

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 968 891**

51 Int. Cl.:

H01B 1/06 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2018 PCT/JP2018/040579**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.05.2019 WO19088197**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2018 E 18872697 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2023 EP 3706143**

54 Título: **Electrolito sólido, electrodo, elemento de almacenamiento de electricidad y procedimiento para la producción de electrolitos sólidos**

30 Prioridad:

02.11.2017 JP 2017212742

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2024

73 Titular/es:

**IMEC VZW (100.0%)
Kapeldreef 75
3001 Leuven, BE**

72 Inventor/es:

**VERECKEN PHILIPPE;
MEES MAARTEN;
GANDRUD KNUT BJARNE;
SAGARA AKIHIKO;
MURATA MITSUHIRO;
KANEKO YUKIHIRO;
TOMIYAMA MORIO y
SHIMADA MIKINARI**

74 Agente/Representante:

MENDIGUTÍA GÓMEZ, María Manuela

ES 2 968 891 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, electrodo, elemento de almacenamiento de electricidad y procedimiento para la producción de electrolitos sólidos

5

CAMPO TÉCNICO

La presente divulgación se refiere a un electrolito sólido, un electrodo, un dispositivo de almacenamiento de energía y un procedimiento para la producción de electrolitos sólidos.

10

TÉCNICA ANTECEDENTE

Recientemente se han estado desarrollando baterías secundarias de litio de estado sólido como baterías de próxima generación. Se ha deseado mejorar la conductividad iónica de los electrolitos sólidos utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía tales como baterías secundarias de litio de estado sólido.

15

La Literatura de Patente 1 divulga un procedimiento para la producción de electrolitos sólidos mediante un proceso sol-gel usando una mezcla líquida que contiene un líquido iónico, una sal de litio y un precursor de sílice.

20

LISTA DE CITAS

Literatura de Patentes

- Literatura de Patente 1: JP 2012-518248 A
- Literatura de Patente 2: WO 2015/089498 A1

25

Literatura no Relacionada con Patentes 1: JEAN LE BIDEAU ET AL: "Ionogels, ionic liquid based hybrid materials (*Ionogels, materiales híbridos basados en líquidos iónicos*)", CHEMICAL SOCIETY REVIEWS, vol. 40, no. 2, 12 de enero de 2011 (2011-01-12), páginas 907-925.

30

SUMARIO DE LA INVENCION

Problema Técnico

35

La presente divulgación proporciona un nuevo electrolito sólido con alta conductividad iónica.

Solución al Problema

40

La presente divulgación proporciona un electrolito sólido que incluye:

- sílice porosa que tiene una pluralidad de poros interconectados entre sí; y
- un revestimiento de electrolito en las superficies interiores de la pluralidad de poros, en el que el electrolito incluye bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio representada por EMI-TFSI y una sal de litio disuelta en EMI-TFSI, y
- una relación molar de EMI-TFSI a sílice es mayor que 1,5 y menor que 2,0.

45

Efectos Ventajosos de la Invención

50

La presente divulgación puede proporcionar un nuevo electrolito sólido con alta conductividad iónica.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1A muestra esquemáticamente un ejemplo de una estructura en sección transversal de un electrolito sólido de acuerdo con una primera realización.

55

La Figura 1B muestra esquemáticamente una sección transversal de un poro de sílice porosa.

La Figura 2 muestra esquemáticamente un ejemplo de una estructura de una primera capa electrolítica.

La Figura 3 muestra esquemáticamente otro ejemplo de la estructura de la primera capa electrolítica.

La Figura 4 muestra esquemáticamente otro ejemplo adicional de la estructura de la primera capa electrolítica.

60

La Figura 5 es un diagrama de flujo que muestra un ejemplo de un procedimiento para la producción del electrolito sólido de acuerdo con la primera realización.

La Figura 6 muestra esquemáticamente un ejemplo de una estructura en sección transversal de un electrodo de acuerdo con una segunda realización.

65

La Figura 7 es un diagrama de flujo que muestra un ejemplo de un procedimiento para la producción del electrodo de acuerdo con la segunda realización.

La Figura 8 es un diagrama de flujo que muestra otro ejemplo del procedimiento para la producción del electrodo de acuerdo con la segunda realización.

La Figura 9 es un diagrama de flujo que muestra otro ejemplo adicional del procedimiento para la producción del electrodo de acuerdo con la segunda realización.

5 La Figura 10 muestra esquemáticamente un ejemplo de una estructura en sección transversal de un dispositivo de almacenamiento de energía de acuerdo con una tercera realización.

La Figura 11 muestra esquemáticamente un ejemplo de una estructura en sección transversal de un dispositivo de almacenamiento de energía de acuerdo con una cuarta realización.

10 La Figura 12 muestra esquemáticamente un ejemplo de una estructura en sección transversal de un dispositivo de almacenamiento de energía de acuerdo con una quinta realización.

La Figura 13 es un gráfico que muestra la relación entre la relación molar de EMI-TFSI a TEOS y la conductividad iónica.

La Figura 14A muestra esquemáticamente un estado de la superficie interna de los poros de sílice porosa en el caso en que la relación molar de EMI-TFSI a TEOS sea demasiado pequeña.

15 La Figura 14B muestra esquemáticamente un estado de la superficie interna de los poros de sílice porosa en el caso en que la relación molar de EMI-TFSI a TEOS sea suficientemente grande.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES

20 *Sumario de un aspecto de acuerdo con la presente divulgación*

Un electrolito sólido de acuerdo con un primer aspecto de la presente divulgación incluye:

25 sílice porosa que tiene una pluralidad de poros interconectados entre sí; y
un revestimiento de electrolito en las superficies interiores de la pluralidad de poros, en el que el electrolito incluye bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio representada por EMI-TFSI y una sal de litio disuelta en EMI-TFSI, y una relación molar de EMI-TFSI a la sílice porosa es mayor que 1,5 y menor que 2,0.

30 De acuerdo con el primer aspecto, el electrolito sólido se puede mantener en forma de gel y se puede conseguir una alta conductividad iónica.

35 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente divulgación, por ejemplo, la sal de litio del electrolito sólido de acuerdo con el primer aspecto puede incluir bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio. Con el uso de Li-TFSI, se puede obtener un electrolito sólido que tiene excelentes características de ciclo, características de velocidad y características de baja temperatura.

40 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente divulgación, por ejemplo, el electrolito del electrolito sólido de acuerdo con el segundo aspecto puede incluir una primera capa electrolítica que tiene contacto con las superficies interiores de la pluralidad de poros, la primera capa electrolítica puede incluir una primera capa aniónica, una primera capa catiónica y una segunda capa aniónica, la primera capa aniónica puede incluir una pluralidad de primeros iones de bis(trifluorometanosulfonil)imida adsorbidos en las superficies interiores de la pluralidad de poros de la sílice porosa, la primera capa catiónica puede incluir una pluralidad de iones de 1-etil-3-metilimidazolio unidos iónicamente a la pluralidad de primeros iones de bis(trifluorometanosulfonil)imida respectivamente, y la segunda capa aniónica puede incluir una pluralidad de segundos iones de bis(trifluorometanosulfonil)imida unidos iónicamente a la pluralidad de iones de 1-etil-3-metilimidazolio respectivamente. Se infiere que, de acuerdo con el tercer aspecto, un ion de litio es capaz de moverse fácilmente sobre la primera capa electrolítica.

50 De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente divulgación, por ejemplo, en cualquiera de los electrolitos sólidos de acuerdo con los aspectos primero a tercero, la relación molar de EMI-TFSI a la sílice porosa puede ser 1,7 o más y 1,8 o menos. De acuerdo con el cuarto aspecto, se puede obtener de forma fiable un electrolito sólido con alta conductividad iónica.

55 De acuerdo con un quinto aspecto de la presente divulgación, por ejemplo, en el electrolito sólido de acuerdo con cualquiera de los aspectos primero a cuarto, la sílice porosa puede formar una capa única, y un límite exterior del electrolito sólido puede estar definido por la sílice porosa. Tal configuración permite una fácil manipulación del electrolito sólido y una fácil aplicación del electrolito sólido a, por ejemplo, un dispositivo de almacenamiento de energía.

60 Un electrodo de acuerdo con un sexto aspecto de la presente divulgación incluye:

el electrolito sólido de acuerdo con cualquiera de los aspectos primero a quinto; y un material activo de electrodo.

65

De acuerdo con el sexto aspecto, se puede obtener un electrodo que tiene excelentes características eléctricas.

En un séptimo aspecto de la presente divulgación, por ejemplo, el electrodo de acuerdo con el sexto aspecto puede incluir además al menos uno seleccionado entre un agente conductor y un aglutinante. El agente conductor contribuye a una reducción suficiente de la resistencia interna del electrodo. El aglutinante sirve para fijar entre sí partículas del material activo de electrodo. Cuando las partículas del material activo de electrodo se fijan entre sí, se reduce la aparición de un espacio libre debido a la expansión y contracción de las partículas del material activo de electrodo. Esto reduce una disminución en la capacidad descargada de una batería, incluido el electrodo.

De acuerdo con un octavo aspecto de la presente divulgación, por ejemplo, el electrodo de acuerdo con el sexto o séptimo aspecto puede incluir además un agente conductor, y una pluralidad de primeras partículas hechas del material activo de electrodo y una pluralidad de segundas partículas hechas del agente conductor puede fijarse en una matriz del electrolito sólido. De acuerdo con el octavo aspecto, el electrodo puede ejercer de manera confiable las excelentes características eléctricas atribuibles a la alta conductividad iónica del electrolito sólido que pueden exhibirse de manera confiable.

Un dispositivo de almacenamiento de energía de acuerdo con un noveno aspecto de la presente divulgación incluye:

- un electrodo positivo;
- un electrodo negativo; y
- el electrolito sólido de acuerdo con cualquiera de los aspectos primero a quinto.

De acuerdo con el noveno aspecto, se puede obtener un dispositivo de almacenamiento de energía que tenga excelentes características eléctricas.

Un dispositivo de almacenamiento de energía de acuerdo con un décimo aspecto de la presente divulgación incluye:

- un electrodo positivo; y
- un electrodo negativo, en el que al menos uno seleccionado entre el electrodo positivo y el electrodo negativo es el electrodo de acuerdo con cualquiera de los aspectos sexto a octavo.

De acuerdo con el décimo aspecto, se puede obtener un dispositivo de almacenamiento de energía que tenga excelentes características eléctricas.

Un procedimiento para la producción de electrolitos sólidos de acuerdo con un undécimo aspecto de la presente divulgación incluye:

- mezclar un alcóxido de silicio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, una sal de litio, agua y un disolvente orgánico para preparar una mezcla líquida;
- provocar la gelificación de la mezcla líquida para formar una mezcla de gel; y
- secar la mezcla de gel para formar un electrolito sólido.

De acuerdo con el undécimo aspecto, el electrolito sólido de la presente divulgación se puede producir de manera eficiente.

De acuerdo con un duodécimo aspecto de la presente divulgación, por ejemplo, en el procedimiento para la producción de electrolitos sólidos de acuerdo con el undécimo aspecto, el alcóxido de silicio puede incluir al menos uno seleccionado entre ortosilicato de tetraetilo y un ortosilicato de tetraetilo sustituido. Dado que es poco probable que el ortosilicato de tetraetilo sea volátil en la preparación de la mezcla líquida, el uso de ortosilicato de tetraetilo como materia prima permite controlar con precisión la cantidad de sílice obtenida al final.

A continuación, se describirá una realización de la presente invención con referencia a los dibujos. La presente invención no se limita a la siguiente realización.

Primera realización

La Figura 1A muestra esquemáticamente un ejemplo de una estructura en sección transversal de un electrolito sólido 10 de acuerdo con una primera realización. El electrolito sólido 10 incluye sílice porosa 11 y un electrolito 13. La sílice porosa 11 tiene una pluralidad de poros 12 interconectados entre sí. La pluralidad de poros 12 son los llamados poros continuos. Por cierto, la pluralidad de poros 12 puede incluir un poro aislado. El electrolito 13 reviste las superficies interiores de estos poros 12. El electrolito 13 puede llenar al menos parcialmente el interior

de la pluralidad de poros 12, o puede llenar completamente el interior de la pluralidad de poros 12.

El término "sólido", tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, se refiere a estar en estado sólido como un sistema completo a temperatura ambiente. No se excluye la inclusión parcial del líquido. Los geles, por ejemplo, son "sólidos".

La sílice porosa 11 es, por ejemplo, sílice mesoporosa. La sílice porosa 11 puede tener una porosidad en el intervalo del 25% al 90%. El diámetro de cada poro 12 de la sílice porosa 11 está, por ejemplo, en el intervalo de 2 nm a 50 nm. Los diámetros de los poros 12 se pueden medir, por ejemplo, mediante el siguiente procedimiento. El electrolito sólido 10 se sumerge en un disolvente orgánico para disolver el electrolito 13 en el disolvente orgánico. A continuación, se elimina el electrolito 13 mediante secado supercrítico, seguido de una medición del área superficial específica de la sílice porosa 11 mediante el procedimiento BET. A partir del resultado de la medición se puede calcular la porosidad y los diámetros respectivos de los poros 12 (distribución de microporos). Alternativamente, la porosidad y los diámetros de los poros 12 se pueden determinar preparando una pieza delgada del electrolito sólido 10 mediante haz de iones enfocado (FIB) y observando la pieza delgada del electrolito sólido 10 con un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

En la presente realización, la sílice porosa 11 forma una única capa. La capa de sílice porosa 11 puede ser autoportante. El límite exterior del electrolito sólido 10 está definido por la sílice porosa 11. Tal configuración permite una fácil manipulación del electrolito sólido 10 y una fácil aplicación del electrolito sólido 10, por ejemplo, a un dispositivo de almacenamiento de energía.

La Figura 1B muestra esquemáticamente un ejemplo de una sección transversal de uno de los poros 12 de la sílice porosa 11. Como se muestra en la Figura 1B, el electrolito 13 forma una primera capa electrolítica 130 como una película continua sobre las superficies interiores de la pluralidad de poros 12. En la primera capa electrolítica 130, los iones del electrolito 13 están orientados regularmente. Las primeras capas electrolíticas 130 proporcionadas respectivamente en las superficies interiores de la pluralidad de poros 12 están interconectadas entre sí para formar una red tridimensional. Como se indica mediante una línea punteada L en la Figura 1A, se forma una trayectoria de conducción a través de la cual se mueve un ion litio cerca de la interfaz entre la sílice porosa 11 y el electrolito 13, específicamente, en la superficie interna de la primera capa electrolítica 130 proporcionada a lo largo de la pluralidad de poros 12.

Como se muestra en la Figura 1B, el electrolito 13 puede incluir una segunda capa electrolítica 140. La segunda capa electrolítica 140 tiene contacto con la superficie interna de la primera capa electrolítica 130. La segunda capa electrolítica 140 está ubicada en la porción central del poro 12. La primera capa electrolítica 130 rodea la segunda capa electrolítica 140. La segunda capa electrolítica 140 es una capa en la que los iones derivados de un líquido iónico y una sal de litio están orientados irregularmente.

El electrolito 13 incluye un líquido iónico y una sal de litio. El líquido iónico contiene bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio representada por EMI-TFSI. La sal de litio se disuelve en EMI-TFSI.

Los ejemplos de sal de litio incluyen perclorato de litio (LiClO_4), borofluoruro de litio (LiBF_4), hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), bis(fluorosulfonil)imida de litio (Li-FSI), bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (Li-TFSI) y bis(pentafluoroetanosulfonil)imida de litio (Li-BETI). Se puede usar una sal de litio o dos o más sales de litio seleccionadas entre estas sales de litio. La sal de litio es, por ejemplo, bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (Li-TFSI). Con el uso de Li-TFSI, se puede obtener un electrolito sólido que tiene excelentes características de velocidad.

La relación molar de EMI-TFSI a la sílice porosa 11 es, por ejemplo, mayor que 1,5 y menor que 2,0. Esto hace posible mantener el electrolito sólido 10 en forma de gel y conseguir una alta conductividad iónica. Si la relación molar de EMI-TFSI a la sílice porosa 11 es 1,5 o menos o 2,0 o más, es difícil lograr una alta conductividad iónica (por ejemplo, 2,8 mS/cm o más). Si la relación molar de EMI-TFSI a la sílice porosa 11 es demasiado grande, es difícil obtener el electrolito sólido 10 en forma de gel.

La relación molar de EMI-TFSI a la sílice porosa 11 se puede determinar, por ejemplo, mediante análisis de elementos del electrolito sólido 10. Específicamente, la relación molar de EMI-TFSI a la sílice porosa 11 se puede calcular a partir de la relación entre Si incluido en la sílice porosa 11 y un elemento (por ejemplo, N, S o F) incluido en EMI-TFSI. Ejemplos de análisis de elementos incluyen análisis de rayos X de dispersión de energía (EDX), análisis de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS), análisis de espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS), análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y análisis de espectroscopia de electrones Auger (AES).

La Figura 2 muestra esquemáticamente un ejemplo de una estructura de la primera capa electrolítica 130 en las proximidades de la superficie interna del poro 12 de la sílice porosa 11. Un ion bis(trifluorometanosulfonil)imida

se puede describir en la presente memoria descriptiva como "ion TFSI⁻". Un ion 1-etil-3-metilimidazolio se puede describir como "ion EMI⁺".

5 En el ejemplo mostrado en la Figura 2, la primera capa electrolítica 130 incluye una primera capa aniónica 131a, una primera capa catiónica 131b y una segunda capa aniónica 132a. La primera capa aniónica 131a, la primera capa catiónica 131b y la segunda capa aniónica 132a están dispuestas en la superficie interior del poro 12 en este orden. Hay un ion litio 132L sobre la primera capa electrolítica 130. La primera capa aniónica 131a está compuesta, por ejemplo, de una pluralidad de iones TFSI⁻. Estos iones TFSI⁻ se adsorben en la sílice porosa 11. La primera capa catiónica 131b está compuesta, por ejemplo, de una pluralidad de iones EMI⁺. Estos iones EMI⁺ están unidos a la pluralidad de iones TFSI⁻ de la primera capa aniónica 131a, respectivamente. La segunda capa aniónica 132a está compuesta, por ejemplo, de aniones (por ejemplo, iones TFSI⁻) derivados de la sal de litio. Estos aniones están unidos a la pluralidad de iones EMI⁺ de la primera capa catiónica 131b, respectivamente. Los aniones de la primera capa aniónica 131a y la primera capa catiónica 131b pueden ser aniones derivados del líquido iónico o pueden ser aniones derivados de la sal de litio. La forma del enlace anión-catión es, específicamente, enlace iónico.

Se infiere que en el electrolito sólido 10, el ion litio 132L puede moverse fácilmente sobre la primera capa electrolítica 130 (sobre la segunda capa aniónica 132a) mediante el siguiente mecanismo.

20 El ion TFSI⁻ tiene un enlace π atribuido a un enlace S=O. Una nube de electrones n del ion TFSI⁻ tiene una gran no localidad. El ion EMI⁺ tiene un enlace π conjugado atribuido a un anillo de cinco miembros. Una nube de electrones π del ion EMI⁺ tiene una gran no localidad.

25 En primer lugar, el oxígeno del ion TFSI⁻ está unido por enlace de hidrógeno al hidrógeno de un grupo silanol de la sílice porosa 11 para formar la primera capa aniónica 131a. En este momento, la nube de electrones π del ion TFSI⁻ es atraída hacia la sílice porosa 11 de acuerdo con el potencial superficial de la sílice porosa 11. Esto genera cargas de polarización en el ion TFSI⁻. Específicamente, en el ion TFSI⁻, se genera una carga de polarización negativa en el lado más cercano a la sílice porosa 11 y se genera una carga de polarización positiva en el lado alejado de la sílice porosa 11.

30 Como se muestra en la Figura 2, el estado en el que el ion TFSI⁻ está adsorbido y dispuesto sobre una superficie de la sílice porosa 11 se define como un primer estado. El estado en el que el ion TFSI⁻ y el ion EMI⁺ están alternativamente adsorbidos y dispuestos sobre una superficie de la sílice porosa 11 se define como un segundo estado. De acuerdo con los cálculos, el primer estado es más estable que el segundo estado. Por lo tanto, el ion TFSI⁻ se adsorbe preferentemente y se dispone sobre una superficie de la sílice porosa 11.

35 A continuación, el ion EMI⁺ se une a la primera capa aniónica 131a para formar una primera capa catiónica 131b. En este momento, la nube de electrones n conjugados del ion EMI⁺ es atraída hacia la primera capa aniónica 131a por la carga de polarización positiva en la superficie de la primera capa aniónica 131a. Esto genera cargas de polarización en el ion EMI⁺. Específicamente, en el ion EMI⁺, se genera una carga de polarización negativa en el lado más cercano a la primera capa aniónica 131a y se genera una carga de polarización positiva en el lado alejado de la primera capa aniónica 131a.

45 A continuación, el ion TFSI⁻ se une a la primera capa catiónica 131b para formar una segunda capa aniónica 132a. En este momento, la nube de electrones π del ion TFSI⁻ es atraída hacia la primera capa catiónica 131b por la carga de polarización positiva en la superficie de la primera capa catiónica 131b. Esto genera cargas de polarización en el ion TFSI⁻. Específicamente, en el ion TFSI⁻, se genera una carga de polarización negativa en el lado más cercano a la primera capa catiónica 131b y se genera una carga de polarización positiva en el lado alejado de la primera capa catiónica 131b.

50 La carga de polarización positiva en la superficie de la segunda capa aniónica 132a puede debilitar la interacción de Coulomb entre el ion TFSI⁻ de la segunda capa aniónica 132a y el ion litio 132L. Se infiere que esto facilita que el ion litio 132L se mueva sobre la segunda capa aniónica 132a.

55 La estructura del electrolito 13 se puede estimar de la siguiente manera. Un modo de vibración molecular se examina mediante análisis espectroscópico infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) o análisis de Raman. Esto permite estimar que el ion del electrolito está unido a la sílice. Además, la observación mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de ningún pico o de un pico pequeño en un cambio de una fase líquida a una fase sólida confirma la presencia de la primera capa electrolítica 130 que ya está en la fase sólida.

60 La Figura 3 muestra esquemáticamente otro ejemplo de la estructura de la primera capa electrolítica. Como se muestra en la Figura 3, los iones que constituyen respectivamente capas de una primera capa electrolítica 130a no están unidos en correspondencia uno a uno. Los iones que constituyen respectivamente las capas de la primera capa electrolítica 130a pueden unirse entre sí dependiendo de la relación molar entre EMI-TFSI y la sal de litio.

La Figura 4 muestra esquemáticamente otro ejemplo adicional de la estructura de la primera capa electrolítica. Como se muestra en la Figura 4, una primera capa electrolítica 130b incluye la estructura descrita con referencia a la Figura 2 y además incluye una segunda capa catiónica 132b y una tercera capa aniónica 133a. La segunda capa catiónica 132b y la tercera capa aniónica 133a están dispuestas en este orden sobre la segunda capa aniónica 132a. Está el ion litio 132L sobre la tercera capa aniónica 133a.

Como puede entenderse a partir de la Figura 2 y la Figura 4, el número de capas incluidas en la primera capa electrolítica no está particularmente limitado. Cuando la primera capa electrolítica incluye una pluralidad de capas aniónicas, al menos una de estas capas aniónicas incluye el ion TFSI⁻. Cuando la primera capa electrolítica incluye una pluralidad de capas catiónicas, al menos una de estas capas catiónicas incluye el ion EMI⁺.

A continuación, se describirá un ejemplo de un procedimiento para la producción del electrolito sólido 10 con referencia a la Figura 5.

El procedimiento de producción mostrado en la Figura 5 incluye una etapa S1 de preparar una mezcla líquida, una etapa S2 de formar una mezcla de gel a partir de la mezcla líquida y una etapa S3 de secar la mezcla de gel. El electrolito sólido 10 descrito con referencia a la Figura 1A se puede producir eficientemente mediante un proceso sol-gel.

En la etapa S1 se mezcla un alcóxido de silicio, EMI-TFSI, una sal de litio, agua y un disolvente orgánico. Por ejemplo, el alcóxido de silicio, EMI-TFSI, la sal de litio, el agua y el disolvente orgánico se colocan en un recipiente y se mezclan.

Ejemplos de alcóxido de silicio incluyen ortosilicato de tetraetilo (TEOS), ortosilicato de tetrametilo (TMOS) y productos de sustitución de los mismos. Se puede utilizar un alcóxido de silicio o dos o más alcóxidos de silicio seleccionados entre estos alcóxidos de silicio. El punto de ebullición de TEOS es mayor que el punto de ebullición de TMOS. Dado que es poco probable que TEOS sea volátil en la preparación de la mezcla líquida, el uso de TEOS como materia prima permite controlar con precisión la cantidad de sílice obtenida al final.

Ejemplos de sal de litio incluyen los diversos materiales descritos anteriormente.

Se necesita agua para hidrolizar el alcóxido de silicio y es, por ejemplo, agua desionizada.

El disolvente orgánico es necesario para permitir que el alcóxido de silicio, EMI-TFSI, la sal de litio y el agua se mezclen uniformemente y es, por ejemplo, un alcohol. Ejemplos de alcohol incluyen metanol, etanol, isopropanol y 1-metoxi-2-propanol (PGME). Se puede utilizar un alcohol o dos o más alcoholes seleccionados de estos alcoholes.

El volumen del disolvente orgánico puede ser, por ejemplo, 1/2 o más y 3 veces o menos la suma de los volúmenes del alcóxido de silicio, EMI-TFSI, la sal de litio y agua. Esto hace posible mezclar apropiadamente los materiales hidrófilos e hidrófobos. Un aumento en la frecuencia de colisión entre los monómeros de siloxano obtenidos del alcóxido de silicio puede acelerar la gelificación.

La mezcla líquida puede contener otro material.

En la etapa S2, se forma una mezcla de gel mediante gelificación de la mezcla líquida. Por ejemplo, el recipiente de la mezcla líquida se sella y se almacena a temperatura ambiente (25 °C, temperatura ambiente) durante aproximadamente 4 a 23 días, durante los cuales la mezcla líquida se convierte en una mezcla de gel húmeda. El tiempo requerido para la gelificación se puede controlar mediante la cantidad de agua añadida, la cantidad de disolvente orgánico añadido y la temperatura de almacenamiento.

Específicamente, ocurren las siguientes reacciones. Primero, TEOS se hidroliza para formar silanol. A continuación, dos moléculas de silanol se someten a una policondensación por deshidratación para formar un monómero de siloxano. Luego, una pluralidad de moléculas de siloxano se someten a una policondensación por deshidratación para formar un polímero de siloxano. De esta manera, el polímero de siloxano forma una red tridimensional para provocar la gelificación de la mezcla líquida.

Cuando la proporción de EMI-TFSI en la mezcla líquida es demasiado alta, la formación de la red de siloxano es difícil y es poco probable que la mezcla líquida gelifique. Los presentes inventores han descubierto que incluso cuando la proporción de EMI-TFSI es alta, la gelificación se logra aumentando el agua en la mezcla líquida hasta una cantidad mayor que la cantidad de agua en un procedimiento convencional.

En la etapa S3, se seca la mezcla de gel. De este modo se puede obtener el electrolito sólido 10. La mezcla de gel se seca, por ejemplo, usando un secador por vacío durante 48 a 72 horas en condiciones de una presión de 0,1 a 200 Pa y una temperatura de 15 a 150 °C (temperatura ambiente). Se puede llevar a cabo un proceso de

secado previo antes de la etapa de secado al vacío para reducir la aparición de gránulos y la generación de burbujas de aire durante el secado al vacío. En el proceso de secado previo, la mezcla de gel se calienta, por ejemplo, usando una placa caliente proporcionada en un sistema de escape local durante 24 a 96 horas en condiciones de presión atmosférica y una temperatura de 15 a 90 °C (temperatura superficial de la placa caliente). La mayor parte del agua y el disolvente orgánico contenidos en la mezcla de gel se pueden evaporar mediante el proceso de secado previo.

Segunda realización

La Figura 6 muestra esquemáticamente un ejemplo de una estructura en sección transversal de un electrodo 20 de acuerdo con una segunda realización. En la Figura 6, el electrodo 20 está dispuesto sobre un colector de corriente 21. El electrodo 20 incluye un material activo de electrodo, un agente conductor y un electrolito sólido. Específicamente, el electrodo 20 incluye partículas de material activo 22, partículas de agente conductor 23 y un electrolito sólido 24. Las partículas de material activo 22 están incrustadas en una matriz del electrolito sólido 24 a fijar. Las partículas de agente conductor 23 también están incrustadas en la matriz del electrolito sólido 24 a fijar. Las formas de las partículas 22 y 23 no están particularmente limitadas.

El colector de corriente 21 está hecho de un material conductor. Ejemplos de material conductor incluyen metales, óxidos conductores, nitruros conductores, carburos conductores, boruros conductores y resinas conductoras.

El electrolito sólido 10 descrito en la primera realización se puede usar como electrolito sólido 24. Dado que el electrolito sólido 10 de la presente divulgación tiene una alta conductividad iónica, el electrodo 20 que tiene excelentes características eléctricas se puede obtener mediante el uso del electrolito sólido 10.

De acuerdo con la presente realización, las partículas de material activo 22 (primeras partículas) y las partículas de agente conductor 23 (segundas partículas) están fijadas en la matriz del electrolito sólido 24. Con tal configuración, el electrodo 20 puede ejercer de manera confiable las excelentes características eléctricas atribuible a la alta conductividad iónica del electrolito sólido 24.

Cuando el material activo de electrodo usado en el electrodo 20 es un material activo del electrodo positivo, los ejemplos del material activo de electrodo positivo incluyen un óxido de metal de transición que contiene litio, óxido de vanadio, óxido de cromo y sulfuro de metal de transición que contiene litio. Ejemplos de óxido de metal de transición que contiene litio incluyen LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiCoMnO_2 , LiNiCoO_2 , LiCoMnO_2 , LiNiMnO_2 , LiNiCoMnO_4 , LiMnNiO_4 , LiMnCoO_4 , LiNiCoAlO_2 , LiNiPO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LiNiBO_3 , LiCoBO_3 , LiMnBO_3 , and LiFeBO_3 . Ejemplos de sulfuro de metal de transición que contiene litio incluyen LiTiS_2 , Li_2TiS_3 y Li_3NbS_4 . Se puede usar un material activo de electrodo positivo o dos o más materiales activos de electrodo positivo seleccionados de estos materiales activos de electrodo positivo.

Cuando el material activo de electrodo usado en el electrodo 20 es un material activo de electrodo negativo, los ejemplos del material activo de electrodo negativo incluyen un metal, semimetal, óxido, nitruro y carbono. Ejemplos de metales y semimetales incluyen litio, silicio, silicio amorfo, aluminio, plata, estaño, antimonio y sus aleaciones. Los ejemplos del óxido incluyen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$, TiO_2 , Nb_2O_5 , SnO_2 , Ta_2O_5 , WO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CoO , MoO_2 , SiO , SnBPoe y sus mezclas. Ejemplos de nitruro incluyen LiCoN , Li_3FeN_2 , Li_7MnN_4 y sus mezclas. Ejemplos de carbono incluyen grafito, grafeno, carbono duro, nanotubos de carbono y sus mezclas. Se puede usar un material activo de electrodo negativo o dos o más materiales activos de electrodo negativo seleccionados de estos materiales activos de electrodo negativo.

El agente conductor es, por ejemplo, un carbono conductor. Ejemplos de carbono conductor incluyen negro de carbono, carbono fibroso, grafito, negro de ketjen y negro de acetileno. Se puede usar un agente conductor o dos o más agentes conductores seleccionados de estos agentes conductores. El agente conductor contribuye a una reducción suficiente de la resistencia interna del electrodo 20.

El electrodo 20 puede incluir además un aglutinante. Ejemplos de aglutinantes incluyen carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR). Se pueden usar un aglutinante o dos o más aglutinantes seleccionados de estos aglutinantes. El aglutinante es eficaz para mantener la forma del electrodo 20.

A continuación, se describirá un ejemplo de un procedimiento para la producción del electrodo 20 con referencia a la Figura 7.

En una etapa S11, se prepara una mezcla líquida que contiene las partículas de material activo. La etapa S11 puede incluir una subetapa S111 y una subetapa S112. En la subetapa S111, se prepara un líquido precursor mezclando, por ejemplo, EMI-TFSI, la sal de litio, agua, el disolvente orgánico y partículas de material activo. En la subetapa S112, se mezcla alcóxido de silicio en el líquido precursor. De este modo se puede obtener una

mezcla líquida que contiene las partículas de material activo. En la subetapa S112, por ejemplo, se vierte alcóxido de silicio en un recipiente del líquido precursor. La etapa S11 es la misma etapa que la etapa S1 de la primera realización, excepto que las partículas de material activo se añaden a la mezcla líquida.

5 En una etapa S12 se forman las partículas de material activo revestidas con un electrolito sólido. En la etapa S12, por ejemplo, se llevan a cabo las mismas operaciones que las de la etapa S2 y la etapa S3 de la primera realización. Dado que la mezcla líquida contiene las partículas de material activo, la gelificación de la mezcla líquida forma una mezcla de gel que reviste al menos una parte de la superficie de cada partícula de material activo. Las partículas de material activo revestidas con la mezcla de gel se secan para obtener las partículas de material activo revestidas con el electrolito sólido.

10 En una etapa S13, se prepara una suspensión que contiene las partículas de material activo revestidas. Las partículas de material activo revestidas y las partículas de agente conductor se añaden a una solución electrolítica o un disolvente, que luego se mezclan. De este modo se puede obtener la suspensión para producir el electrodo. Si es necesario, se puede añadir un aglutinante a la suspensión. El agente conductor se puede añadir a la mezcla líquida previamente en la etapa S11. Ejemplos de solución electrolítica utilizada para la formación de la suspensión incluyen una solución electrolítica que contiene una sal de litio y un éster de carbonato. Los ejemplos del éster de carbonato incluyen carbonatos de cadena, carbonatos cíclicos y sus mezclas. La solución electrolítica se puede obtener, por ejemplo, disolviendo LiPF_6 a una concentración de 1 mol/litro en un disolvente mixto que contiene carbonato de etileno y carbonato de dietilo en una relación en volumen de 1:1. Ejemplos del disolvente usado para la preparación de la suspensión incluyen agua y un disolvente orgánico. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen N-metilpirrolidona (NMP).

15 En una etapa S14, la suspensión se aplica a un colector de corriente para formar una película de revestimiento. El procedimiento para aplicar la suspensión no está particularmente limitado. La suspensión se aplica al colector de corriente, por ejemplo, mediante revestimiento por cuchilla.

20 En una etapa S15 se seca la película de revestimiento formada sobre el colector de corriente. La película de revestimiento seca se puede extender aplicando presión para obtener que el electrodo 20 tenga una cierta tasa de llenado de volumen. De este modo se puede obtener el electrodo 20. La película de revestimiento se seca, por ejemplo, usando un secador por vacío durante 4 a 12 horas en condiciones de una presión de 0,1 a 200 Pa y una temperatura de 80 a 150 °C (temperatura ambiente).

25 A continuación, se describirá otro ejemplo del procedimiento para la producción del electrodo 20 con referencia a la Figura 8.

En una etapa S21, se prepara una mezcla líquida. La etapa S21 es la misma etapa que, por ejemplo, la etapa S1 de la primera realización.

30 En una etapa S22, se forma una capa de electrodo sobre un colector de corriente. La capa de electrodo se puede obtener aplicando una suspensión que contiene las partículas de material activo y las partículas de agente conductor al colector de corriente y secando la película de revestimiento resultante. La suspensión se puede preparar añadiendo una solución electrolítica o un disolvente orgánico a las partículas de material activo y a las partículas de agente conductor y mezclando la mezcla resultante. En la etapa S22, se pueden llevar a cabo las mismas operaciones que las de la etapa S14 y la etapa S15 descritas con referencia a la Figura 7.

La etapa S21 es independiente de la etapa S22. El orden de la etapa S21 y de la etapa S22 no está particularmente limitado.

35 En una etapa S23, la mezcla líquida se impregna en la capa de electrodo. Para impregnar la mezcla líquida en la capa de electrodo, la mezcla líquida se puede dejar caer sobre la capa de electrodo o la capa de electrodo se puede sumergir en la mezcla líquida. La mezcla líquida puede sufrir una gelificación parcial antes de la impregnación de la capa de electrodo. Por ejemplo, cuando la mezcla líquida preparada se almacena a temperatura ambiente durante varios días, la mezcla líquida sufre una ligera gelificación. Una mezcla líquida de este tipo puede impregnarse en la capa de electrodo.

40 En una etapa S24 se forman las partículas de material activo revestidas con un electrolito sólido. La mezcla líquida impregnada en la capa de electrodo sufre gelificación y la mezcla de gel resultante se seca. En la etapa S24, se llevan a cabo las mismas operaciones que las de la etapa S2 y la etapa S3 de la primera realización. De este modo se puede obtener el electrodo 20.

A continuación, se describirá aún otro ejemplo del procedimiento para la producción del electrodo 20 con referencia a la Figura 9.

45 En una etapa S31, se prepara una suspensión que contiene las partículas de material activo. La etapa S31

puede incluir una subetapa S311 y una subetapa S312. En la subetapa S311, por ejemplo, EMI-TFSI, se mezclan la sal de litio, el agua, el disolvente orgánico, las partículas de material activo, las partículas de aditivo conductor y el aglutinante para preparar un líquido precursor. En la subetapa S312, el alcóxido de silicio se mezcla en el líquido precursor. De este modo se puede obtener la suspensión para producir el electrodo. En la subetapa S312, el alcóxido de silicio se deja caer, por ejemplo, en un recipiente del líquido precursor.

En una etapa S32, la suspensión se aplica a un colector de corriente para formar una película de revestimiento. El procedimiento de aplicación de la suspensión no está particularmente limitado. La suspensión se aplica al colector de corriente, por ejemplo, mediante revestimiento por cuchilla.

En una etapa S33, se seca la película de revestimiento formada sobre el colector de corriente. La reacción de hidrólisis y la reacción de policondensación por deshidratación descritas anteriormente progresan mediante el secado de la película de revestimiento, lo que da como resultado la formación de una matriz que es un electrolito sólido alrededor de las partículas de material activo y las partículas de aditivo conductor. La película de revestimiento puede almacenarse a temperatura ambiente durante un cierto período de tiempo (por ejemplo, de 4 a 23 días) y posteriormente secarse en determinadas condiciones. La película de revestimiento se seca, por ejemplo, usando un secador por vacío durante 48 a 72 horas en condiciones de una presión de 0,1 a 200 Pa y una temperatura de 15 a 150 °C (temperatura ambiente). La película de revestimiento seca se puede extender aplicando presión para obtener que el electrodo 20 tenga una cierta tasa de llenado de volumen. De este modo se puede obtener el electrodo 20.

Tercera realización

La Figura 10 muestra esquemáticamente un ejemplo de una estructura en sección transversal de un dispositivo de almacenamiento de energía 30 de acuerdo con una tercera realización. En la Figura 10, el dispositivo de almacenamiento de energía 30 incluye un colector de corriente 31, un electrodo positivo 32, un electrolito sólido 33, un electrodo negativo 34 y un colector de corriente 35. El colector de corriente 21 descrito en la segunda realización se puede usar como los colectores de corriente 31 y 35. El electrodo positivo 32 incluye, por ejemplo, el material activo de electrodo positivo descrito en la segunda realización. El electrodo negativo 34 incluye, por ejemplo, el material activo de electrodo negativo descrito en la segunda realización.

El electrolito sólido 33 está dispuesto entre el electrodo positivo 32 y el electrodo negativo 34. El electrolito sólido 10 descrito en la primera realización se puede utilizar como electrolito sólido 33. Dado que el electrolito sólido 10 de la presente divulgación tiene una alta conductividad iónica, la potencia se puede obtener un dispositivo de almacenamiento 30 que tiene excelentes características eléctricas con el uso del electrolito sólido 10.

Cuarta realización

La Figura 11 muestra un ejemplo de una estructura en sección transversal de un dispositivo de almacenamiento de energía 40 de acuerdo con una cuarta realización. En la Figura 11, el dispositivo de almacenamiento de energía 40 incluye un colector de corriente 41, un electrodo positivo 42, un electrolito sólido 43, un electrodo negativo 44 y un colector de corriente 45. El colector de corriente 21 descrito en la segunda realización se puede utilizar como los colectores de corriente 41 y 45. El electrodo 20 descrito en la segunda realización se puede utilizar como electrodo positivo 42. El electrodo negativo 44 incluye, por ejemplo, el material activo de electrodo negativo descrito en la segunda realización.

El electrolito sólido 43 está dispuesto entre el electrodo positivo 42 y el electrodo negativo 44. El electrolito sólido 10 descrito en la primera realización se puede utilizar como electrolito sólido 43. Alternativamente, el electrolito sólido 43 puede ser un electrolito sólido diferente. Ejemplos de diferentes electrolitos sólidos incluyen un electrolito sólido inorgánico y un electrolito polimérico. Ejemplos de electrolito sólido inorgánico incluyen un óxido inorgánico y un sulfuro inorgánico. Ejemplos de óxido inorgánico incluyen LiPON, LiAlTi(PO₄)₃, LiAlGeTi(PO₄)₃, LiLaTiO, LiLaZrO, Li₃PO₄, Li₂SiO₂, Li₃SiO₄, Li₃VO₄, Li₄SiO₄-Zn₂SiO₄, Li₄GeO₄-Li₂GeZnO₄, Li₂GeZnO₄-Zn₂GeO₄ y Li₄GeO₄-Li₃VO₄. Ejemplos de sulfuro inorgánico incluyen Li₂S-P₂S₅, Li₂S-P₂S₅-LiI, Li₂S-P₂S₅-Li₂O-LiI, Li₂S-SiS₂, Li₂S-SiS₂-LiI, Li₂S-SiS₂-LiBr, Li₂S-SiS₂-LiCl, Li₂S-SiS₂-B₂S₃-LiI, Li₂S-SiS₂-P₂S₅-LiI, Li₂S-B₂S₃, Li₂S-P₂S₅-GeS, Li₂S-P₂S₅-ZnS, Li₂S-P₂S₅-GaS, Li₂S-GeS₂, Li₂S-SiS₂-Li₃PO₄, Li₂S-SiS₂-LiPO, Li₂S-SiS₂-LiSiO, Li₂S-SiS₂-LiGeO, Li₂S-SiS₂-LiBO, Li₂S-SiS₂-LiAlO, Li₂S-SiS₂-LiGaO, Li₂S-SiS₂-LiInO, Li₄GeS₄-Li₃PS₃, Li₄SiS₄-Li₃PS₄ y Li₃PS₄-Li₂S. Ejemplos de electrolito polimérico incluyen resinas de flúor, óxido de polietileno, poliácilonitrilo, poliácrlatos, sus derivados y sus copolímeros.

El electrolito sólido 43 puede omitirse cuando se pueden garantizar suficientes propiedades de aislamiento electrónico en el dispositivo de almacenamiento de energía 40. Por ejemplo, después del electrodo 20 descrito con referencia a la Figura 6, se aplica una mezcla líquida a una superficie del electrodo 20 para formar una película de revestimiento. Se puede formar una fina capa electrolítica sólida sobre el electrodo 20 mediante gelificación y secado de la película de revestimiento. Cuando esta fina capa es suficiente para evitar un cortocircuito entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, no se necesita por separado ningún electrolito

sólido que sirva como separador.

En el dispositivo de almacenamiento de energía 40 mostrado en la Figura 11, el electrodo que incluye electrolito sólido de la presente divulgación se emplea solo como electrodo positivo 42.

5

Quinta realización

La Figura 12 muestra un ejemplo de una estructura en sección transversal de un dispositivo de almacenamiento de energía 50 de acuerdo con una quinta realización. En la Figura 12, el dispositivo de almacenamiento de energía 50 incluye un colector de corriente 51, un electrodo positivo 52, un electrolito sólido 53, un electrodo negativo 54 y un colector de corriente 55. El colector de corriente 21 descrito en la segunda realización puede ser utilizado como los colectores de corriente 51 y 55. El electrodo 20 descrito en la segunda realización se puede utilizar como electrodo positivo 52 y electrodo negativo 54. El electrolito sólido 53 está dispuesto entre el electrodo positivo 52 y el electrodo negativo 54. El electrolito sólido 10 descrito en la primera realización se puede utilizar como el electrolito sólido 53. Alternativamente, el electrolito sólido 53 puede ser un electrolito sólido diferente. En la presente realización, el electrodo que incluye electrolito sólido de la presente divulgación se emplea como electrodo positivo 52 y electrodo negativo 54. El electrodo que incluye electrolito sólido de la presente divulgación se puede emplear solo como electrodo negativo 54.

10

15

20

De acuerdo con las realizaciones cuarta y quinta, el electrodo 20 de la presente divulgación se usa como al menos uno seleccionado entre electrodo positivo y electrodo negativo. El electrodo 20 incluye el electrolito sólido 10 de la presente divulgación. Dado que el electrolito sólido 10 tiene una alta conductividad iónica, se puede obtener un dispositivo de almacenamiento de energía que tiene excelentes características eléctricas mediante el uso del electrolito sólido 10.

25

EJEMPLOS

Se añadió EMI-TFSI, Li-TFSI, 0,5 ml de TEOS, 1,5 ml de PGME y 0,5 ml de agua a un recipiente de vidrio y se mezclaron para obtener una mezcla líquida. Se obtuvieron cinco muestras de mezclas líquidas que tenían diferentes relaciones de composición entre sí cambiando las cantidades de EMI-TFSI y Li-TFSI para satisfacer la relación de proporción molar de TEOS:EMI-TFSI:Li-TFSI = 1:x:0,33x (x = 1,0, 1,25, 1,5, 1,75 o 2,0).

30

Las muestras se sellaron en los respectivos recipientes de vidrio y se almacenaron a temperatura ambiente (25 °C). Las muestras se convirtieron en mezclas de gel húmedo en 10 a 17 días.

35

Cada muestra se colocó en un secador por vacío y se sinterizó a 90 °C y 0,1 Pa o menos durante 72 horas. De este modo, se obtuvo un electrolito sólido. Se midió la conductividad iónica del electrolito sólido así obtenido mediante un procedimiento de impedancia de CA. La medición se llevó a cabo en una caja de manipulación mantenida a 25 °C. Los resultados se muestran en la Figura 13.

40

La Figura 13 muestra una relación entre la relación molar de EMI-TFSI a TEOS y la conductividad iónica. Suponiendo que todos los átomos de Si contenidos en TEOS forman un esqueleto de sílice porosa, la relación molar de EMI-TFSI a TEOS es igual a la relación molar de EMI-TFSI a la sílice porosa.

45

Se preparó como ejemplo de referencia una solución de electrolito no acuosa que contenía Li-TFSI y EMI-TFSI. La relación molar de Li-TFSI a EMI-TFSI fue 0,33. La conductividad iónica de esta solución de electrolito no acuosa fue de 2,8 mS/cm.

50

Como se muestra en la Figura 13, la conductividad iónica aumenta al aumentar la relación molar de EMI-TFSI a TEOS. Cuando la relación molar de EMI-TFSI a TEOS excede 1,5, la conductividad iónica del electrolito sólido excede la conductividad iónica de la solución de electrolito no acuosa y alcanza aproximadamente 3,0 mS/cm.

55

Se cree que cuando la relación molar de EMI-TFSI a TEOS es demasiado pequeña, la primera capa electrolítica 130 no se forma continuamente en la superficie interna de los poros de la sílice porosa y no se forma una trayectoria de conducción iónica continua, como se muestra en la Figura 14A. Se cree que con una relación molar creciente de EMI-TFSI a TEOS, la superficie interna de los poros 12 de la sílice porosa 11 está suficientemente revestida por la primera capa electrolítica 130 que incluye cargas de polarización y se forma una trayectoria de conducción continua, como se muestra en la Figura 14B.

60

Los resultados anteriores indican que se puede obtener un electrolito sólido con alta conductividad iónica cuando la relación molar de EMI-TFSI a sílice porosa es mayor que 1,5 y menor que 2,0. Se puede decir a partir del gráfico de la Figura 13 que se puede obtener de manera confiable un electrolito sólido con alta conductividad iónica cuando la relación molar de EMI-TFSI a sílice porosa es 1,7 o más y 1,8 o menos.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

Las técnicas de la presente divulgación son útiles para dispositivos de almacenamiento de energía tales como baterías secundarias de iones de litio.

5

REIVINDICACIONES

1. Un electrolito sólido que comprende:
 - 5 sílice porosa que tiene una pluralidad de poros interconectados entre sí; y un revestimiento de electrolito en las superficies interiores de la pluralidad de poros, en el que:
 - 10 el electrolito comprende bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio representada por EMI-TFSI y una sal de litio disuelta en EMI-TFSI, y una relación molar de EMI-TFSI a sílice es mayor que 1,5 y menor que 2,0.
 2. El electrolito sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal de litio comprende bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio.
 - 15 3. El electrolito sólido de acuerdo con la reivindicación 2, en el que:
 - 20 el electrolito comprende una primera capa electrolítica que tiene contacto con las superficies interiores de la pluralidad de poros, la primera capa electrolítica comprende una primera capa aniónica, una primera capa catiónica y una segunda capa aniónica, la primera capa aniónica comprende una pluralidad de primeros iones de bis(trifluorometanosulfonil)imida adsorbidos en las superficies interiores de la pluralidad de poros de la sílice porosa, la primera capa catiónica comprende una pluralidad de iones de 1-etil-3-metilimidazolio unidos iónicamente a la pluralidad de primeros iones de bis(trifluorometanosulfonil)imida respectivamente, y la segunda capa aniónica comprende una pluralidad de segundos iones de bis(trifluorometanosulfonil)imida unidos iónicamente a la pluralidad de iones de 1-etil-3-metilimidazolio respectivamente.
 - 30 4. El electrolito sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la relación molar de EMI-TFSI a sílice es 1,7 o más y 1,8 o menos.
 5. El electrolito sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que:
 - 35 la sílice porosa forma una sola capa, y un límite exterior del electrolito sólido está definido por la sílice porosa.
 6. Un electrodo, que comprende:
 - 40 el electrolito sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y un material activo de electrodo.
 7. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 6, que además comprende al menos uno seleccionado entre un agente conductor y un aglutinante.
 - 45 8. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, que además comprende un agente conductor, en el que:
 - 50 una pluralidad de primeras partículas hechas del material activo de electrodo y una pluralidad de segundas partículas hechas del agente conductor están fijadas en una matriz del electrolito sólido.
 9. Un dispositivo de almacenamiento de energía, que comprende:
 - 55 un electrodo positivo; un electrodo negativo; y el electrolito sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
 10. Un dispositivo de almacenamiento de energía, que comprende:
 - 60 un electrodo positivo; y un electrodo negativo, en el que:
 - 65 al menos uno seleccionado entre el electrodo positivo y el electrodo negativo es el electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8.

11. Un procedimiento para la producción del electrolito sólido de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, que comprende:
- 5 mezclar un alcóxido de silicio, bis(trifluorometanosulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, una sal de litio, agua y un disolvente orgánico para preparar una mezcla líquida;
 provocar la gelificación de la mezcla líquida para formar una mezcla de gel; y
 secar la mezcla de gel para formar un electrolito sólido.
- 10 12. El procedimiento para la producción de electrolitos sólidos de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el alcóxido de silicio comprende al menos uno seleccionado entre ortosilicato de tetraetilo y un ortosilicato de tetraetilo sustituido.

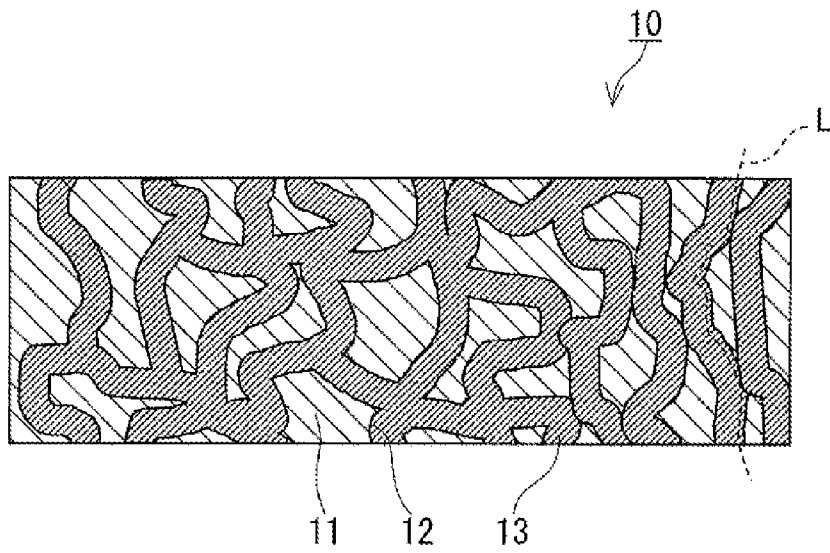


FIG.1A

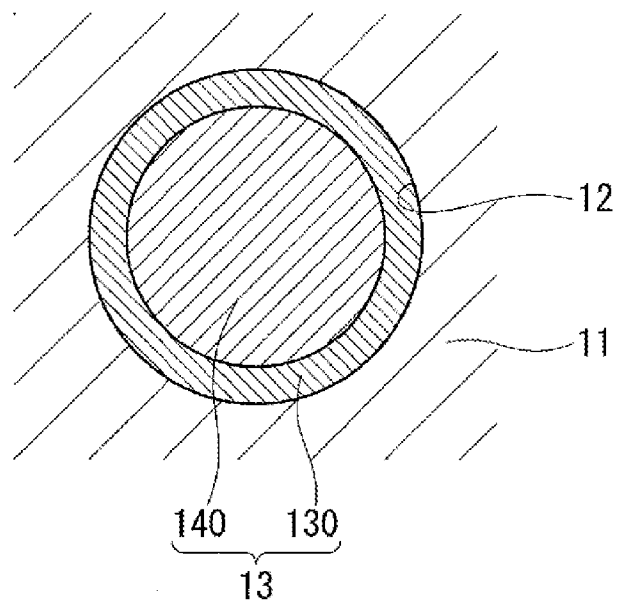


FIG.1B

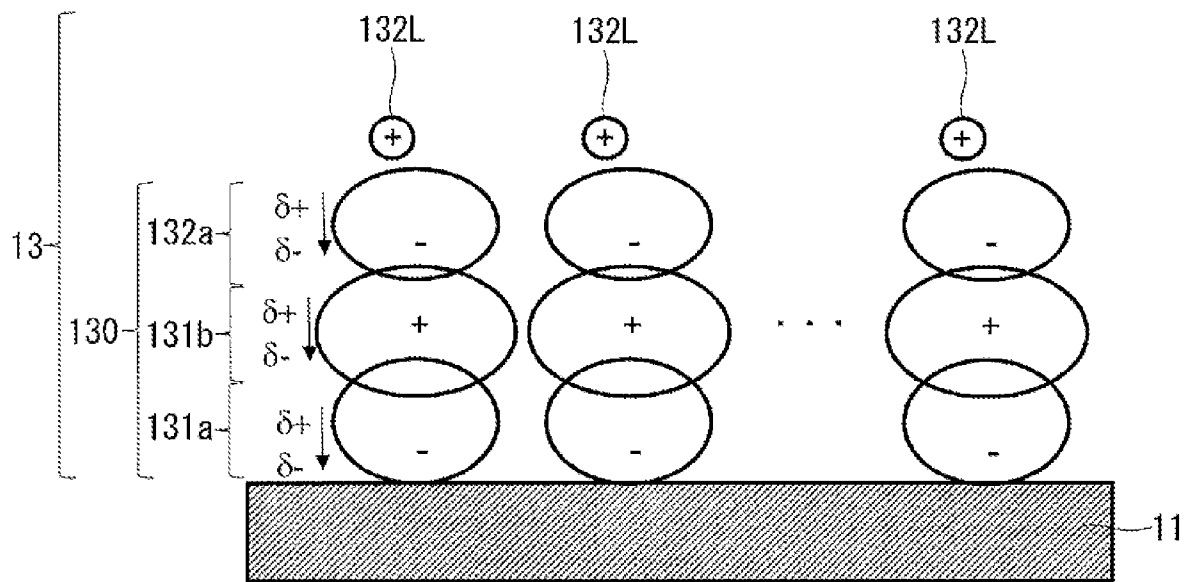


FIG.2

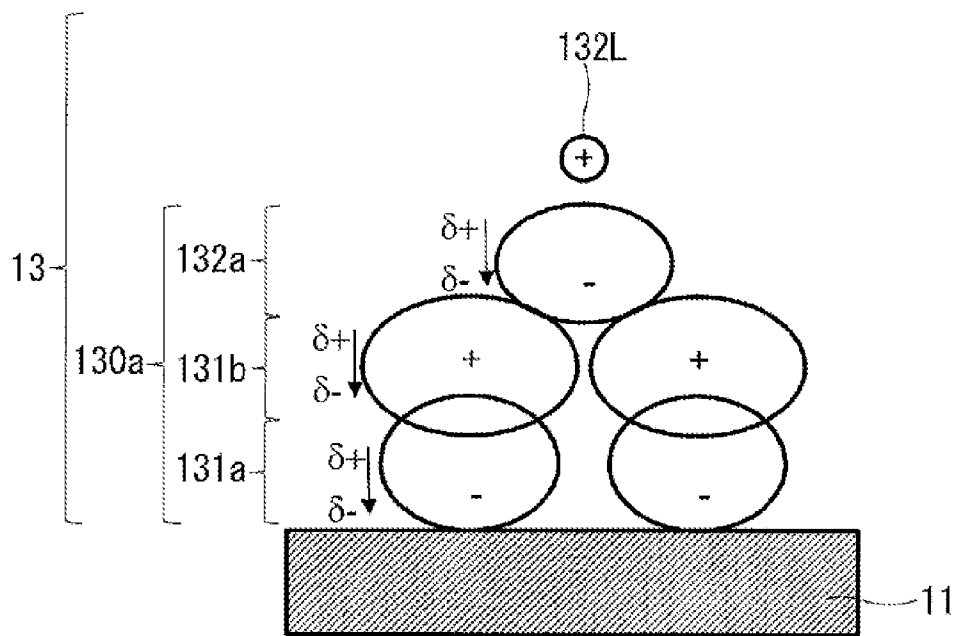


FIG.3

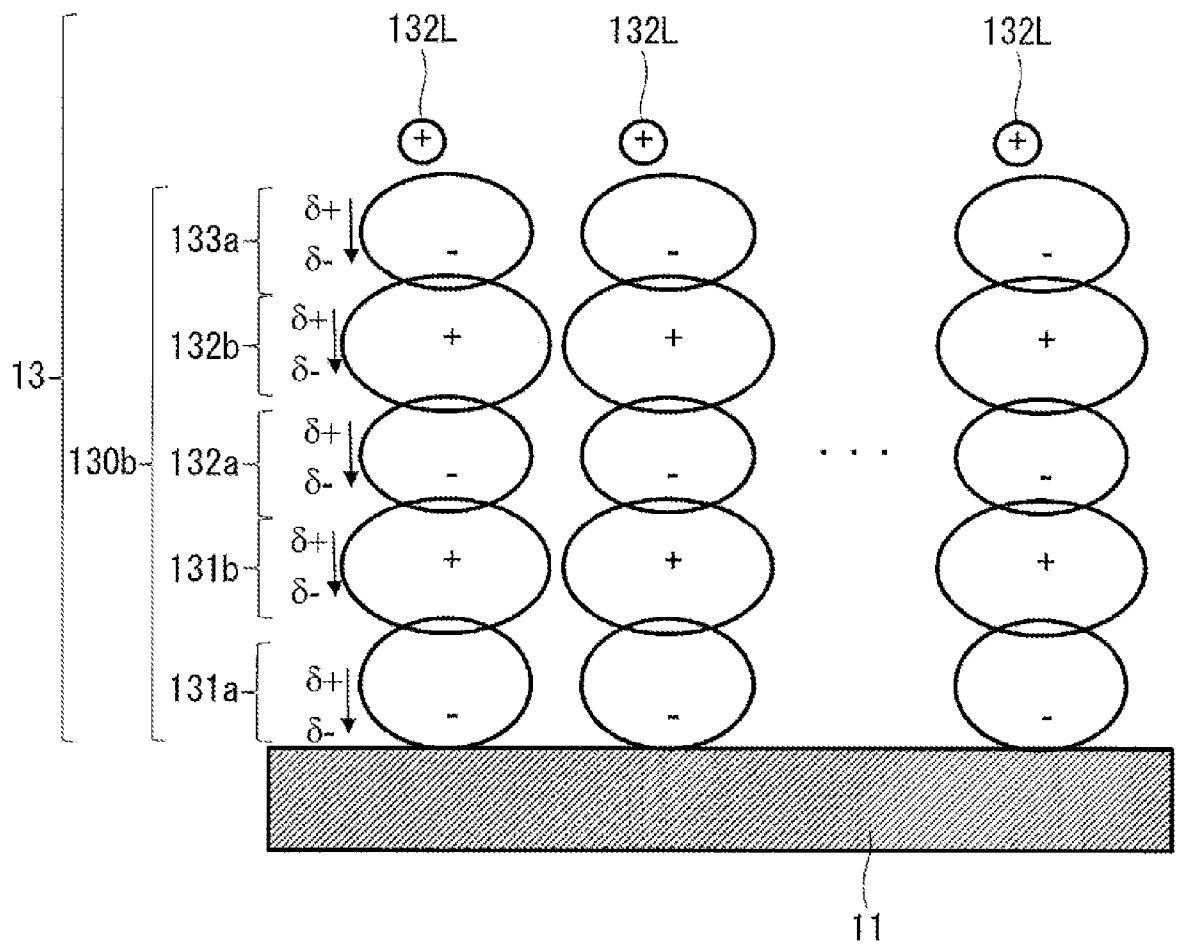


FIG.4

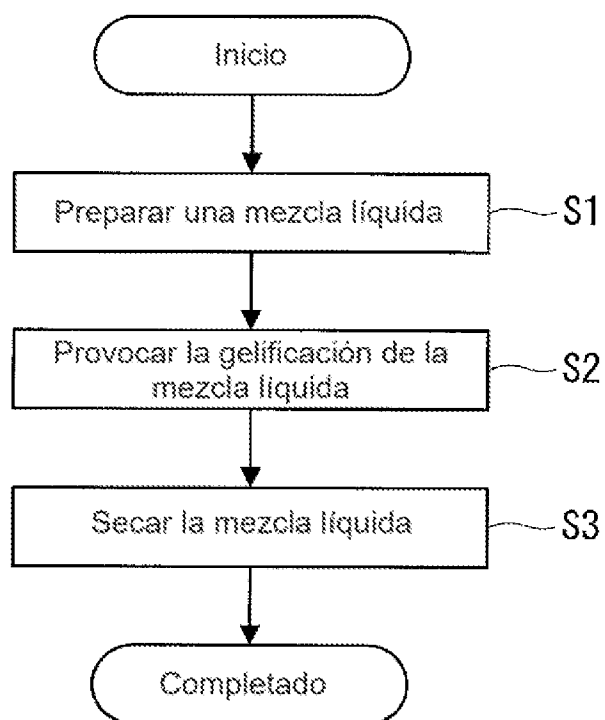


FIG.5

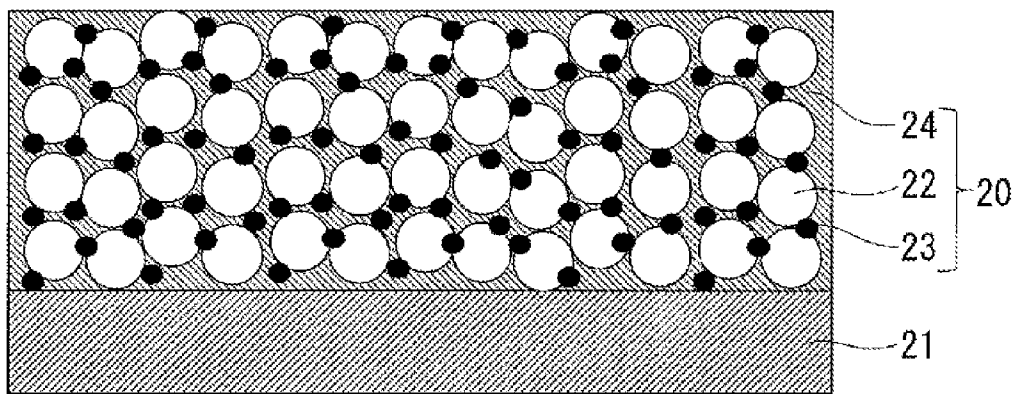


FIG.6

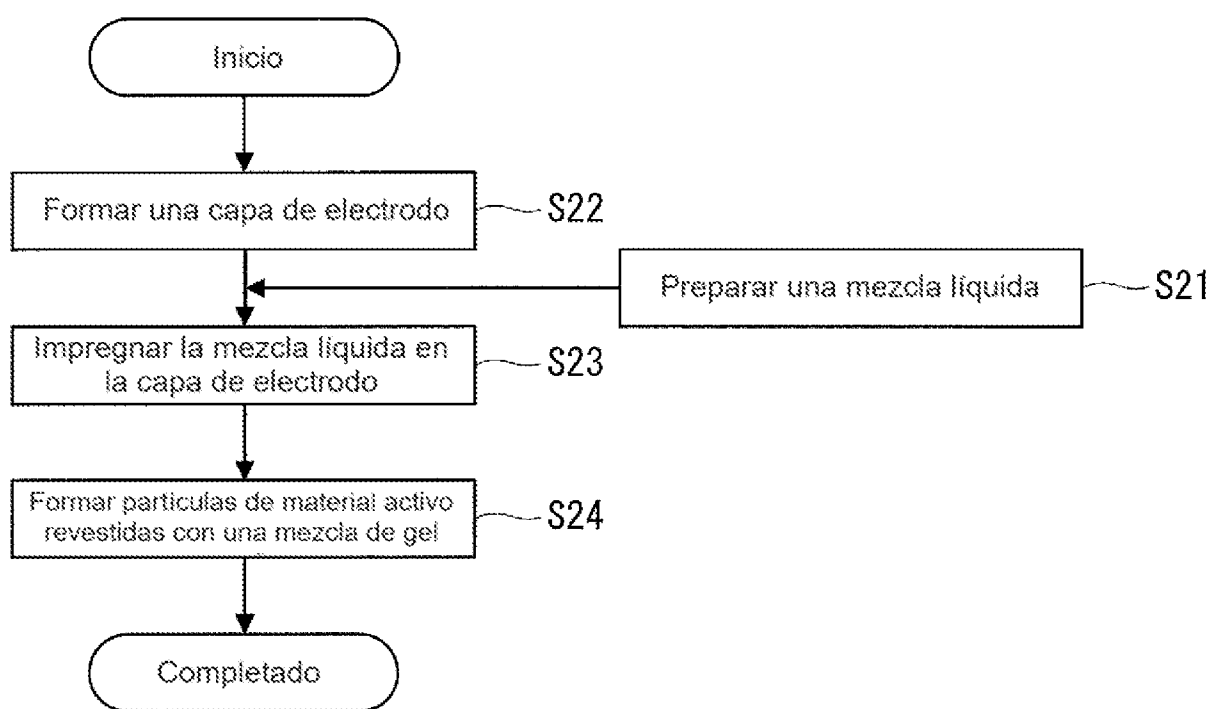


FIG.8

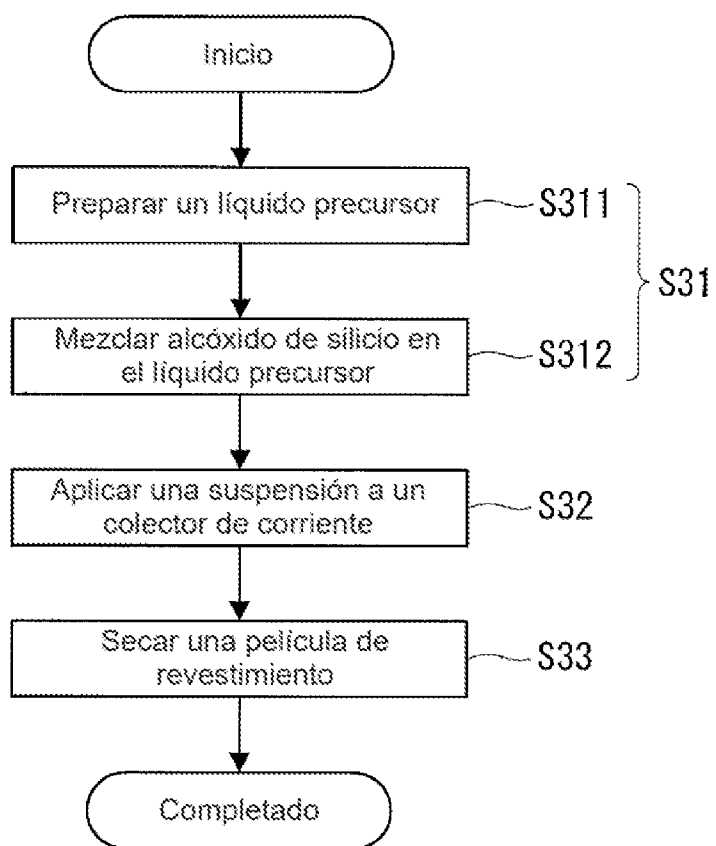


FIG.9

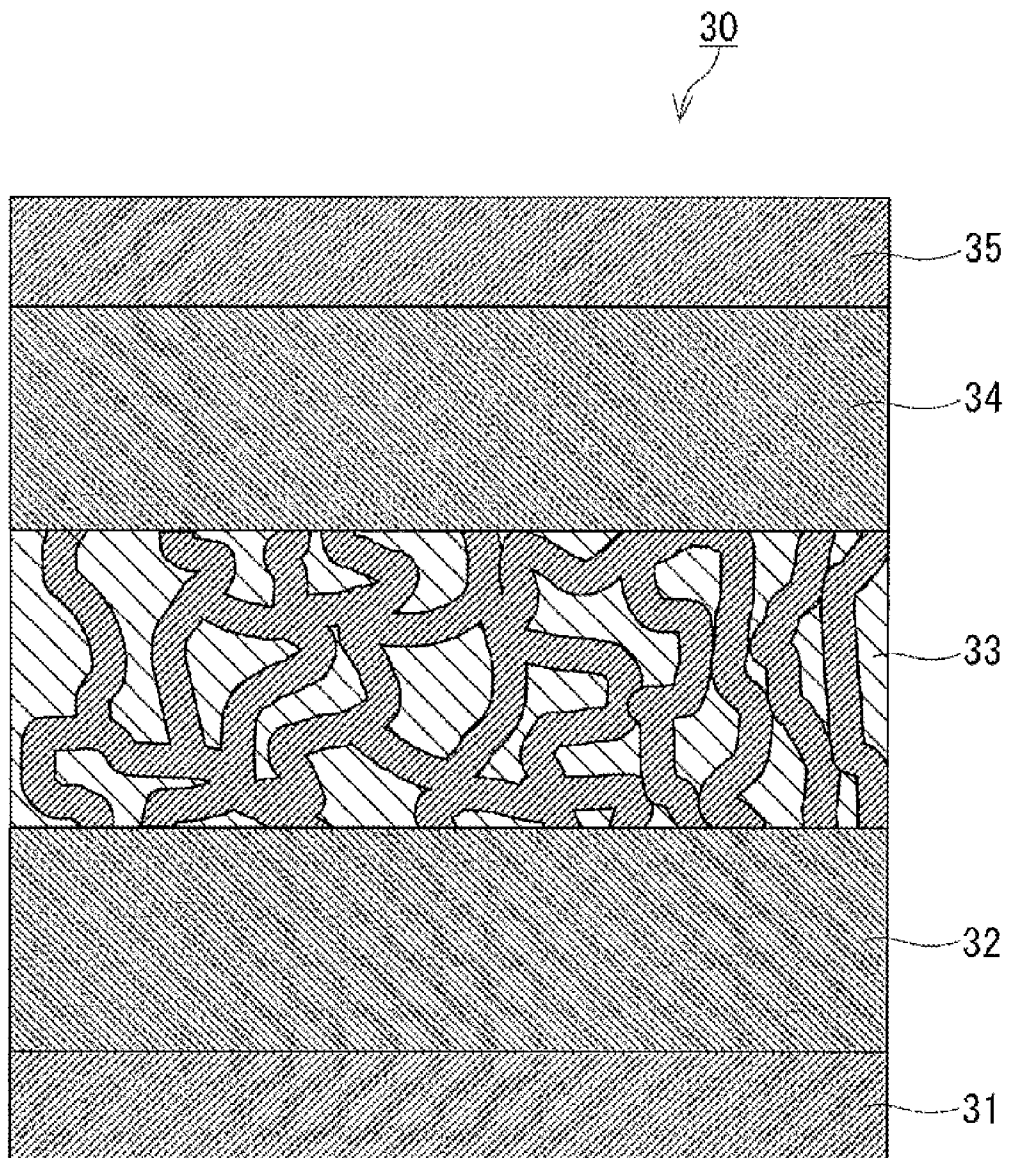


FIG.10

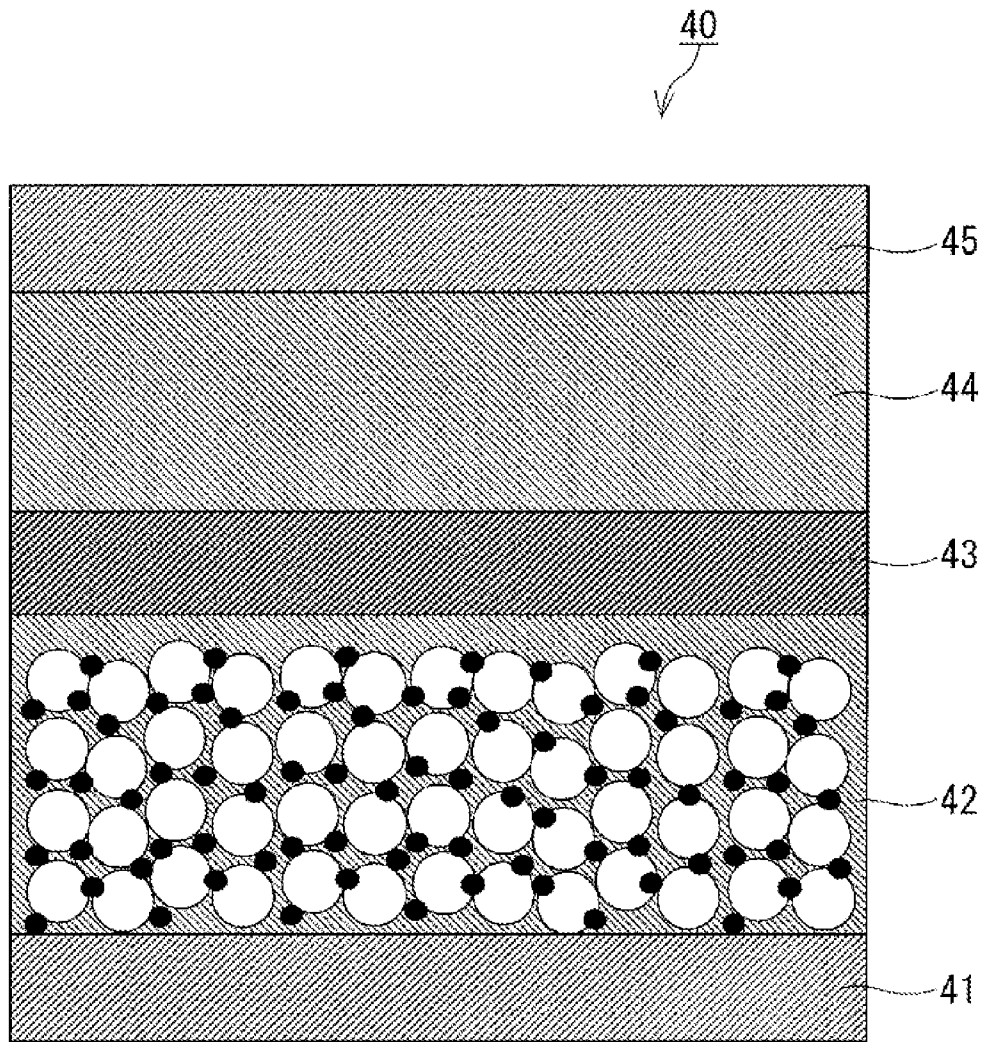


FIG.11

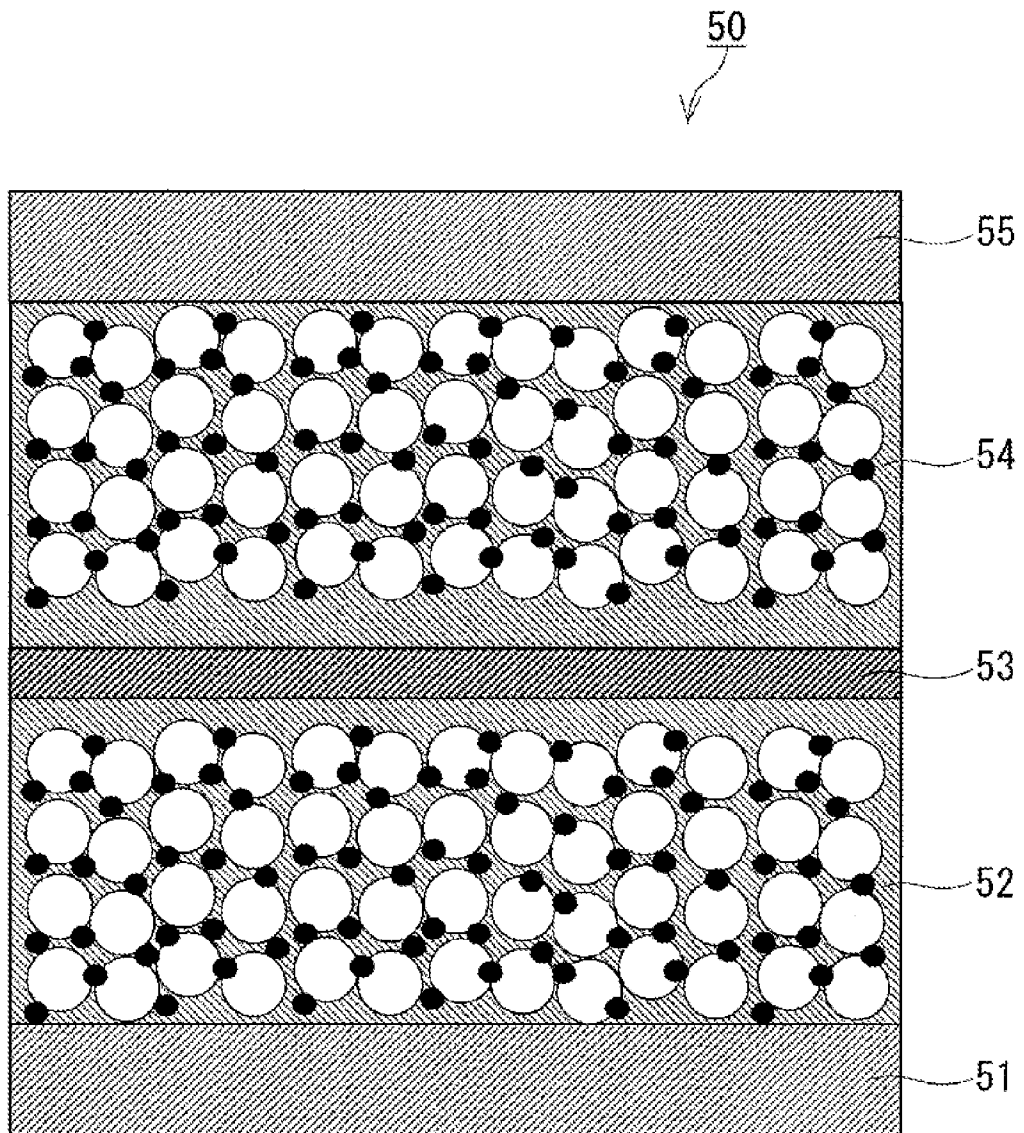


FIG.12

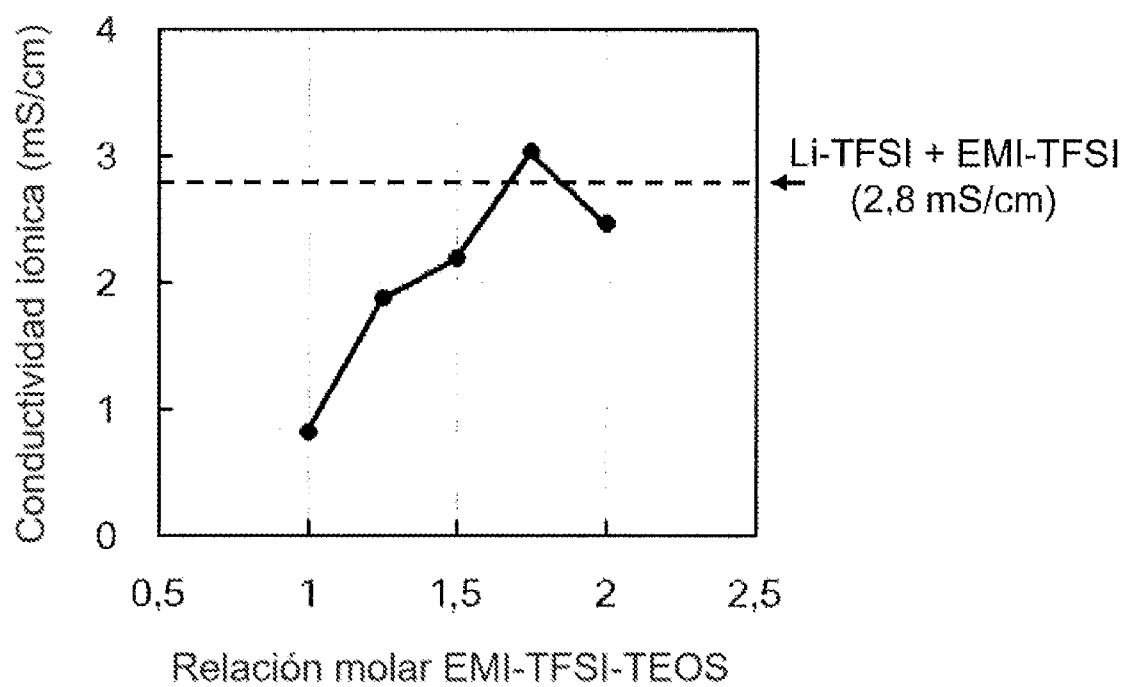


FIG.13

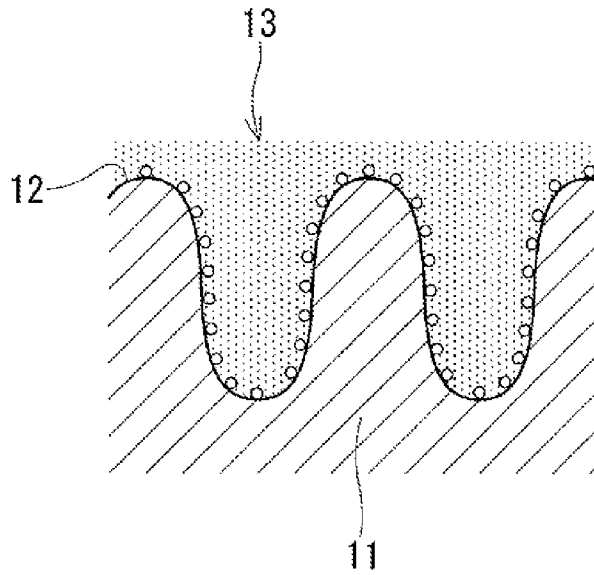


FIG. 14A

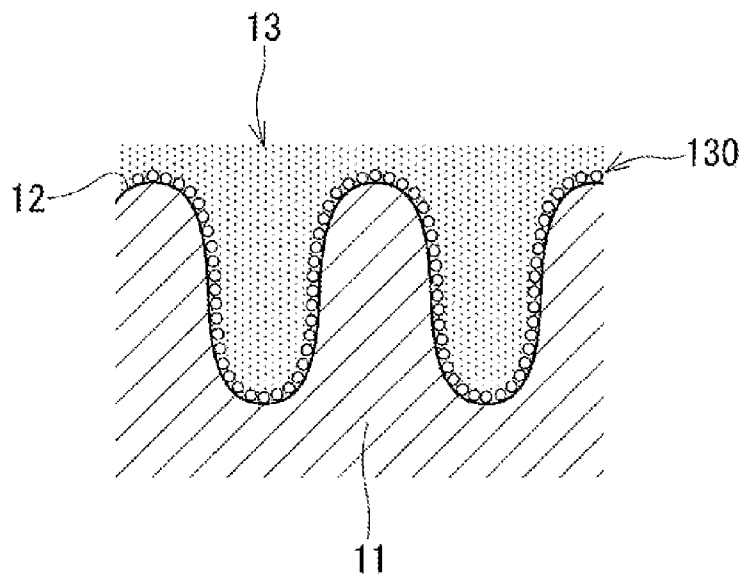


FIG. 14B