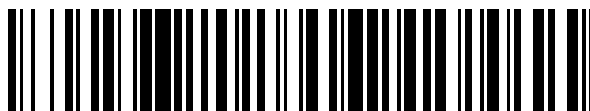


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 463**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01B 1/12 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2012** **E 12382290 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015** **EP 2688133**

54 Título: **Electrolito híbrido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.07.2015

73 Titular/es:

CIC ENERGIGUNE (100.0%)
Parque Tecnológico de Álava, Albert Einstein 48,
Edificio CIC
01510 Miñano - Araba/Álava, ES

72 Inventor/es:

ARMAND, MICHEL;
VILLALUENGA, IRUNE y
ROJO, TEÓFILO

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 540 463 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 híbrido

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a materiales híbridos de nanopartícula-compuesto orgánico (NOHM), a métodos para preparar NOHM y a su uso en la preparación de electrolitos adecuados para su incorporación en baterías secundarias de litio y sodio.

10 Antecedentes

Las baterías en estado sólido se denominan en el estado de la técnica células electroquímicas que contienen al menos un ánodo, un cátodo y un electrolito sólido. Estas células ofrecen varias ventajas sobre las células electroquímicas que contienen un electrolito líquido, especialmente características de seguridad mejoradas.

Las baterías secundarias con la densidad de energía más alta usadas actualmente usan litio, en donde los iones litio son la especie que porta la carga activa. Los sistemas de baterías de litio secundarias avanzados requieren electrolitos con propiedades específicas tales como ventanas de estabilidad electroquímica amplias, alta resistencia mecánica solos o cuando empapan un separador poroso, y/o inercia química o falta de solvencia hacia los materiales de electrodo en cualquier fase de carga o descarga. También es deseable que los electrolitos sean no inflamables, no volátiles, que no se escapen y sean no tóxicos, lo que los hace más seguros tanto en uso como tras su eliminación. En la búsqueda de tales materiales, se han estudiado varias clases de electrolitos como sustitución para electrolitos líquidos convencionales, de naturaleza o bien inorgánica o bien orgánica: polímeros, materiales compuestos de polímero, híbridos, geles, líquidos iónicos y materiales cerámicos.

Los materiales típicos usados para la fabricación de electrolitos sólidos pueden ser matrices inorgánicas, tales como β -alúmina y Nasicon, cristales de sulfuro en el sistema $\text{SiS}_2 + \text{Li}_2\text{S} + \text{LiI}$ o haluro de litio sencillo con defecto de límites de grano potenciado inducido por óxidos de nanopartículas, como dióxido de silicio. Todos estos son materiales frágiles en los que los cambios de volumen inevitables durante el funcionamiento inducen tensión y posibles grietas en los electrolitos. Con el fin de tener electrolitos compatibles con cambios de volúmenes, se prefiere el uso de matrices poliméricas orgánicas. Los ejemplos típicos incluyen óxido de polietileno, óxido de polipropileno o polietilenimina y sus copolímeros. Estos materiales se usan en combinación con una sal de litio adecuada, tal como tetrafluoroborato de litio (LiBF_4) y bis(trifluorometanosulfonilimida) de litio [$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$] denominada a continuación LiTFSI.

Se obtienen sólo niveles de conductividad suficientes para el funcionamiento de la batería ($10^{-5} - 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) por encima de la temperatura ambiente, desde 50 hasta 80°C.

Los polímeros que contienen la unidad de repetición $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ son los más conductores, y los polímeros que contienen esta unidad han sido los más estudiados. La tendencia de los segmentos con $n \geq 15$ a cristalizar requiere que funcionen por encima del punto de fusión, ya que sólo la fase amorfa es conductora, ya esté esta secuencia en copolímeros de tipo aleatorio o en bloque, o de tipo peine. Sin embargo, a la temperatura de funcionamiento, los polímeros tienen propiedades mecánicas insuficientes para actuar como electrolito y separador en una batería. Esto es especialmente cierto cuando se usa una unidad de polioxieteno con extremos terminados en α -metilo de P_m inferior con $4 \leq n \leq 20$ (conocida como PGDME) como aditivo para plastificar la membrana. Habitualmente es necesaria la reticulación para mejorar la resistencia mecánica, lo que a su vez disminuye el movimiento térmico de las cadenas, por tanto la conductividad. El procedimiento de reticulación es habitualmente lento y disminuye la velocidad de producción de baterías.

La principal desventaja de todos estos electrolitos de polímero es la conductividad ambipolar. Cuando se aplica una corriente, tanto los aniones como cationes son móviles, entonces $\approx 1/3$ de la corriente se transporta a través del electrolito por el catión y $2/3$ por el anión. Este aspecto se cuantifica mediante el número de transporte t_+ definido como $t_+ = \sigma_{\text{catión}} / (\sigma_{\text{catión}} + \sigma_{\text{anión}}) = D_{\text{catión}} / (D_{\text{catión}} + D_{\text{anión}})$, siendo σ y D la conductividad y difusión de cada especie de cargas. En la mayoría de los sistemas de electrodos de batería, sólo los cationes reaccionan en los electrodos, de modo que finalmente la electroneutralidad da como resultado una acumulación de sal en las proximidades del ánodo y una reducción de sal cerca del cátodo. Tanto un electrolito demasiado concentrado como reducido tienen una conductividad muy inferior, por tanto la polarización de la célula aumenta notablemente con una reducción en la capacidad de potencia.

Se han propuesto algunos intentos con el fin de superar estos problemas. Por ejemplo, el documento US 5.569.560 describe el uso de un agente complejante aniónico que comprende poliaminas con la unidad secuestrante de electrones fuerte CF_3SO_2 unida para ralentizar los aniones, permitiendo así que los cationes de litio transporten una

fracción más grande de la corriente en una célula electroquímica. El efecto sobre el número de transporte t_+ es sin embargo mínimo.

Recientemente, se han preparado electrolitos híbridos, libres de disolvente, basados en materiales híbridos de compuesto orgánico a escala nanométrica/sílice (NOHM) con sales de litio [Nugent, J.L. *et al.*, Adv. Mater., 2010, 22, 3677; Lu, Y. *et al.*, J. Mater. Chem., 2012, 22, 4066]. Tales electrolitos tienen núcleos de nanopartículas dispersados uniformemente de manera covalente a los que se unen de manera covalente cadenas de polietilenglicol (PEG). Estos electrolitos se autosuspenden y proporcionan fluidos homogéneos en los que los oligómeros de PEG sirven simultáneamente como medio de suspensión para los núcleos de nanopartículas y como red conductora de iones para el transporte de ion litio.

El documento WO2010/083041 también da a conocer electrolitos híbridos basados en NOHM que comprenden una corona polimétrica unida a un núcleo de nanopartícula inorgánica, estando la corona polimétrica dopada con sales de litio.

Schaefer, J.L. *et al.* (J. Mater. Chem., 2011, 21, 10094) también describe electrolitos híbridos basados en nanopartículas de SiO₂ unidas de manera covalente a un cepillo denso de cadenas de oligo-PEG, dopadas con una sal de litio, en particular bis(trifluorometanosulfonimida) de litio. Se prepara este electrolito en éter dimetilico de polietilenglicol (PEGDME) que proporciona una excelente conductividad de iones. Sin embargo, el anión de la sal de litio se mueve libremente a través del electrolito y 2/3 de la corriente se transporta por los aniones, generando así una polarización de alta concentración, y por tanto una resistencia interna y pérdida de voltaje.

En estos tres últimos ejemplos, el hecho de que la sal libre se disuelva en las partes de PEG injertadas de estos nanocompuestos significa que el número de transporte t_+ es $\ll 1$, teniendo como resultado la misma polarización de concentración durante el funcionamiento de la batería.

Por otro lado, la investigación reciente se centra en el desarrollo de baterías secundarias de ion sodio en las que se emplea ion sodio en lugar de ion litio. El uso de sodio como vector electroquímico para baterías está haciéndose cada vez más popular, ya que el sodio es mucho más abundante que el litio, y para aplicaciones a gran escala, como almacenamiento de red eléctrica, se hace obligatorio. Sin embargo, los electrodos de inserción de sodio experimentan grandes cambios de volumen durante el funcionamiento y, además, la interfase del electrolito sólido no compatible en la superficie del electrolito/electrodo es mucho menos favorable para el sodio. Esto sugiere de nuevo el uso de electrolitos de polímero que son compatibles con los cambios de volumen y mucho más estables que los disolventes de carbonato convencionales. Sin embargo, se han dedicado menos estudios a baterías de ion Na de polímero que a Li. Los electrolitos de baterías de sodio tienen el mismo requisito que para el litio, tener el número de transporte más alto posible $t_+ \approx 1$ para evitar la polarización de concentración.

En este sentido, Kumar, D. (J. Power Sources, 2010, 195, 5101-5108) da a conocer nanocompuestos de electrolito de polímero de gel conductores de ión sodio basados en poli(metacrilato de metilo) y dispersados con nanopartículas de sílice no funcionalizadas. Sin embargo, se observa solo una ligera mejora en el transporte de ion sodio debido a la dispersión de las nanopartículas de sílice en el sistema de gel.

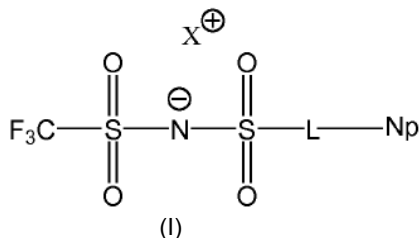
Kumar (Solid State Ionics, 2010, 181, 416-423) también describe otro electrolito de polímero de gel conductor de ion sodio que comprende una disolución de triflato de sodio (NaCF₃SO₃) en un líquido iónico de trifluoro-metano-sulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, inmovilizado en poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno). De manera similar, los aniones necesarios para compensar la carga del catión orgánico y de sodio tienen una concentración y movilidad mucho más alta que la de este último ion.

En vista de esto, aún existe una necesidad de desarrollar baterías secundarias de litio y sodio que comprendan electrolitos sólidos con propiedades mecánicas mejoradas y conductividad iónica selectiva para cationes Li⁺ o Na⁺. Un t_+ de ≈ 1 , además de evitar la polarización de concentración, es la mejor estrategia para evitar el crecimiento de dendritas para electrodos metálicos de Li o Na, que tienen de manera intrínseca densidades de energía superiores que los sistemas de ion Li e ion Na.

Breve descripción de la invención

Los autores de la presente invención han desarrollado un nuevo material híbrido orgánico a escala nanométrica libre de disolvente en el que el anión de una sal de litio o sodio se injerta de manera covalente en la superficie de nanopartículas inorgánicas. El anclaje del anión mediante enlaces covalentes a las nanopartículas por medio de un brazo hidrocarbonado evita gradientes de concentración, con sólo cationes litio o sodio móviles, sin disminución en las conductividades iónicas. Ventajas adicionales conferidas por el material híbrido de la invención son buenas propiedades mecánicas debido a que las nanopartículas duras previenen la fluencia bajo presión, sin la necesidad de reticulación y buena ventana de estabilidad electroquímica.

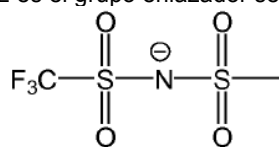
Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico que comprende nanopartículas inorgánicas injertadas de manera covalente con al menos un anión de una sal de litio o sodio orgánica mediante un grupo enlazador, según la siguiente fórmula (I):



en donde:

Np representa la nanopartícula inorgánica;

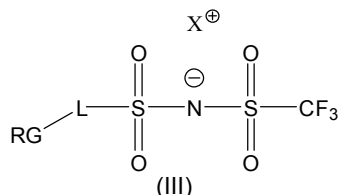
L es el grupo enlazador seleccionado de un grupo alquileo C₁-C₆ o fenil-alquileo C₁-C₄, y



es el anión de la sal orgánica de sodio o litio,
X⁺ es un catión sodio o litio,

En una realización particular, las nanopartículas inorgánicas se injertan además con al menos un segmento polimérico orgánico.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material híbrido tal como se definió anteriormente, dicho procedimiento comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (III):



en donde:

RG es un grupo de reacción;

L es un grupo alquileo C₁-C₆ o fenil-alquileo C₁-C₄; y

X⁽⁺⁾ es un catión de un metal alcalino,
con una nanopartícula inorgánica,
en presencia de una sal inorgánica de sodio o litio.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un electrolito adecuado para su uso en una batería de sodio o litio, dicho electrolito comprende un material híbrido tal como se definió anteriormente. En particular, las nanopartículas injertadas pueden usarse solas o pueden dispersarse en PEG (polietilenglicol), PEGDME (éter dimetilico de polietilenglicol), mezclas de los mismos o en un polímero que comprende una fracción alta (≥ 60%) de unidades de CH₂CH₂O, opcionalmente plastificadas con PEGDME, carbonatos cíclicos orgánicos, γ-butirolactona o tetraquilsulfamidas.

Finalmente, otro aspecto de la invención incluye una batería de sodio o litio que comprende un electrolito tal como se definió anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra la estructura de nanopartículas de SiO₂ injertadas con PEG y sal de Na en la que L es feniletilo y el P_m del PEG es 600.

La figura 2 muestra la caracterización de nanopartículas de SiO₂ injertadas con PEG y sal de Na con L y P_m iguales mediante microscopía electrónica de transmisión (MET).

La figura 3 muestra la caracterización de tales nanopartículas de SiO₂ injertadas con PEG y sal de Na mediante análisis termogravimétrico (TGA). Sí

La figura 4 muestra la caracterización de las mismas nanopartículas de SiO₂ injertadas con PEG y sal de Na mediante RMN de (a) ¹³C; (b) ¹⁹F y (c) ²⁹Si. Sí

- 5 La figura 5 muestra la conductividad iónica de estas nanopartículas injertadas con PEG y sal de Na en presencia de diferentes cantidades de PEGDME.

Descripción detallada de la invención

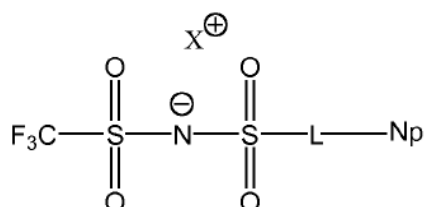
- 10 La presente invención se refiere a un material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico (NOHM) que comprende un núcleo de nanopartícula inorgánica al que se une de manera covalente una sal orgánica de sodio o litio.

La sal de sodio o litio deriva de un anión muy deslocalizado que se une a la nanopartícula a través de un enlazador hidrocarbonado orgánico (grupo L).

- 15 Por tanto, la nanopartícula inorgánica se injerta de manera covalente con al menos un anión de la sal de sodio o litio permaneciendo dicho anión anclado en la nanopartícula, siendo sólo móviles cationes sodio o litio.

La estructura del material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico de la invención se muestra a continuación:

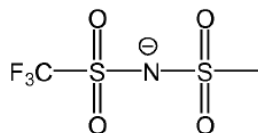
20



en donde:

Np representa la nanopartícula inorgánica;

- 25 L es el grupo enlazador seleccionado de un grupo alquileo C₁-C₆ y un fenilen-alquileo C₁-C₄; y



es el anión de la sal orgánica de sodio o litio,

X⁺ es catión sodio o litio.

- 30 Mediante el término "nanopartícula" se entiende una entidad física inorgánica, que es independiente y observable, cuyo tamaño eficaz en al menos una dimensión es menor de 1 μm, es decir un tamaño de entre 1 y 999 nm, más preferiblemente entre 1 y 500 nm, incluso más preferiblemente entre 1 y 100 nm. Las nanopartículas tienen una razón de área superficial con respecto al volumen muy alta lo que permite unir numerosos fragmentos orgánicos sobre la superficie de las nanopartículas. Se han construido bibliotecas extensas de nanopartículas, compuestas por una colección de diferentes tamaños, formas y materiales, y con diversas propiedades químicas y de superficie. En este sentido, puede usarse una variedad de nanopartículas como núcleos, incluyendo nanopartículas multilobulares, nanopartículas conductoras, nanopartículas metálicas, nanopartículas huecas, puntos cuánticos, nanocristales, nanopartículas magnéticas, nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxido metálico y nanovarillas.

- 40 En una realización particular, L es un grupo alquileo C₁-C₆. El término "alquileo" se refiere a un residuo hidrocarbonado divalente lineal o ramificado, que no contiene insaturación, que tiene de uno a seis átomos de carbono, y que se une a la nanopartícula mediante un enlace sencillo y al grupo sulfonilo mediante el otro enlace sencillo, por ejemplo, metileno, etileno, n-propileno, n-butileno, pentileno, hexileno e isómeros. En una realización preferida, L es un grupo propileno -(CH₂)₃-.

- 45 Puede encontrarse otro L con un grupo fenileno intercalado entre el grupo alquileo y el SO₂. De hecho, en una realización preferida, L es un grupo fenilen-alquileo C₁-C₄, más preferiblemente es fenilenetileno -(C₆H₄)CH₂CH₂-.

- 50 En una particular realización, la nanopartícula inorgánica está compuesta por un material seleccionado del grupo que consiste en un óxido metálico, un metal y una sal metálica. Los ejemplos de óxidos metálicos incluyen SiO₂, SnO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CO₃O₄, MgO, SrO, BaO, CaO, TiO₂, ZrO₂, FeO, V₂O₃, V₂O₅, Mn₂O₃, NiO, CuO, Al₂O₃, ZnO, Ag₂O. Los óxidos metálicos incluyen ambos óxidos, hidróxidos metálicos, óxidos hidratados metálicos, oxohidróxidos metálicos u oxoperoxohidróxidos metálicos. Los ejemplos de metales incluyen Y, Zr, La, Ce, Mg, Sr, Ba, Ca, Ti, Fe, V, Mn, Ni, Cu, Al, Si, Zn, Ag, Au o Co.

En una realización preferida, las nanopartículas están compuestas por un óxido, más preferiblemente es SiO_2 .

Las nanopartículas inorgánicas pueden injertarse con un anión individual de la sal de litio o sodio orgánica o con múltiples aniones de las sales de litio o sodio. Preferiblemente, las nanopartículas se injertan con de 1 a 100 aniones de la sal de litio o sodio, más preferiblemente con de 1 a 20 aniones de la sal de litio o sodio.

En una realización preferida, el enlazador L se selecciona de $-(\text{CH}_2)_3-$ y fenil- $\text{CH}_2\text{-CH}_2-$.

En otra realización preferida, el catión X es sodio.

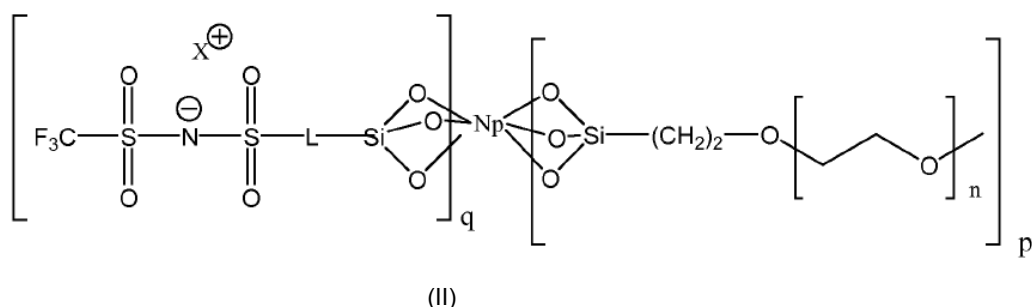
En otra realización preferida, las nanopartículas se injertan además con al menos un segmento polimérico orgánico individual de un material polimérico seleccionado de poliéteres, poliésteres, poliamidas, polisiloxanos, polisulfuros, polisulfonatos, polisulfonamidas, poli(tioéster)es y poliaminas.

Materiales poliméricos orgánicos preferidos son polietilenglicol (PEG), poli(óxido de etileno) (PEO) y polioxietileno (POE). En una realización preferida, el material polimérico orgánico es polietilenglicol, incluso más preferiblemente es éter monometílico de polietilenglicol con P_m comprendido entre 100 y 5000.

Las nanopartículas inorgánicas pueden injertarse con un segmento polimérico orgánico individual o con múltiples segmentos poliméricos orgánicos. Preferiblemente, las nanopartículas se injertan con de 1 a 100 segmentos poliméricos orgánicos, más preferiblemente con de 1 a 20 segmentos orgánicos.

El material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico (NOHM) injertado con la sal y los segmentos poliméricos orgánicos presentan propiedades similares a líquidos de modo que el NOHM se mueve libremente y fluye en ausencia de un disolvente de suspensión. Por tanto, los NOHM están en forma de una suspensión autosuspendida, en la que las nanopartículas están sueltas.

En una realización particular, el material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico tiene una fórmula (II):



en donde:

Np representa una nanopartícula inorgánica;

L es un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o fenilen-alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

X es sodio o litio;

n es un número entero que varía de 3 a 100;

q es un número entero que varía de 1 a 100;

p es un número entero que varía de 0 a 100;

En una realización preferida, L se selecciona de $-(\text{CH}_2)_3-$ y fenilen- $\text{CH}_2\text{-CH}_2-$.

En otra realización preferida, n varía de 3 a 20, más preferiblemente de 3 a 10, más preferiblemente de 5 a 9.

En otra realización preferida, q varía de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10.

En otra realización preferida, p varía de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10.

En otra realización preferida, el material constitutivo de la nanopartícula inorgánica es un óxido metálico, más preferiblemente es SiO_2 .

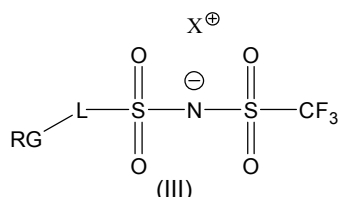
En otra realización particular de la invención, el material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico se dispersa en un aglutinante o plastificante seleccionado de PEG, éter dimetílico de polietilenglicol (PEGDME) y mezclas de los mismos con el fin de mejorar la conductividad iónica. Preferiblemente, dicho aglutinante se añade al material híbrido en cantidades que varían desde el 1 al 50% en peso con respecto al peso del material híbrido.

Alternativamente, el material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico se dispersa en un aglutinante basado en un polímero que comprende una alta fracción ($\geq 60\%$) de unidades de $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, opcionalmente plastificadas con PEGDME, carbonatos cíclicos orgánicos, γ -butirolactona o tetraquilsulfamidas.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación del material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico de la invención. Dicho procedimiento comprende unir al menos un anión de una sal de sodio o litio orgánica a una nanopartícula inorgánica mediante un enlace covalente a través de un enlazador orgánico.

En una realización particular, el procedimiento para obtener el material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico incluye la reacción de una sal orgánica sintetizada previamente que lleva el enlazador L y grupos de reacción en un extremo, con grupos funcionales complementarios presentes de manera natural o introducidos en las nanopartículas.

Por tanto, el procedimiento de la invención comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (III):



en donde:

RG es un grupo de reacción;

L es un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o fenilen-alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$; y

$\text{X}^{(\oplus)}$ es un catión de una base,

con una nanopartícula inorgánica,

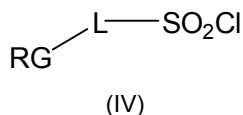
en presencia de una sal inorgánica de sodio o litio.

Por ejemplo, los materiales híbridos de nanopartícula-compuesto orgánico se producen dispersando la sal orgánica sintetizada previamente de fórmula (III) y una nanopartícula inorgánica dentro de la misma disolución. Preferiblemente, se disuelve una sal orgánica sintetizada previamente que contiene grupos funcionales reactivos terminales (por ejemplo grupos alcoxisiloxano) en agua para formar una disolución diluida. Las nanopartículas de núcleo precursoras, almacenadas en forma de una suspensión acuosa, se diluyen con una disolución acuosa. Se crean enlaces de hidrógeno temporales entre la sal orgánica y los grupos hidroxilo que se han formado en la superficie de las nanopartículas inorgánicas. Posteriormente, los enlaces temporales pueden curarse entre el núcleo de nanopartícula inorgánica y la sal orgánica, dando como resultado enlaces covalentes permanentes.

En una realización preferida, los grupos de reacción presentes en un extremo de la sal orgánica sintetizada previamente de fórmula (III) son grupos alcoxisiloxano, tales como $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-}$ o $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-}$.

En otra realización preferida, el material constitutivo de la nanopartícula inorgánica es SiO_2 .

La sal orgánica sintetizada previamente puede formarse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (IV):

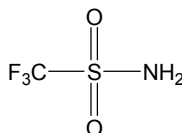


en donde:

L es un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o fenilen-alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$, y

RG es un grupo de reacción,

con el compuesto:



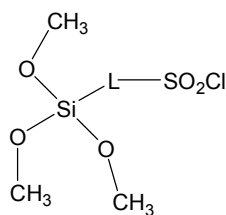
en presencia de una base.

La base puede ser por ejemplo trietilamina, de modo que el contracatión del compuesto de fórmula (III) sería $\text{EtNH}_3^{(+)}$.

En una realización preferida, la reacción de la sal orgánica sintetizada previamente con los grupos funcionales de la nanopartícula se realiza en presencia de una sal inorgánica de sodio o litio, tal como un carbonato de litio o sodio, con el fin de proporcionar los cationes litio o sodio.

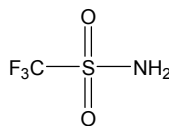
Por tanto, en una realización preferida adicional, el procedimiento de la invención comprende:

- a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (IV):

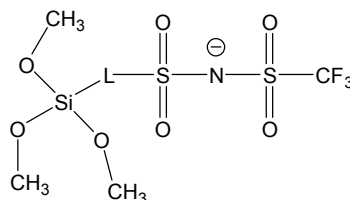


(IV)

en donde L es un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o fenilen-alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$, con el compuesto:



en presencia de una base, para obtener un compuesto de fórmula (III):



(III)

- b) hacer reaccionar una nanopartícula de dióxido de silicio con el compuesto de fórmula (III) en presencia de un carbonato de sodio o litio.

En una realización particular, cuando también se injerta el material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico de la invención con al menos un segmento polimérico orgánico individual, el procedimiento para la preparación de dicho material híbrido también comprende unir el segmento polimérico orgánico a la nanopartícula inorgánica. El polímero orgánico también se une a la nanopartícula inorgánica mediante un enlace covalente.

Los segmentos poliméricos orgánicos usados según esta realización pueden producirse mediante una variedad de técnicas conocidas por los expertos en la materia, incluyendo polimerización en masa, en disolución, en dispersión, en emulsión, por condensación, aniónica, por radicales libres y por radicales vivos.

La misma metodología que se describe para la unión de la sal orgánica a la nanopartícula puede usarse para unir el segmento polimérico orgánico.

Por tanto, un enfoque para producir dicho material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico es la metodología de "injertar en", que implica la reacción de un polímero sintetizado previamente que lleva grupos reactivos en un

extremo de la cadena con grupos funcionales complementarios presentes de manera natural o introducidos en la nanopartícula.

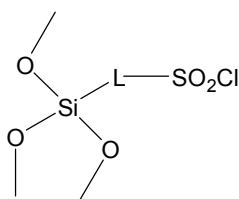
Por ejemplo, el material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico se produce dispersando el polímero reactivo, la sal orgánica sintetizada previamente y la nanopartícula inorgánica en la misma disolución. En particular, se disuelven la sal orgánica sintetizada previamente y el polímero, que contienen ambos grupos funcionales reactivos terminales (alcoxisiloxano) en agua para formar una disolución diluida. Las nanopartículas de núcleo precursoras, almacenadas en forma de una suspensión acuosa, se diluyen con una disolución acuosa. Se crean enlaces de hidrógeno temporales entre la sal orgánica y los grupos hidroxilo que han formado en la superficie de la nanopartículas inorgánicas y entre el polímero orgánico y los grupos hidroxilo que han formado en la superficie de las nanopartículas inorgánicas. A continuación, los enlaces temporales pueden curarse entre el núcleo de nanopartícula inorgánica y la sal orgánica y entre el núcleo inorgánico y el polímero orgánico, dando como resultado enlaces covalentes permanentes.

En una realización preferida, tanto la sal orgánica como el polímero orgánico tienen alcoxisiloxanos como grupos de reacción terminales. En una realización preferida adicional, el polímero orgánico que contiene grupo funcional reactivo terminal es alcoxisiloxano-PEG-OH o alcoxisiloxano-PEG-epóxido.

En otra realización preferida, las nanopartículas están compuestas de SiO_2 .

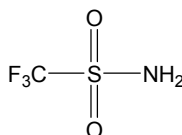
En una realización preferida adicional, el procedimiento de la invención comprende:

- a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (IV):

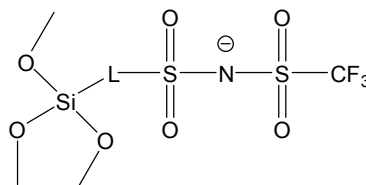


(IV)

en donde L es un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o fenilen-alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$, con el compuesto:

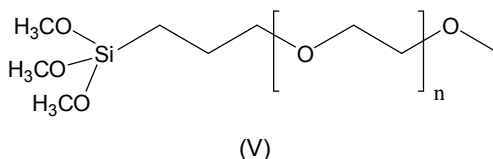


en presencia de una base, para obtener un compuesto de fórmula (III):



(III)

- b) hacer reaccionar una nanopartícula de dióxido de silicio con el compuesto de fórmula (III) y con el compuesto de fórmula (V):



en donde n varía de 3 a 100,
en presencia de un carbonato de sodio o litio.

En una realización preferida, n varía de 5 a 20.

En todas las realizaciones, L se selecciona preferiblemente de $-(CH_2)_3-$ y $-\text{fenil}-CH_2-CH_2-$.

En una realización particular, el procedimiento para la preparación del material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico comprende además someter el material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico obtenido a un procedimiento de diálisis. Esta técnica la conoce ampliamente un experto. Incluye la separación del material híbrido de nanopartícula suspendido de iones o moléculas pequeñas disueltos a través de los poros de una membrana semipermeable.

En una realización preferida, el procedimiento de la invención comprende además la adición de un aglutinante seleccionado de poli(óxido de etileno) y éter dimetilico de polietilenglicol a las nanopartículas injertadas.

El material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico de la invención es útil para una amplia gama de aplicaciones pero, en particular, para la preparación de electrolitos para baterías recargables.

Por tanto, un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un electrolito adecuado para su uso en una batería de sodio o litio, dicho electrolito comprende un material híbrido tal como se definió anteriormente.

Finalmente, otro aspecto de la invención se refiere a una batería recargable de litio o sodio que comprende: (i) un electrolito tal como se describió anteriormente, (ii) un ánodo de litio o sodio y (iii) un cátodo.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de 2-[(trifluorometanosulfonilimido)-N-4-sulfonilfenil]etil-trimetoxisilano de trietilamonio.

Esta síntesis se lleva a cabo según el procedimiento descrito en J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 2882. Se añadió 2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano (2 g) en argón a una disolución de trifluorometanosulfonamida (1 g) y trietilamina (3,38 g) en 30 ml de dicloruro de metileno. La mezcla de reacción se agitó y se calentó a 40°C durante la noche. Se obtuvo una cera de color marrón anaranjado tras la destilación del disolvente.

Ejemplo 2: Síntesis de nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con sal de Na.

Una dispersión estabilizada alcalina de nanopartículas de sílice se diluyó hasta el 4% en peso de fracción de partículas mediante adición de disolución acuosa de hidróxido de sodio, pH~11 según el procedimiento descrito en J. Mater.Chem. 2011, 21, 10094. Se añadió gota a gota 2-[(trifluorometanosulfonilimido)-N-4-sulfonilfenil]etil-trimetoxisilano de trietilamonio a una razón de 1,5 g por 1,0 g de nanopartículas de SiO₂ a 100°C. Tras la reacción, se calentó la disolución durante 12 horas a 100°C. Después de 24 horas, se añadió un exceso de Na₂CO₃ en agua caliente a nanopartículas de SiO₂ injertadas para eliminar la trietilamina. Después de eliminar el agua, el producto se dializó con un acetato de celulosa (proveedor, Aldrich) durante varios días en agua para eliminar cualquier organosilano libre restante. Finalmente, se usaron columnas de MP-TsOH (ácido poliestirenosulfónico macroporoso) para eliminar cualquier trietilamina restante de nanopartículas de SiO₂ dializadas. Se obtuvieron nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con sal de Na tras la destilación del disolvente.

Ejemplo 3: Síntesis de nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con PEG y sal de Na.

Una dispersión estabilizada alcalina de nanopartículas de sílice se diluyó hasta el 4% en peso de fracción de partículas mediante la adición de una disolución acuosa de hidróxido de sodio, pH~11. Se añadieron gota a gota [metoxi(polietilenoxi)propil]trimetoxisilano (0,75 g, $P_m \sim 600$) y 2-[(trifluorometanosulfonilimido)-N-4-sulfonilfenil]etil-trimetoxisilano de trietilamonio (0,75 g) a 1,0 g de nanopartículas de SiO₂ a 100°C. Tras la reacción, se calentó la disolución durante 12 horas a 100°C. El día siguiente, se añadió un exceso de Na₂CO₃ en agua caliente a nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas para eliminar la trietilamina. Después de eliminar el agua, el producto se dializó durante varios días en agua para eliminar cualquier organosilano libre restante. Finalmente, se obtuvieron nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con polímero y anión tras la destilación del disolvente.

La estructura química de las nanopartículas de SiO₂ obtenidas injertadas con la sal de sodio y PEG se representa en la figura 1.

- 5 Las figuras 2, 3 y 4 muestran la caracterización de tales nanopartículas mediante MET, TGA y RMN, respectivamente.

Ejemplo 4: Preparación de electrolitos de polímero basados en nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con sal de Na.

- 10 Se preparó una dispersión de nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con sal de Na en metanol y agua. Se añadió la dispersión de nanopartículas de SiO₂ injertadas (0,013 g es equivalente a 1 mol de Na) a una mezcla de éter dimetílico de polietilenglicol (PEGDME, 0,050 g, P_m=250) y poli(óxido de etileno) (PEO, 0,050 g, P_m=5x10⁶) a una razón de 1:1 en peso. Después de mezclar, las muestras se secaron en el horno de convección a 80°C durante la noche y durante al menos 24 horas al vacío.

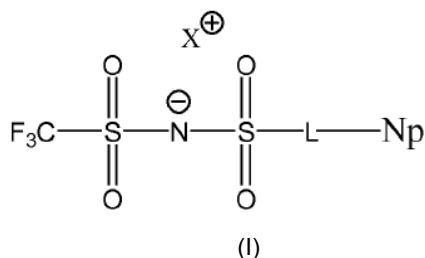
Ejemplo 5: Preparación de electrolitos de polímero basados en nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con PEG y sal de Na y mediciones de la conductividad iónica.

- 20 Se preparó una dispersión de nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con polímero y sal de Na en agua. Se sintetizaron electrolitos de polímero mediante nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas (injertadas con PEG y sal de Na) con diferentes cantidades (50% en peso, 30% en peso, 10% en peso y 0% en peso) de PEGDME 5 (P_m= 250). Después de mezclar, las muestras se secaron en el horno de convección a 80°C durante la noche y durante al menos 24 horas al vacío.
- 25 Se llevó a cabo la medición de la conductividad iónica de los electrolitos de polímero mediante una técnica de espectroscopía de impedancia AC usando un instrumento Solartron 1260 a lo largo del intervalo de frecuencia de desde 1 Hz hasta 1 MHz con un nivel de señal de 10 mV. Se llevaron a cabo las mediciones de la conductividad de electrolitos de polímero intercalando las muestras entre dos electrodos de acero inoxidable (SS). La dependencia de la temperatura de la conductividad iónica se realizó en un intervalo de temperatura desde 25 hasta 80°C.
- 30

La figura 5 muestra los resultados de la conductividad iónica.

REIVINDICACIONES

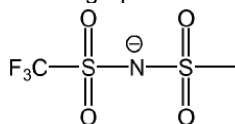
1. Un material híbrido de nanopartícula-compuesto orgánico que comprende nanopartículas inorgánicas injertadas de manera covalente con al menos un anión de una sal orgánica de sodio o litio mediante un grupo enlazador, según la siguiente fórmula (I):



en donde:

Np representa la nanopartícula inorgánica;

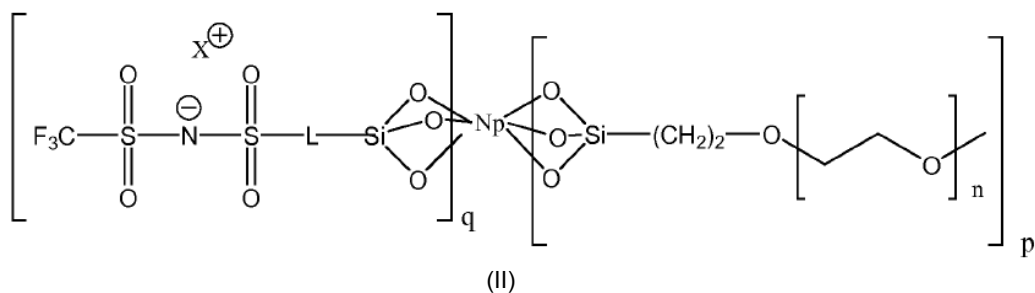
L es el grupo enlazador seleccionado de un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_6$ y un fenilen-alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$, y



es el anión de la sal orgánica de sodio o litio,

X^+ es un catión sodio o litio.

2. El material híbrido según la reivindicación 1, en donde las nanopartículas inorgánicas están compuestas de SiO_2 .
3. El material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde L se selecciona de $-(\text{CH}_2)_3-$ y $-\text{fenilen-CH}_2\text{-CH}_2-$.
4. El material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las nanopartículas inorgánicas se injertan adicionalmente con al menos un segmento polimérico orgánico.
5. El material híbrido según la reivindicación 4, en el que el segmento polimérico orgánico es un segmento de polietilenglicol.
6. El material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene una fórmula (II):



en donde:

Np representa una nanopartícula de dióxido de silicio;

L es un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o fenilen-alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

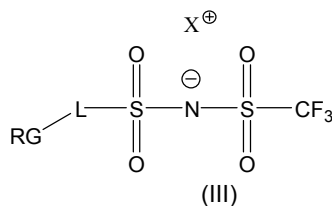
X es sodio o litio;

n es un número entero que varía de 3 a 100;

q es un número entero que varía de 1 a 100;

p es un número entero que varía de 0 a 100.

7. El material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además un aglutinante seleccionado de poli(óxido de etileno) y éter dimetilico de polietilenglicol o mezclas de los mismos.
8. Un procedimiento para la preparación de un material híbrido según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, dicho procedimiento comprendiendo hacer reaccionar un compuesto de fórmula (III):



en donde:

RG es un grupo de reacción;

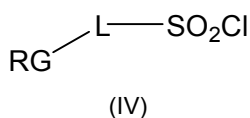
L es un grupo alquileo C₁-C₆ o fenilen-alquileo C₁-C₄; y

X(+) es un catión de una base,

con una nanopartícula inorgánica,

en presencia de una sal inorgánica de sodio o litio.

9. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde se prepara el compuesto de fórmula (III) haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (IV):

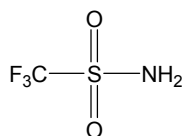


en donde:

L es un grupo alquileo C₁-C₆ o fenilen-alquileo C₁-C₄, y

RG es un grupo de reacción,

con el compuesto:



en presencia de una base.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, en el que el grupo reactivo es un grupo alcoxisiloxano.
11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde la nanopartícula inorgánica está compuesta de SiO₂.
12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, para la preparación de un material híbrido como se define en cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, dicho procedimiento comprende además unir un segmento polimérico orgánico a la nanopartícula inorgánica a través de un enlace covalente.
13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, que comprende además la adición de un aglutinante seleccionado de poli(óxido de etileno), éter dimetilico de polietilenglicol y mezclas de los mismos a las nanopartículas injertadas.
14. Un electrolito adecuado para su uso en una batería de sodio o litio, dicho electrolito comprende un material híbrido como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
15. Una batería de sodio o litio que comprende un electrolito como se ha definido en la reivindicación 14.

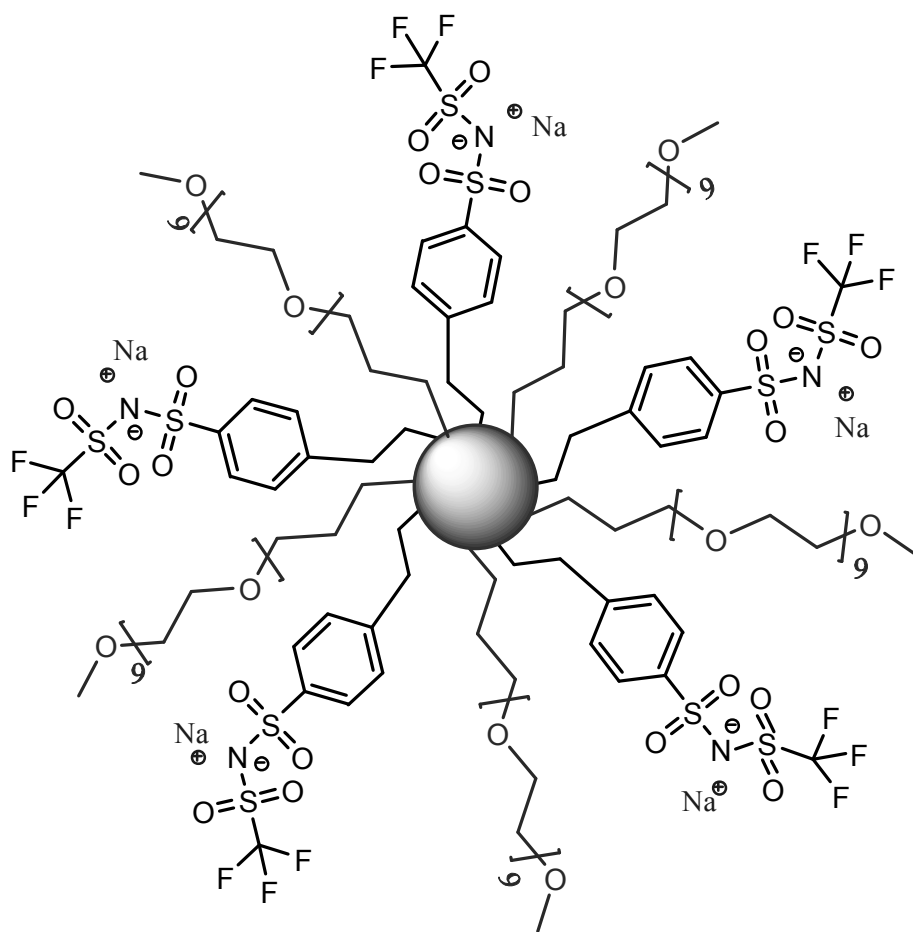


Figura 1

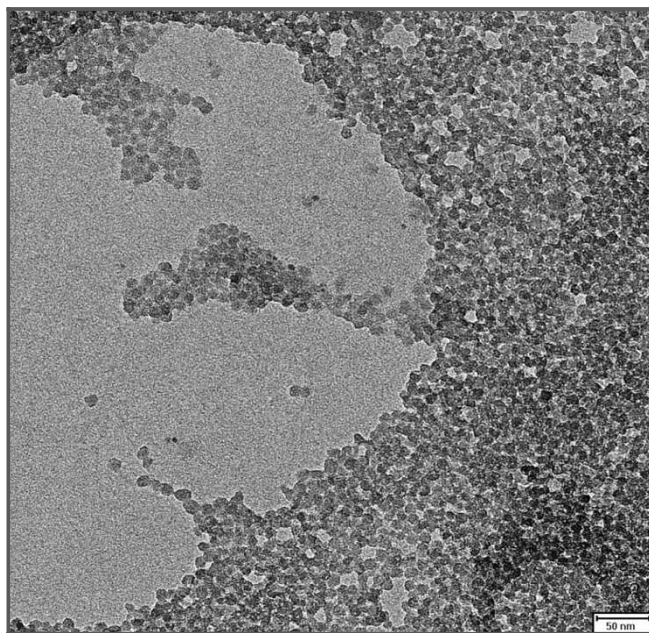


Figura 2

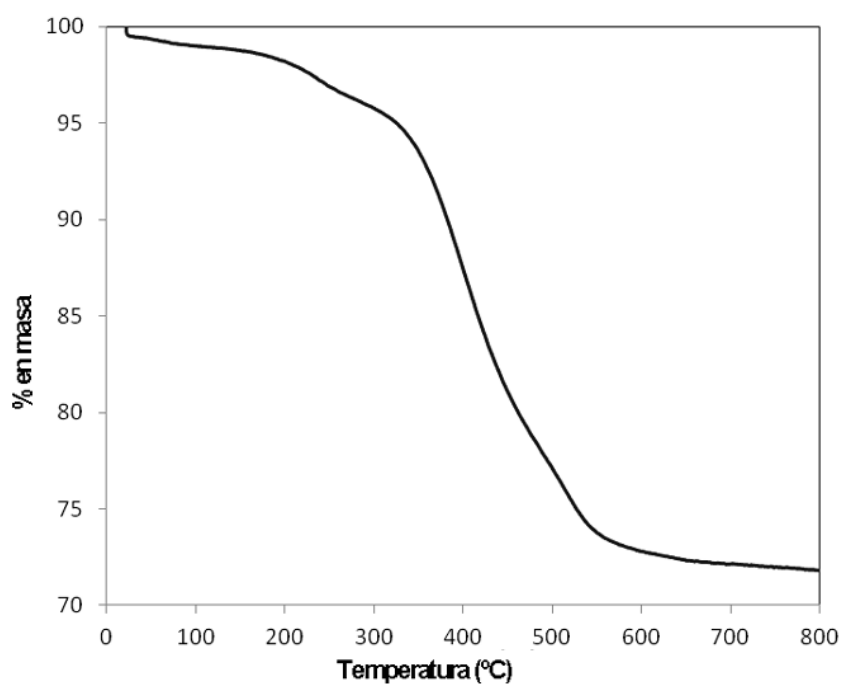


Figura 3

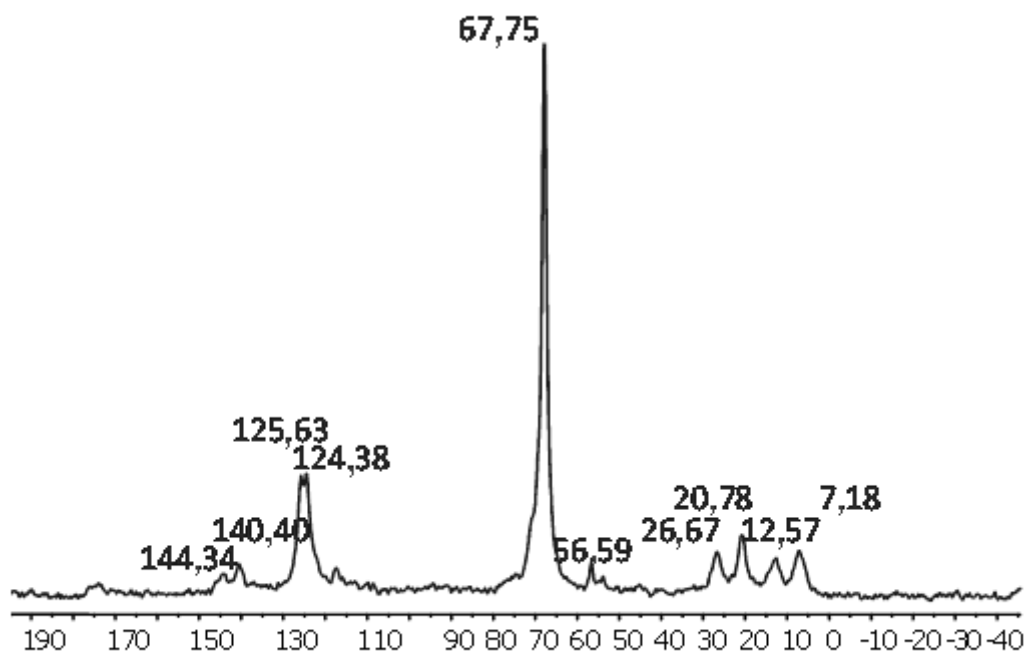


Figura 4(a)

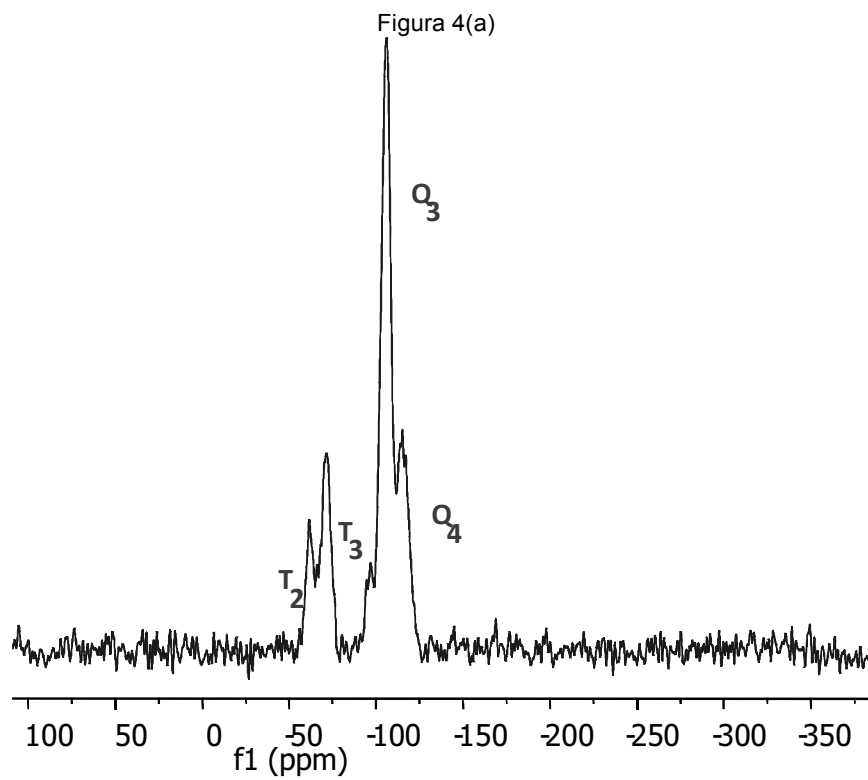


Figura 4(b)

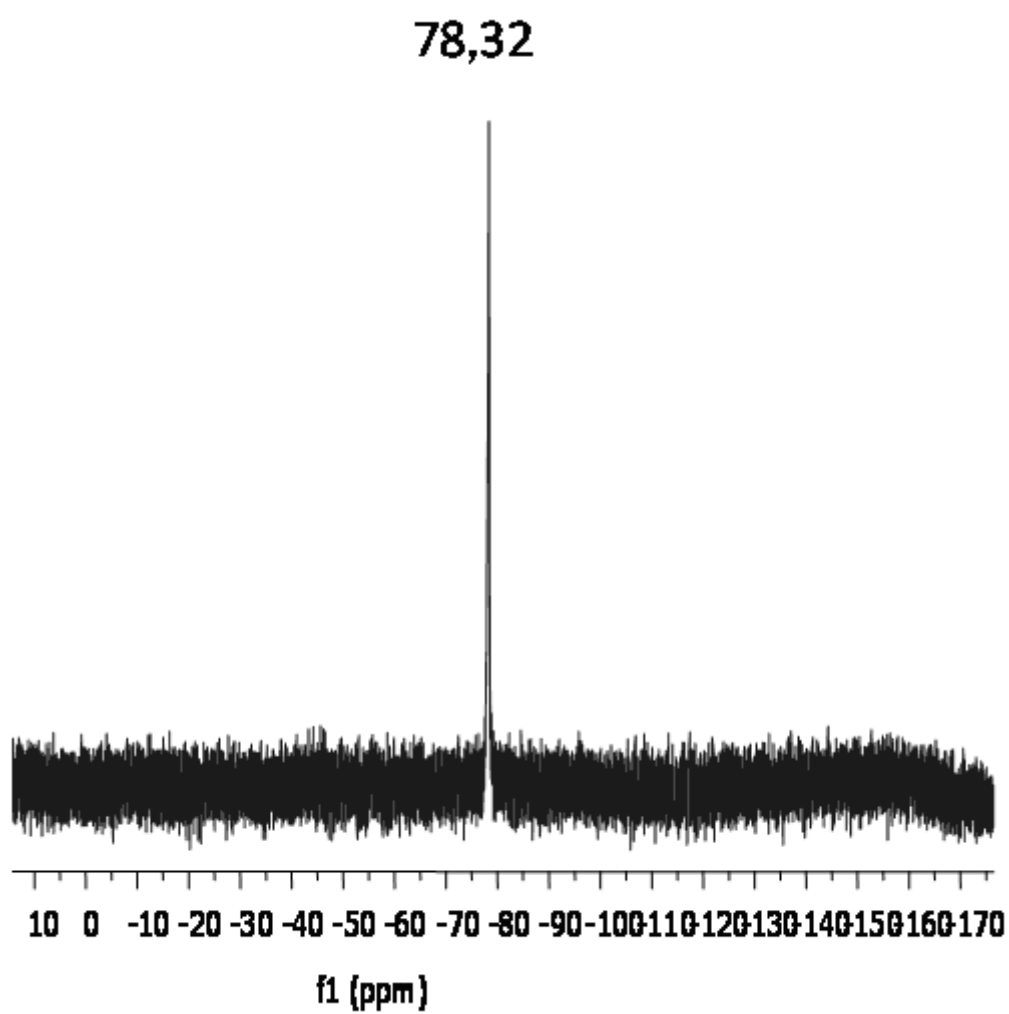


Figura 4(c)

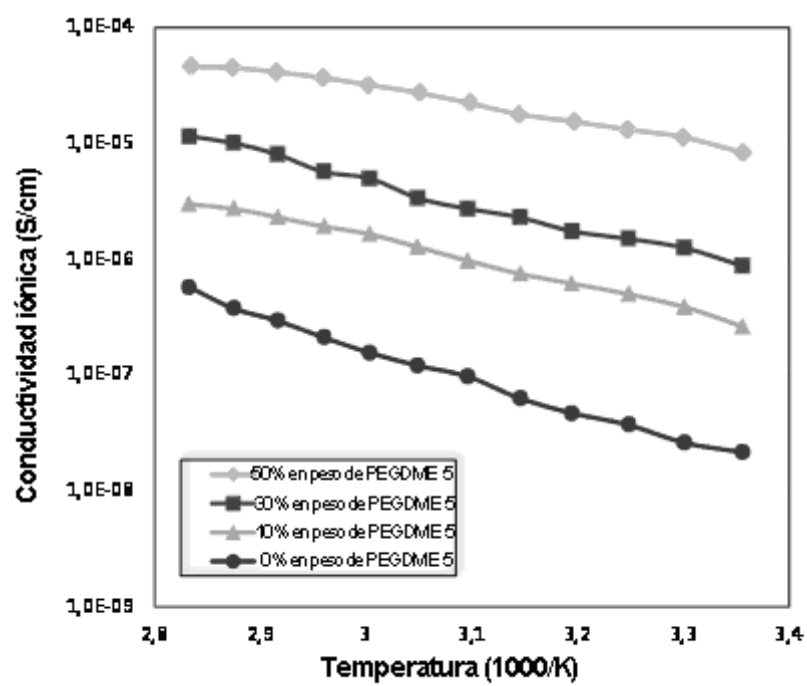


Figura 5