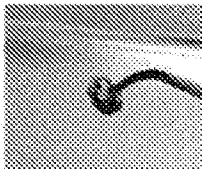
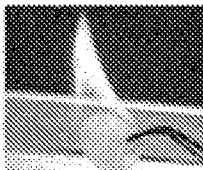
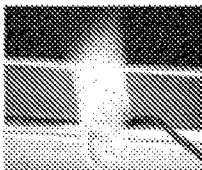
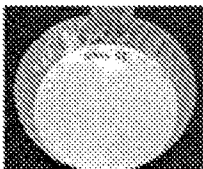
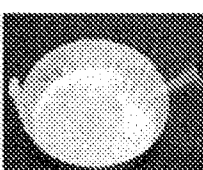
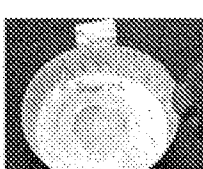
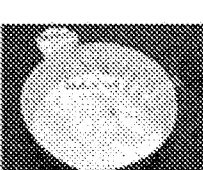
Componente	Antes de la combustión	Después de la combustión	Clasificación
DMSO (gel, contenidos del disolvente del 64,2 % en peso)			X
D2SL28 (gel, contenidos del disolvente del 52,5 % en peso)			X
D2SL56 (gel, contenidos del disolvente del 26,4 % en peso)			X
D2SL56 con FR (gel, LiTFSI 0,97 M, contenidos del disolvente del 23,1 % en peso)			0
D2TD66 con FR (gel, LiTFSI 2,12 M, contenidos del disolvente del 10,0 % en peso)			0
D2SL73 con FR (gel, LiTFSI 2,21 M, contenidos del disolvente del 9,9 % en peso)			0

FIG. 6

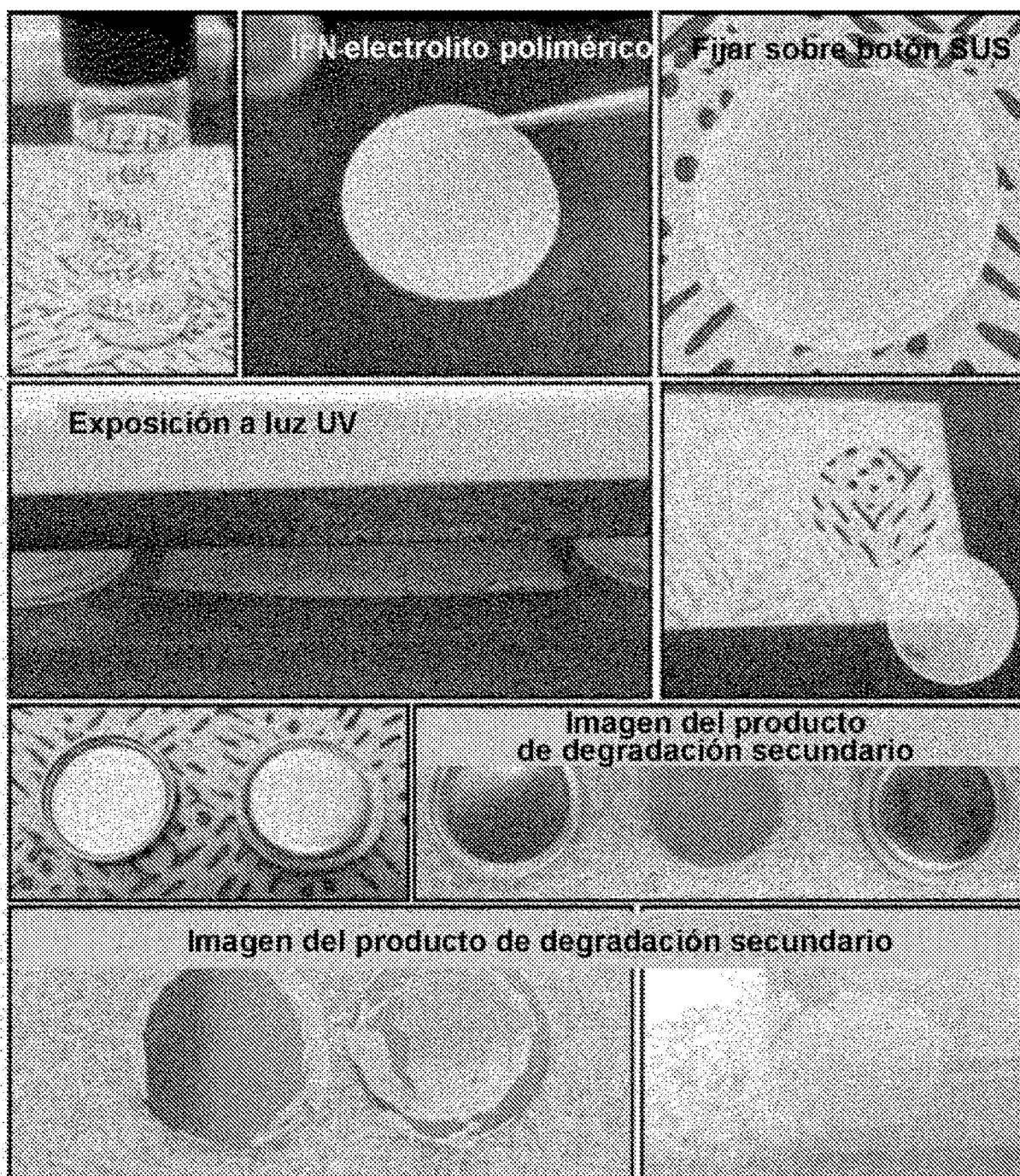


FIG. 7

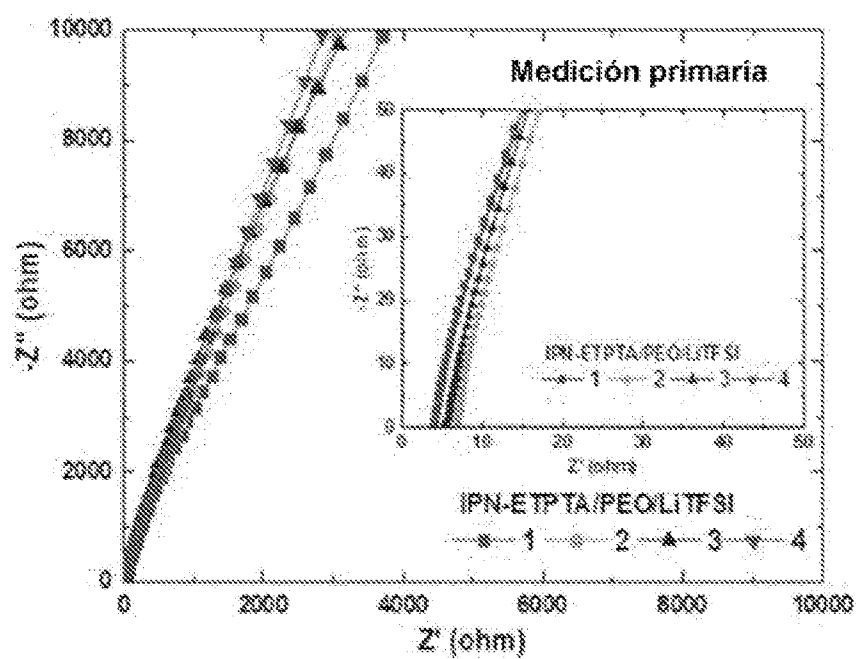


FIG. 8

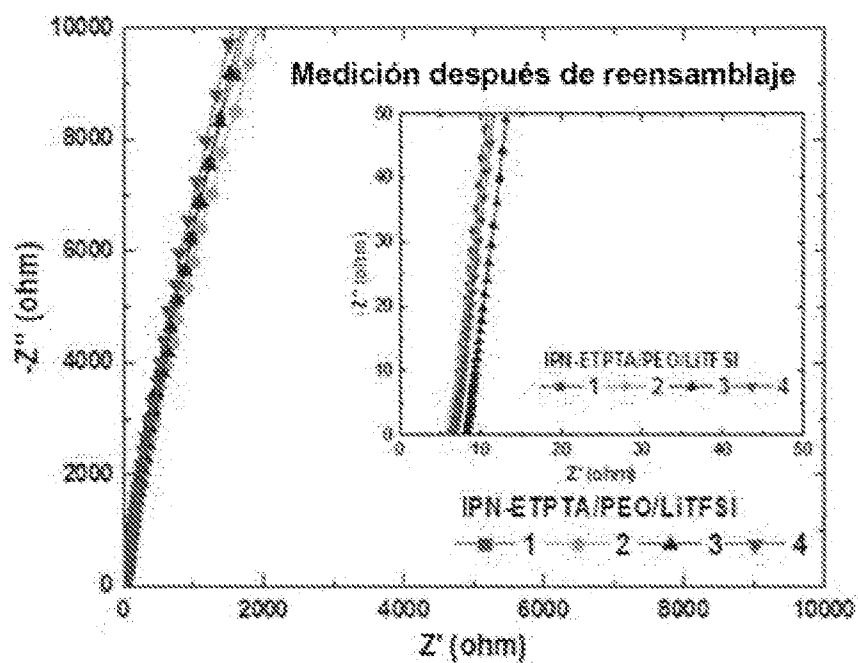


FIG. 9