

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 513**

51 Int. Cl.:

H01M 50/105	(2011.01)	B32B 27/34	(2006.01)
H01M 50/124	(2011.01)	B32B 27/32	(2006.01)
H01M 50/14	(2011.01)	B32B 27/36	(2006.01)
H01M 50/129	(2011.01)	B32B 15/088	(2006.01)
H01M 10/0565	(2010.01)	B32B 15/09	(2006.01)
H01M 10/0525	(2010.01)	B32B 15/18	(2006.01)
B32B 15/085	(2006.01)	B32B 27/08	(2006.01)
B32B 15/02	(2006.01)	H01M 10/0564	(2010.01)
B32B 5/02	(2006.01)	H01M 50/119	(2011.01)
B32B 15/20	(2006.01)	H01M 50/121	(2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2019 PCT/KR2019/002754**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2019 WO19172721**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2019 E 19764067 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2024 EP 3709382**

54 Título: **Carcasa de tipo bolsa para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende la misma**

30 Prioridad:

09.03.2018 KR 20180028145
09.03.2018 KR 20180028146
07.03.2019 KR 20190026227

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.08.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

SHIN, WON KYUNG;
AHN, KYOUNG HO;
LEE, CHUL HAENG y
OH, JEONG WOO

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 976 513 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

Carcasa de tipo bolsa para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una batería secundaria de litio que incluye un material exterior de bolsa y, más particularmente, a una batería secundaria de litio que usa el material exterior de bolsa para una fuerza de acoplamiento mejorada con un electrolito polimérico en gel.

10

Antecedentes de la técnica

A medida que el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles han aumentado, la demanda de baterías secundarias como fuente de alimentación ha aumentado rápidamente. Entre tales baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía y potencial de funcionamiento, duración de la vida útil por ciclo prolongada y baja tasa de autodescarga.

15

En los últimos años, debido al creciente interés por las cuestiones medioambientales, se han realizado muchos estudios sobre vehículos eléctricos (EV) y vehículos eléctricos híbridos (HEV) que pueden sustituir a los vehículos que usan combustibles fósiles, tales como los vehículos de gasolina y los vehículos diésel, que son una de las principales causas de la contaminación del aire.

20

Tales vehículos eléctricos (EV), vehículos eléctricos híbridos (HEV) y similares usan, como fuente de alimentación de los mismos, una batería secundaria de níquel-hidruro metálico (Ni-MH), o una batería secundaria de litio de alta densidad de energía, alta tensión de descarga y estabilidad de rendimiento. Cuando la batería secundaria de litio se usa en un vehículo eléctrico, inevitablemente se requieren propiedades de densidad de energía, seguridad y vida útil a largo plazo significativamente superiores a las de una batería secundaria de litio pequeña convencional, además de una alta densidad de energía y propiedades capaces de producir un gran rendimiento en poco tiempo, ya que la batería debe usarse durante más de 10 años en condiciones duras.

25

30

A diferencia de una batería primaria que normalmente no es recargable, una batería secundaria, que es recargable y descargable, se ha estudiado activamente debido al desarrollo de campos de alta tecnología tales como cámaras digitales, teléfonos móviles, ordenadores portátiles y automóviles híbridos. Los ejemplos de una batería secundaria incluyen una batería de níquel-cadmio, una batería de níquel-hidruro metálico, una batería de níquel-hidrógeno, una batería secundaria de litio y similares. Entre las anteriores, una batería secundaria de litio tiene una tensión de funcionamiento de 3,6 V o superior y se usa como fuente de alimentación de un dispositivo electrónico portátil, o se usa en un vehículo híbrido que tiene un alto rendimiento conectando varias baterías en serie. La batería secundaria de litio tiene una tensión de funcionamiento 3 veces mayor que el de una batería de níquel-cadmio o una batería de níquel-hidruro metálico, y tiene excelentes propiedades de densidad de energía por unidad de peso, de modo que su uso está aumentando rápidamente.

35

40

Mientras tanto, la batería secundaria de litio puede clasificarse generalmente en una batería secundaria de metal de litio y una batería secundaria de iones de litio, y la batería secundaria de iones de litio puede usar un electrolito líquido, un electrolito polimérico (de tipo gel, de tipo sólido), un electrolito líquido iónico, y similares, como electrolito. En general, cuando se usa un electrolito líquido o un electrolito polimérico en gel, el electrolito líquido o el electrolito polimérico en gel se usa habitualmente en forma soldada y sellada que tiene una lata metálica cilíndrica o rectangular como receptáculo. Una batería que usa una lata metálica de este tipo como receptáculo tiene una forma fija y, por tanto, tiene la desventaja de limitar el diseño de aparatos eléctricos que usan la batería como fuente de alimentación y tiene dificultad en la reducción del volumen. Por consiguiente, se usa una batería secundaria de tipo bolsa en la que un conjunto de electrodos compuestos por ambos electrodos, un separador, y similares y un electrolito se introducen en la misma y se sella en una bolsa. Un material exterior de bolsa usado normalmente para una batería secundaria tiene una estructura de película de múltiples capas en la que se laminan secuencialmente una capa de resina interna que tiene adhesión térmica, sirviendo de ese modo como material de sellado, una película delgada metálica que sirve como capa de barrera de humedad y oxígeno mientras que se mantiene la resistencia mecánica, y una capa de resina exterior que actúa como sustrato y una capa de protección. Una batería secundaria de tipo bolsa de este tipo puede fabricarse de diversas formas, y tienen la ventaja de implementar la misma capacidad con un volumen y una masa más pequeños.

45

50

55

Sin embargo, una batería de tipo bolsa convencional tiene el problema de que se produce un cortocircuito interno en la batería debido a un impacto externo, y cuando se genera gas en el interior de la batería debido a una reacción de descomposición por oxidación de un electrolito en condiciones de altas temperaturas, no se controla el gas, teniendo de ese modo propiedades de almacenamiento y seguridad a alta temperatura bajas. Por consiguiente, existe una demanda para la mejora.

60

65 (Documento de patente 1) La publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2015-0131513 describe un conjunto de electrodos que incluye una capa de recubrimiento inorgánica y una batería secundaria que

incluye la misma.

(Documento de patente 2) El documento US 2016/145477 describe una composición de resina capaz de adherir de manera segura múltiples elementos en un tiempo corto sin tener que establecer un procedimiento de envejecimiento largo. La composición de resina incluye: (1) un (met)acrilato de uretano; (2) al menos uno seleccionado de un grupo de (met)acrilatos que tienen un grupo fosfato, agentes de acoplamiento de silano (met)acrílico, y (met)acrilatos que tienen un grupo isocianato; y (3) un (met)acrilato que tiene un grupo epoxi.

(Documento de patente 3) El documento JP 2017-228478 describe un material exterior para un dispositivo de almacenamiento de energía que incluye una capa de resina resistente al calor como capa exterior, una capa de resina termofusible como capa interior, y una capa de lámina metálica dispuesta entre ambas de estas capas.

(Solicitud de patente 4) El documento JP 2002 093384 A se refiere a una batería de tipo bolsa con un material de bolsa que incluye un material compuesto metal-resina que tiene buena estirabilidad. El objetivo del documento con tal material de bolsa es asegurar su deformación junto con la forma de la punta de la materia extraña que penetra en la bolsa. Esto, como resultado, impide un cortocircuito interno, mejora así la seguridad de la batería en este caso n o deseado de impacto externo.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que tiene un material exterior de bolsa capaz de mejorar la adhesión con un electrolito polimérico en gel, mejorando de ese modo el rendimiento mecánico, el almacenamiento a alta temperatura y la seguridad a alta temperatura en el interior de una batería.

Solución técnica

El alcance de la presente invención se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

Según la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que comprende un conjunto de electrodos, un electrolito polimérico en gel que incluye una red polimérica en la que un oligómero representado por la fórmula 1 a continuación se acopla en una estructura tridimensional, y un material exterior de bolsa que recibe el conjunto de electrodos y el electrolito polimérico en gel y que incluye una capa interior que contiene un grupo etilénicamente insaturado, en el que se acoplan el grupo etilénicamente insaturado y el oligómero, y en el que el grupo etilénicamente insaturado es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo acriloxilo y un grupo metacriloxilo:

[Fórmula 1]



en la fórmula 1 anterior,

A y A' son cada una independientemente una unidad que contiene al menos un grupo (met)acrilato, y C₁ es una unidad que contiene un grupo oxialquileno.

Efectos ventajosos

Una capa interior incluida en el material exterior de bolsa de la batería secundaria de litio según la presente invención contiene un grupo etilénicamente insaturado de modo que mientras un oligómero incluido en una composición de electrolito polimérico en gel se está curando a través de una reacción de polimerización por radicales, el grupo etilénicamente insaturado puede participar en la reacción de polimerización y acoplarse al oligómero.

Cuando se acoplan el oligómero y la capa interior, se mejora la adhesión entre el material exterior de bolsa y el electrolito polimérico en gel, de modo que pueden mejorarse el rendimiento mecánico y las propiedades de almacenamiento de una batería.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención.

Se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como que tienen el significado definido en los diccionarios usados habitualmente. Se entenderá adicionalmente que las expresiones o los términos deben interpretarse que tiene un significado que es consecuente

con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir de manera adecuada el significado de las expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

5 La terminología usada en el presente documento es con el propósito de describir realizaciones a modo de ejemplo particulares únicamente y no tiene la finalidad de limitar la presente invención. Los términos de una forma singular pueden incluir las formas plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

10 Se entenderá además que los términos "incluir", "comprender" o "tener" cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifica la presencia de características, números, etapas, elementos, o combinaciones de los mismos mencionados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, elementos, o combinaciones de los mismos.

15 Mientras tanto, a menos que se especifique lo contrario en la presente invención, "*" se refiere a una porción conectada entre los extremos de átomos o fórmulas químicas iguales o diferentes.

<Material exterior de bolsa para batería secundaria de litio>

20 El material exterior de bolsa para la batería secundaria de litio según la presente invención puede incluir una capa interior, una capa de resina exterior y una capa de metal ubicada entre la capa interior y la capa de resina exterior.

25 Una batería secundaria de litio que usa un electrolito líquido o electrolito polimérico en gel y similares típico se usó colocando un conjunto de electrodos y un electrolito en el interior de una lata metálica cilíndrica o rectangular, seguido de soldadura y sellado. Mientras tanto, una batería secundaria de litio rectangular es ventajosa en cuanto a proteger un conjunto de electrodos de un impacto externo y tiene un procedimiento de inyección de líquido sencillo. Sin embargo, la forma de la batería secundaria de litio rectangular está limitada y el volumen de la misma es difícil de reducir. Además, en cuanto a la seguridad, puesto que el procedimiento de exportar gas o líquido (procedimiento de venteo) no se realiza de manera uniforme, se acumulan calor interno y gas de modo que existe un gran riesgo de explosión debido a un sobrecalentamiento, y existe la desventaja de que se deteriore rápidamente el rendimiento de la batería.

30 Para superar las desventajas, en los últimos años, se ha desarrollado una batería secundaria de tipo bolsa que se fabrica colocando un conjunto de electrodos en el que un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador se laminan y se enrollan en un material exterior de bolsa, seguido de sellar y luego inyectar un electrolito líquido, o inyectar una composición de electrolito polimérico en gel, y luego curar la mezcla.

35 Mientras tanto, un material exterior de bolsa convencional tiene problemas en que el material exterior de bolsa no es capaz de mitigar un impacto externo aplicado a una batería secundaria de litio, provocando de ese modo el deterioro del rendimiento mecánico tal como la aparición de un cortocircuito interno en una batería, y no es capaz de suprimir un fenómeno de hinchamiento de batería que se produce debido a una generación de calor o ignición en el interior de la batería, de modo que las propiedades almacenamiento a alta temperatura y seguridad a alta temperatura son bajas.

40 Para resolver los problemas anteriores, la presente invención incluye, en una capa interior de un material exterior de bolsa, un grupo etilénicamente insaturado capaz de polimerización por radicales con un oligómero que constituye una composición de electrolito polimérico en gel de modo que cuando se cura la composición de electrolito polimérico en gel, no sólo se acoplan los oligómeros entre sí, sino que también el grupo etilénicamente insaturado se acopla a un oligómero.

45 Cuando se usa el material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio, la adhesión entre un electrolito polimérico en gel y un material exterior de bolsa es excelente, de modo que se mejoran la durabilidad y la rigidez mecánica de una batería secundaria de litio, impidiendo de ese modo un cortocircuito en la batería debido a un impacto externo. Además, incluso cuando se genera gas en la batería secundaria de litio debido a una reacción de descomposición por oxidación de un electrolito en las condiciones de altas temperaturas, es posible suprimir un fenómeno de hinchamiento de la batería, mejorando de ese modo las propiedades de seguridad a alta temperatura y almacenamiento a alta temperatura.

50 La capa interior tiene adhesión térmica, sirviendo de ese modo como material de sellado, y puede estar formada por al menos una capa. Por ejemplo, la capa interior puede estar formada por una estructura monocapa que incluye sólo una capa de resina, o puede estar formada por una estructura de múltiples capas que incluye además una capa independiente además de la capa de resina. Más específicamente, la capa interior puede incluir una primera capa que contiene una resina, y la resina puede incluir un grupo etilénicamente insaturado.

55 En otro ejemplo, la capa interior puede incluir una primera capa que contiene una resina y una segunda capa formada en la primera capa, y la segunda capa puede incluir un óxido inorgánico que contiene un grupo etilénicamente insaturado.

En primer lugar, cuando se forma una capa interior con una resina que incluye un grupo etilénicamente insaturado, puede incluirse un grupo etilénicamente insaturado en la resina usando un polímero que incluye el grupo etilénicamente insaturado. Alternativamente, una capa interior puede formarse recubriendo además un polímero que incluye un grupo etilénicamente insaturado en una capa de resina que está formada por un polímero.

Específicamente, como resina polimérica usada para formar la capa interior, pueden usarse uno o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en un terpolímero de polipropileno-butileno-etileno, polipropileno, polietileno, un copolímero de etileno-propileno, un copolímero de polietileno y ácido acrílico, y un copolímero de polipropileno y ácido acrílico.

Una resina polimérica que incluye un grupo etilénicamente insaturado es uno en el que la cadena principal y/o una cadena lateral de los polímeros enumerados anteriormente se sustituye con el grupo etilénicamente insaturado, y el grupo etilénicamente insaturado incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo acriloxilo y un grupo metacriloxilo.

A continuación, cuando la capa interior incluye una primera capa que incluye una resina y una segunda capa formada en la primera capa, en la que la segunda capa incluye un óxido inorgánico que contiene un grupo etilénicamente insaturado, el óxido inorgánico sustituido con el grupo etilénicamente insaturado se recubre en una superficie de la capa interior que está orientada hacia un electrolito polimérico en gel, de modo que cuando se cura una composición de electrolito polimérico en gel, un oligómero y el grupo etilénicamente insaturado pueden acoplarse entre sí para mejorar la adhesión con un material exterior de bolsa.

Además, puesto que la capa de recubrimiento incluye un óxido inorgánico, el impacto mecánico desde el exterior de una batería puede mitigarse adicionalmente mientras se mantiene el grosor de un material exterior de bolsa convencional, y pueden mejorarse las propiedades de seguridad y almacenamiento a alta temperatura.

Por ejemplo, el óxido inorgánico puede ser un óxido que incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Al, Ti, Zr, Sn, Ce, Mg, Ca, Zn, Y, Pb, Ba, Hf y Sr, y preferiblemente, puede ser un óxido que incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Al, Ti y Zr.

Mientras tanto, el óxido inorgánico puede ser un agente de acoplamiento de óxido inorgánico en el que un óxido de los elementos enumerados anteriormente se sustituye con un grupo etilénicamente insaturado, y el grupo etilénicamente insaturado puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo acriloxilo y un grupo metacriloxilo.

Más específicamente, cuando el agente de acoplamiento de óxido inorgánico sustituido con el grupo etilénicamente insaturado se recubre sobre la superficie de una primera capa que incluye una resina, la resina polimérica-óxido inorgánico-grupo etilénicamente insaturado se acoplan en orden para formar una segunda capa. En este momento, un óxido inorgánico incluido en el agente de acoplamiento de óxido inorgánico puede incluir SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , CaO , ZnO , Y_2O_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{(1-a)}\text{La}_a\text{Zr}_{(1-b)}\text{Ti}_b\text{O}_3$ ($0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, PLZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), BaTiO_3 , HfO_2 (hafnia), SrTiO_3 , y similares, y los óxidos inorgánicos enumerados anteriormente se caracterizan porque las propiedades físicas del mismo no cambian incluso a una alta temperatura de 200 °C o mayor. Más preferiblemente, el óxido inorgánico puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 .

Específicamente, el óxido inorgánico sustituido con el grupo etilénicamente insaturado es un compuesto de alcoxisilano sustituido con un grupo etilénicamente insaturado, y puede ser 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, y similares, pero no se limita a los compuestos enumerados anteriormente.

Mientras tanto, el grosor de la capa interior puede ser de 0,1 μm a 100 μm , preferiblemente de 0,5 μm a 100 μm , más preferiblemente de 1 μm a 100 μm . Cuando el grosor de toda la capa interior está dentro del intervalo anterior, se mejoran las propiedades mecánicas de un material exterior de bolsa, de modo que la forma del mismo se mantiene de manera constante y puede suprimirse la fuga de un electrolito.

Mientras tanto, cuando la capa interior incluye una primera capa que incluye una resina y una segunda capa que incluye un óxido inorgánico que contiene un grupo etilénicamente insaturado formada en la primera capa, el grosor de la segunda capa puede ser de 0,01 μm a 10 μm , preferiblemente de 0,05 μm a 7 μm , más preferiblemente de 0,1 μm a 5 μm . Cuando el grosor de la segunda capa formada para estar dentro del intervalo anterior, la durabilidad de un material exterior de bolsa y la adhesión a un electrolito son excelentes, el procedimiento de fabricación es económico, y la densidad de energía por volumen de una batería puede mantenerse por encima de un nivel predeterminado.

La capa de resina exterior es una capa de protección para mitigar un impacto externo, y puede estar formado por al menos una capa.

Específicamente, la capa de resina exterior puede incluir una única capa de una o una capa de material compuesto de dos o más seleccionados del grupo que consiste en una resina de polietileno, una resina de polipropileno, una resina de poli(tereftalato de etileno), nailon, una resina de polietileno de baja densidad (LDPE), una resina de polietileno de alta densidad (HDPE) y una resina polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).

En este momento, el grosor de la capa de resina exterior puede ser de 0,1 μm a 50 μm , preferiblemente de 0,5 μm a 50 μm , más preferiblemente de 1 μm a 50 μm . Cuando el grosor de la capa de resina exterior está dentro del intervalo anterior, las propiedades mecánicas de un material exterior de bolsa pueden mantenerse por encima de un nivel predeterminado y puede impedirse la fuga de un electrolito.

La capa de metal está ubicada entre la capa interior y la capa de resina exterior que sirve como capa de barrera de humedad y oxígeno mientras que mantiene la resistencia mecánica de una batería secundaria de litio por encima de un nivel predeterminado, y puede estar formado por al menos una capa.

Específicamente, la capa de metal puede incluir uno cualquiera o más seleccionado del grupo que consiste en una aleación de hierro (Fe), carbono (C), cromo (Cr) y manganeso (Mn), una aleación de hierro (Fe), carbono (C), cromo (Cr) y níquel (Ni) y aluminio (Al).

En este momento, el grosor de la capa de metal puede ser de 0,1 μm a 50 μm , preferiblemente de 0,5 μm a 50 μm , más preferiblemente de 1 μm a 50 μm . Cuando el grosor de la capa de metal está dentro del intervalo anterior, las propiedades mecánicas de un material exterior de bolsa pueden mantenerse por encima de un nivel predeterminado y puede impedirse la fuga de un electrolito.

<Batería secundaria de litio>

A continuación, se describirá una batería secundaria de litio según la presente invención. La batería secundaria de litio según la presente invención incluye un conjunto de electrodos, un electrolito polimérico en gel que incluye una red polimérica en la que un oligómero representado por la fórmula 1 a continuación se acopla en una estructura tridimensional, y un material exterior de bolsa que recibe el conjunto de electrodos y el electrolito polimérico en gel y que incluye una capa interior que contiene un grupo etilénicamente insaturado, en el que se acoplan el grupo etilénicamente insaturado y el oligómero y en el que el grupo etilénicamente insaturado es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo acriloxilo y un grupo metacriloxilo:



en la fórmula 1 anterior,

A y A' son cada una independientemente una unidad que contiene al menos un grupo (met)acrilato, y C₁ es una unidad que contiene un grupo oxialquileo. La descripción del material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio es igual que la descrita anteriormente y, por tanto, se omitirá la descripción detallada del mismo.

El conjunto de electrodos se proporciona laminando un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo y un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo con un separador interpuesto entre los mismos.

Específicamente, el electrodo positivo puede prepararse recubriendo una suspensión de material activo de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un material conductor y un disolvente en un colector de corriente de electrodo positivo.

El colector de corriente de electrodo positivo normalmente tiene un grosor de 3 μm a 500 μm , y no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, o aluminio o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de la intercalación y desintercalación reversible de litio, y específicamente, puede incluir un óxido compuesto de litio-metal que contiene uno o más metales tales como cobalto, manganeso, níquel o aluminio, y litio. Más específicamente, el óxido compuesto de litio-metal puede ser un óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO₂, LiMn₂O₄, etc.), un óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO₂, etc.), un óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO₂, etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, LiNi_{1-Y1}Mn_{Y1}O₂ (en el que 0<Y1<1), LiMn_{2-Z1}Ni_{Z1}O₄ (en el que 0<Z1<2), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, LiNi_{1-Y2}Co_{Y2}O₂ (en el que 0<Y2<1), etc.), un óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, LiCo_{1-Y3}Mn_{Y3}O₂ (en el que 0<Y3<1), LiMn_{2-Z2}Co_{Z2}O₄ (en el que 0<Z2<2), etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r1})O₂ (en el que 0<p1<1, 0<q1<1, 0<r1<1, p1+q1+r1=1) o Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r2})O₄ (en el que 0<p2<2, 0<q2<2, 0 < r2<2, p2+q2+r2=2), etc.), o un óxido a base de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, Li(Ni_{p3}Co_{q3}Mn_{r3}M_{s1})O₂ (en el que M se selecciona del grupo que

consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg y Mo, y p3, q3, r3 y s1 son cada uno una fracción atómica de elementos independientes, en el que $0 < p3 < 1$, $0 < q3 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s1 < 1$, $p3 + q3 + r3 + s1 = 1$) y similares, y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

5 Entre estos, debido al hecho de que pueden aumentarse las propiedades de capacidad y estabilidad de una batería, el óxido compuesto de litio-metal puede ser LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , un óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ o $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, etc.), o un óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, etc.), y similares. Cuando se considera un efecto de mejora notable según el control del tipo y razón de contenido de los elementos constituyentes que forman un óxido compuesto de litio-metal, el óxido compuesto de litio-metal puede ser $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$ o $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, y similares, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más los mismos.

15 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 60 % en peso al 98 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 98 % en peso, más preferiblemente del 80 % en peso al 98 % en peso basado en el peso total de un sólido excluyendo el disolvente de la suspensión de material activo de electrodo positivo.

20 El aglutinante es un componente para ayudar en el acoplamiento entre un material activo y un material conductor, y el acoplamiento a un colector de corriente. Específicamente, los ejemplos del aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno (PE), polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho de nitrilo-butadieno, caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, y similares. Normalmente, el aglutinante puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente del 1 % en peso al 15 % en peso, más preferiblemente del 1 % en peso al 25 10 % en peso basado en el peso total de un sólido excluyendo el disolvente de la suspensión de material activo de electrodo positivo.

30 El material conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad de un material activo de electrodo positivo. El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Los ejemplos del material conductor pueden incluir grafito; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; una fibra conductora tal como fibra de carbono y fibra de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como un derivado de polifenileno, y similares. Los ejemplos específicos de un material conductor disponible comercialmente pueden incluir una serie de negro de acetileno (productos de Chevron Chemical Company), negro de Denka (producto de Denka Singapore Private Limited, Gulf Oil Company, etc.), negro de Ketjen, serie EC (producto de Armac Company), Vulcan XC-72 (producto de Cabot Company) y Super P (producto de Timcal company). El material conductor puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente del 1 % en peso al 15 % en peso, más preferiblemente del 1 % en peso al 40 10 % en peso basado en el peso total de un sólido excluyendo el disolvente de la suspensión de material activo de electrodo positivo.

45 El disolvente puede incluir un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad tal que se logre la viscosidad preferida cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo y, de manera selectiva, el aglutinante y el material conductor, y similares. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad tal que la concentración de un sólido que incluye el material activo de electrodo positivo y, de manera selectiva, el aglutinante y el material conductor sea del 50 % en peso al 95 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 95 % en peso, más preferiblemente del 70 % en peso al 90 % en peso.

50 Además, el electrodo negativo puede prepararse recubriendo una suspensión de material activo de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un material conductor y un disolvente en un colector de corriente de electrodo negativo.

55 El colector de corriente de electrodo negativo normalmente tiene un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares, una aleación de aluminio-cadmio, y similares. Además, como en el caso del colector de corriente de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de corriente de electrodo negativo para mejorar la fuerza de acoplamiento de un material activo de electrodo negativo, y el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tal como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de material textil no tejido.

65 Los ejemplos del material activo de electrodo negativo pueden incluir una o dos o más clases de materiales activos de electrodo negativo seleccionados del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial, un material carbonoso; un metal (Me) tal como un óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce,

Ni o Fe; una aleación compuesta por los metales (Me); un óxido (MeOx) del metal (Me); y un material compuesto del metal (Me) y carbono.

5 El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 60 % en peso al 98 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 98 % en peso, más preferiblemente del 80 % en peso al 98 % en peso basado en el peso total de un sólido excluyendo el disolvente de la suspensión de material activo de electrodo negativo.

10 Las descripciones del aglutinante, el material conductor y el disolvente son las mismas que las descritas anteriormente y, por tanto, se omitirán descripciones detalladas de las mismas.

15 Como separador para aislar los electrodos entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, pueden usarse todos de un separador a base de poliolefina, que se conoce normalmente, o un separador de material compuesto que tiene una capa de material compuesto orgánico-inorgánico formado sobre un sustrato a base de olefina, pero la realización de la presente invención no se limita particularmente a los mismos.

El conjunto de electrodos se recibe en un material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio y una composición de electrolito polimérico en gel se inyecta a la misma para fabricar una batería secundaria de litio.

20 El electrolito polimérico en gel se forma inyectando la composición de electrolito polimérico en gel en un material exterior de bolsa de batería y luego realizando una reacción de polimerización, e incluye una red polimérica en la que un oligómero que contiene un grupo (met)acrilato y un grupo oxialquileo se acoplan en una estructura tridimensional. El oligómero que incluye el grupo (met)acrilato puede acoplarse en una estructura tridimensional teniendo una reacción de polimerización por radicales con un óxido inorgánico sustituido con el grupo etilénicamente insaturado, así como entre oligómeros.

25 El oligómero está representado por la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]

30 $A-C_1A'$

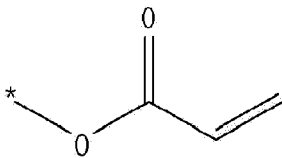
En la fórmula 1, A y A' son cada una independientemente una unidad que contiene a grupo (met)acrilato, y C₁ es una unidad que contiene un grupo oxialquileo.

35 Específicamente, las unidades A y A' son unidades que incluyen un grupo (met)acrilato tal que un oligómero puede acoplarse en una estructura tridimensional para formar una red polimérica. Las unidades A y A' pueden derivarse de un monómero que incluye un (met)acrilato o ácido (met)acrílico monofuncional o polifuncional.

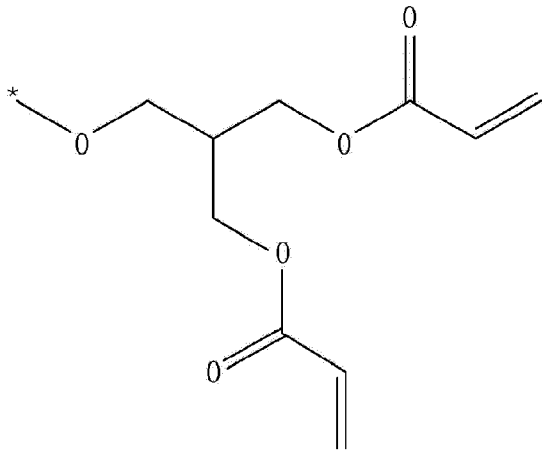
40 Por ejemplo, las unidades A y A' pueden contener cada una independientemente al menos una de las unidades representadas por la fórmula A-1 a la fórmula A-5 a continuación.

[Fórmula A-1]

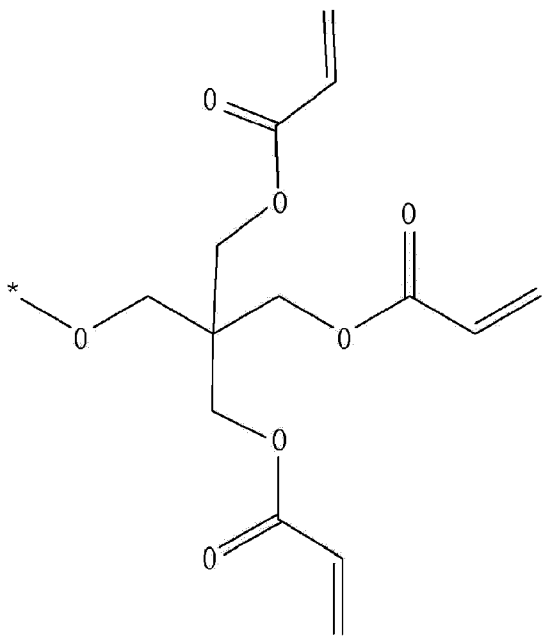
45



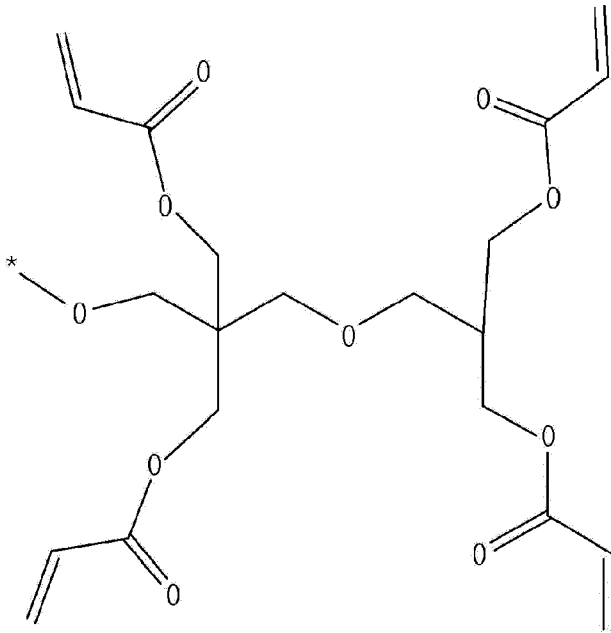
[Fórmula A-2]



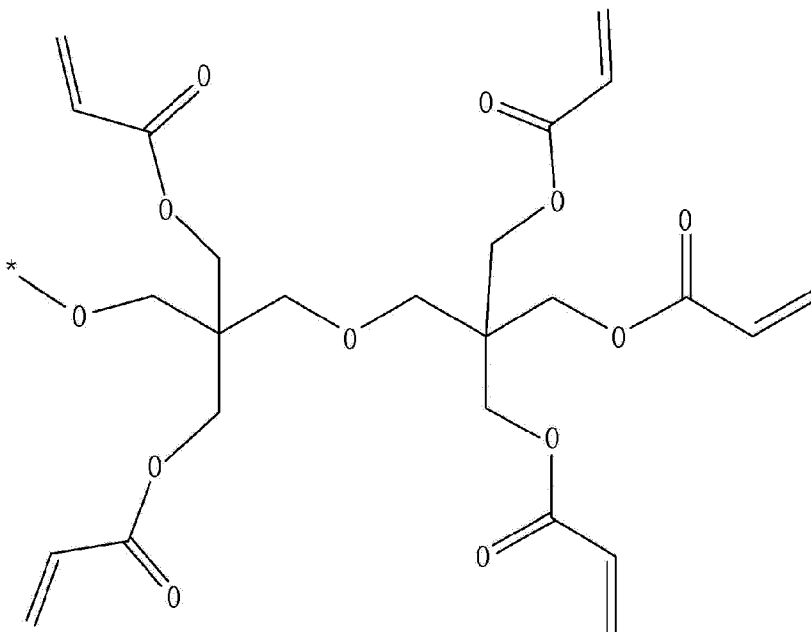
[Fórmula A-3]



[Fórmula A-4]

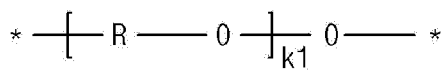


5 [Fórmula A-5]



10 La unidad C₁ puede incluir una unidad representada por la fórmula C₁₋₁.

[Fórmula C₁₋₁]



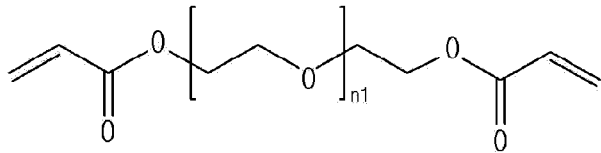
15 En la fórmula C₁₋₁, R es un grupo alqueno de tipo lineal o de tipo ramificado sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y k₁ es un número entero de 1 a 30.

En otro ejemplo, en la fórmula C₁-1, R puede ser -CH₂CH₂- o -CHCH₃CH₂-.

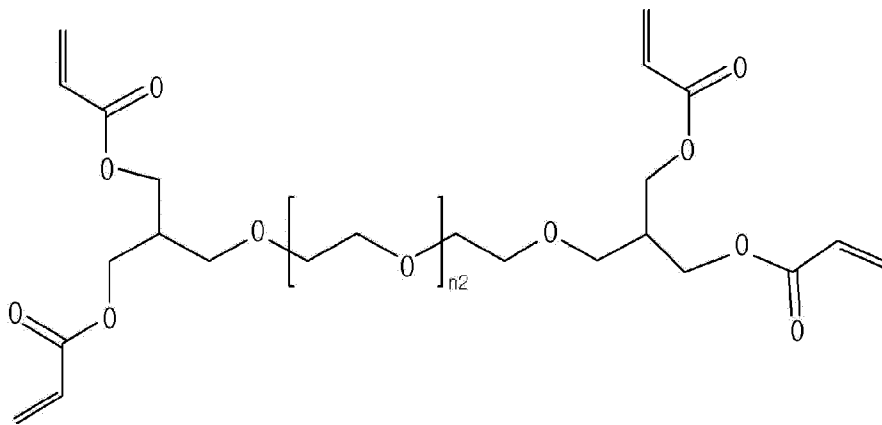
Por ejemplo, según una realización de la presente invención, un oligómero que formar una red polimérica puede ser al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en la fórmula 1-1 a la fórmula 1-5 a continuación.

5

[Fórmula 1-1]

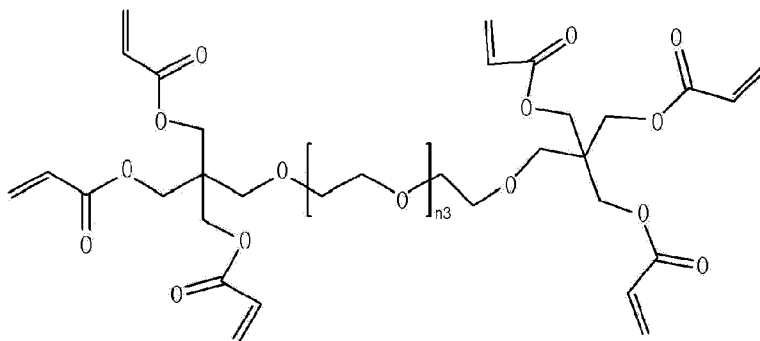


10 [Fórmula 1-2]

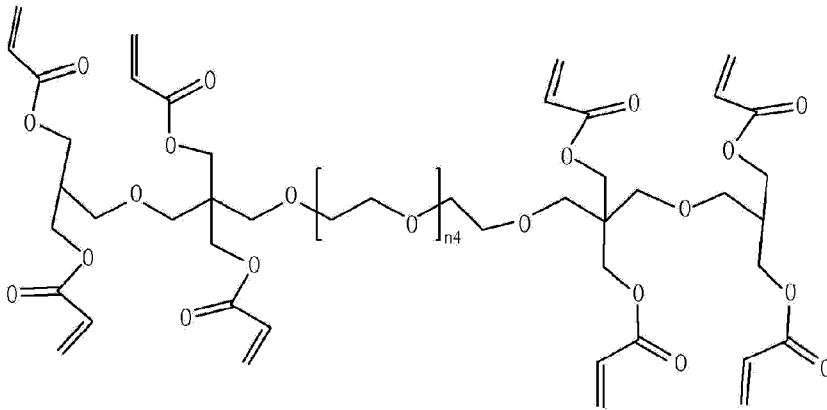


15

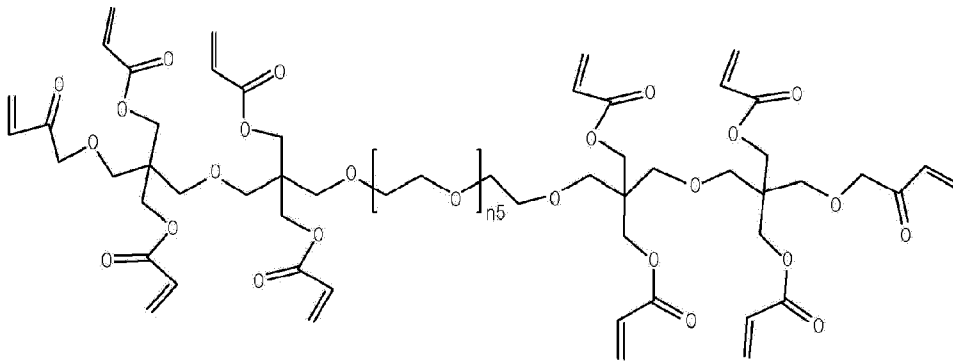
[Fórmula 1-3]



[Fórmula 1-4]



[Fórmula 1-5]

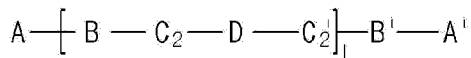


5

En la fórmula 1-1 a la fórmula 1-5, n_1 a n_5 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 20.000, preferiblemente un número entero de 1 a 10.000, y más preferiblemente un número entero de 1 a 5.000.

10 En otro ejemplo, el oligómero pues de estar representado por la fórmula 2 a continuación.

[Fórmula 2]



15

En la fórmula 2, A y A' son cada una independientemente una unidad que contiene un grupo (met)acrilato, que son iguales que las descritas anteriormente, B y B' son cada una independientemente una unidad que contiene un grupo amida, C_2 y C_2' son cada una independientemente una unidad que contiene un grupo oxialquileo, D es una unidad que contiene un grupo siloxano, y l es un número entero de 1 a 200.

20

Mientras tanto, l puede ser preferiblemente un número entero de 10 a 200, más preferiblemente de 20 a 200. Cuando l está en el intervalo anterior, mientras que las propiedades mecánicas de un polímero formado por el oligómero son altas, la fluidez del mismo se mantiene por encima de un nivel predeterminado, de modo que el polímero puede dispersarse de manera uniforme en el interior de una batería.

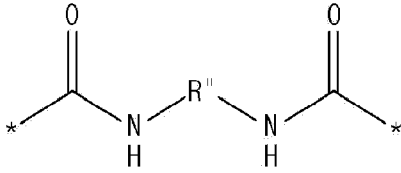
25

Además, B y B' son cada una independientemente una unidad que contiene un grupo amida, que controlan las propiedades de transferencia de iones y confiere propiedades mecánicas en la implementación de un electrolito polimérico.

30

Por ejemplo, B y B' puede incluir cada una independientemente una unidad representada por la fórmula B-1 a continuación.

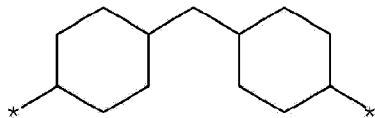
[Fórmula B-1]



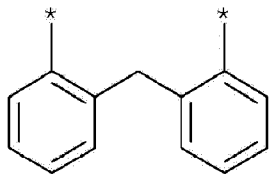
5 En la fórmula B-1, R'' es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquileo lineal o no lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo bicicloalquileo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arileno sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, una unidad representada por la fórmula R''-1 a continuación, y una unidad representada por la fórmula R''-2 a continuación

10

[Fórmula R''-1]

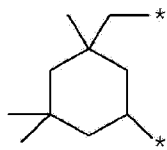


15 [Fórmula R''-2]

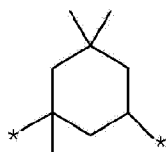


20 En otro ejemplo, en la fórmula B-1, R'' puede incluir al menos una de las unidades representadas por las fórmulas R''-3 a R''-8 a continuación.

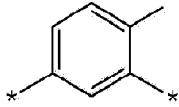
[Fórmula R''-3]



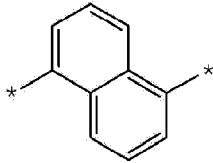
25 [Fórmula R''-4]



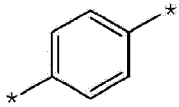
[Fórmula R''-5]



5 [Fórmula R''-6]



10 [Fórmula R''-7]



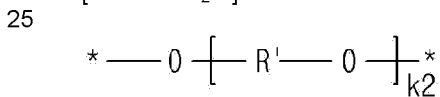
[Fórmula R''-8]



Además, en la implementación del electrolito polimérico de la presente invención, las unidades C₂ y C₂' son cada una independientemente una unidad que contiene un grupo oxialquileno. Las unidades C₂ y C₂' se usan para controlar la disociación y la capacidad de transporte de iones de la sal en la red polimérica.

20 Por ejemplo, C₂ y C₂' pueden incluir cada una independientemente una unidad representada por la fórmula C₂-1 a continuación.

[Fórmula C₂-1]



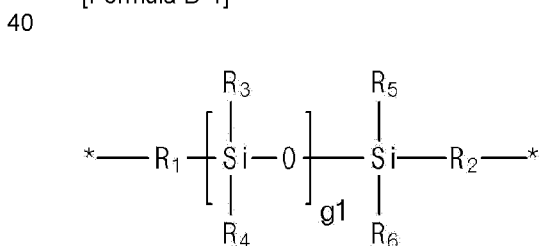
30 En la fórmula C₂-1, R' es un grupo alquileno de tipo lineal o de tipo ramificado sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y k₂ es un número entero de 1 a 30.

En otro ejemplo, en la fórmula C₂-1, R' puede ser -CH₂CH₂- o -CHCH₃CH₂-.

35 Además, la unidad D contiene un grupo siloxano y es para controlar las propiedades mecánicas y la afinidad con el separador. Específicamente, una estructura para asegurar la flexibilidad en una región distinta de la región de una estructura rígida debida a un enlace bond puede formarse en la red polimérica.

Por ejemplo, la unidad D puede incluir una unidad representada por la fórmula D-1.

[Fórmula D-1]

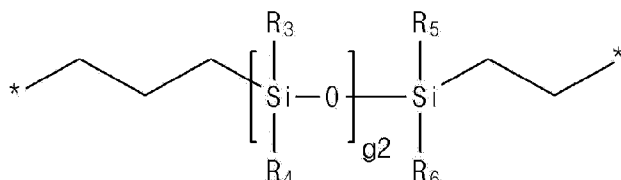


5 En la fórmula D-1, R₁ y R₂ son grupos alqueno lineales o no lineales que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, R₃, R₄, R₅ y R₆ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, y g₁ es un número entero de 1 a 400. Mientras tanto, g₁ puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 300, más preferiblemente de 1 a 200.

En otro ejemplo, la unidad D puede incluir una unidad representada por la fórmula D-2 a continuación.

[Fórmula D-2]

10

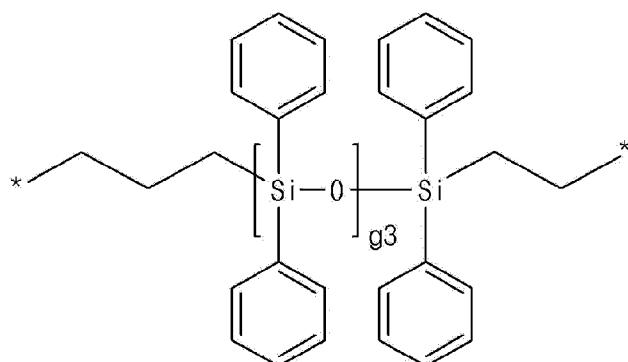


15 En la fórmula D-2, R₃, R₄, R₅ y R₆ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, y g₂ puede ser un número entero de 1 a 400, preferiblemente un número entero de 1 a 300, más preferiblemente un número entero de 1 a 200.

Más específicamente, D-1 puede ser al menos una seleccionada de las unidades representadas por las fórmulas D-3 y D-4 a continuación.

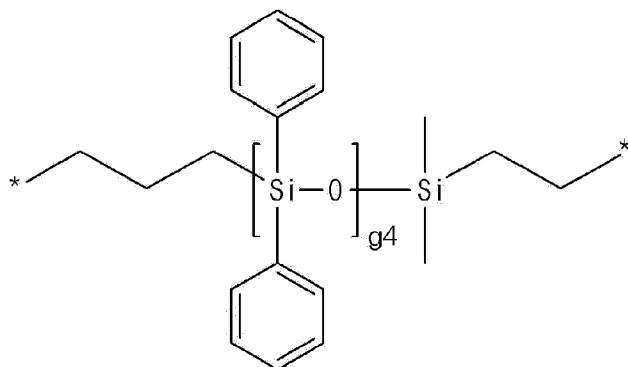
[Fórmula D-3]

20



[Fórmula D-3]

25

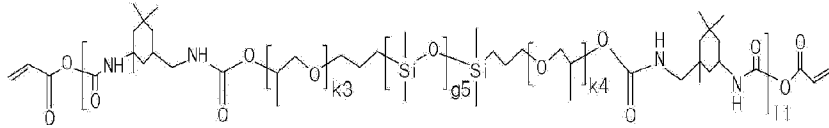


30 En las fórmulas D-3 y D-4, g₃ y g₄ pueden ser cada uno independientemente un número entero de 1 a 400, preferiblemente un número entero de 1 a 300, y más preferiblemente un número entero de 1 a 200.

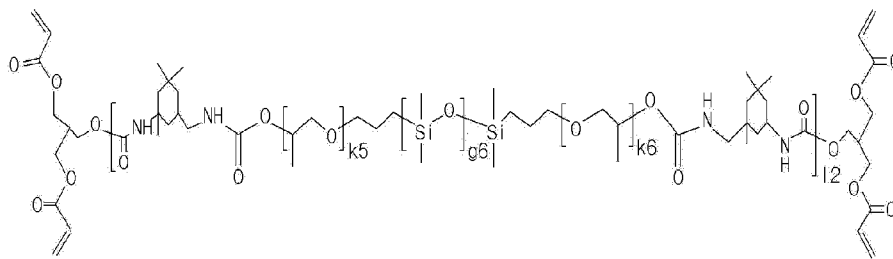
30

Por ejemplo, según una realización de la presente invención, el oligómero que formar una red polimérica puede ser al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 2-1 a 2-5 a continuación.

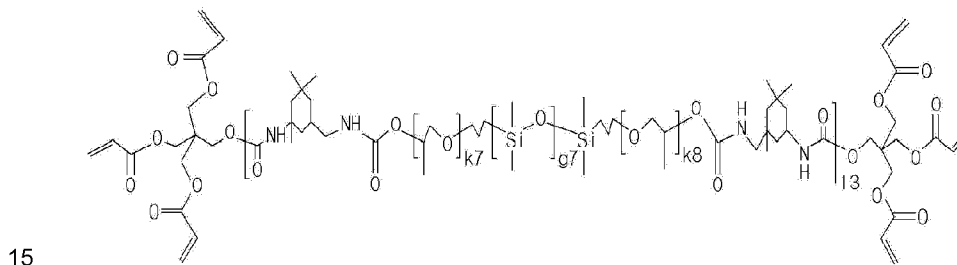
5 [Fórmula 2-1]



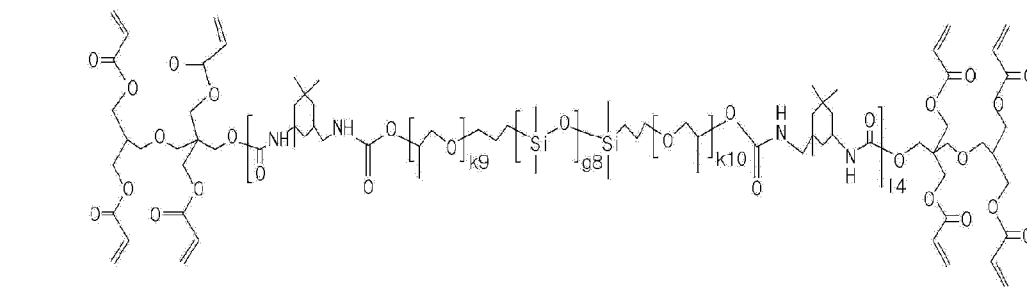
10 [Fórmula 2-2]



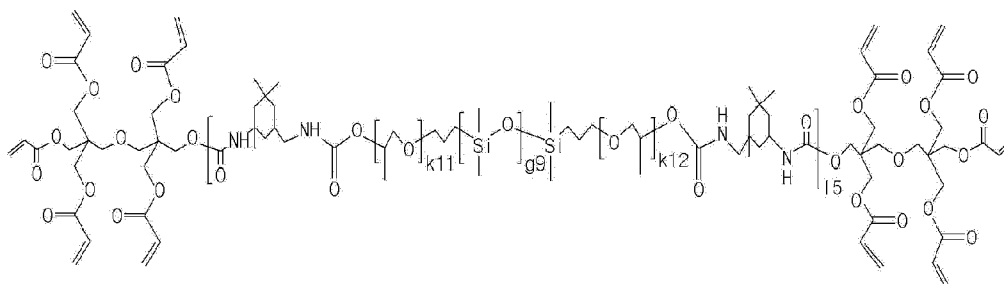
[Fórmula 2-3]



[Fórmula 2-4]



[Fórmula 2-5]



5 Mientras tanto, en las fórmulas 2-1 a 2-5, k_3 a k_{12} son cada uno independientemente un número entero de 1 a 30, g_5 a g_8 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 400, e l_1 a l_5 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 200.

10 Mientras tanto, l_1 a l_5 pueden ser, preferiblemente, cada uno independientemente un número entero de 1 a 150. Cuando l_1 a l_5 están en el intervalo anterior, mientras que las propiedades mecánicas de un polímero formado por el oligómero son altas, la fluidez del mismo se mantiene por encima de un nivel predeterminado, de modo que el polímero puede dispersarse de manera uniforme en el interior de una batería.

15 Además, el oligómero de la presente invención puede tener un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 100.000 g/mol. Cuando el peso molecular promedio en peso del oligómero está en el intervalo anterior, puede mejorarse de manera eficaz la resistencia mecánica de una batería que incluye el mismo.

20 Mientras tanto, el electrolito polimérico en gel se forma preferiblemente inyectando una composición de electrolito polimérico en gel que incluye el oligómero en un material exterior de bolsa y luego curando la composición.

25 Más específicamente, una batería secundaria según la presente invención puede fabricarse (a) insertando un conjunto de electrodos compuesto por un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo en un material exterior de bolsa de batería, y (b) inyectando en el material exterior de bolsa de batería la composición para un electrolito polimérico en gel según la presente invención, seguido de polimerización para formar un electrolito polimérico en gel.

30 En este momento, puede realizarse la reacción de polimerización, por ejemplo, mediante E-BEAM, rayos gamma y/o un procedimiento de envejecimiento a temperatura ambiente/alta temperatura (polimerización térmica).

Mientras tanto, la composición para un electrolito polimérico en gel puede incluir una sal de litio, un disolvente orgánico no acuoso, y un iniciador de polimerización además del oligómero.

35 Puede usarse cualquier sal de litio sin limitación particular siempre que se use normalmente en un electrolito para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, la sal de litio puede incluir Li^+ como iones positivos, y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como iones negativos. La sal de litio puede incluir un único material o una mezcla de dos o más materiales, cuando sea necesario. La sal de litio puede incluirse normalmente en una composición para un electrolito polimérico en gel a una concentración de 0,8 M a 2 M, específicamente de 0,8 M a 1,5 M. Sin embargo, la concentración de la sal de litio no se limita al intervalo anterior, y la sal de litio puede incluirse a una concentración alta de 2 M o mayor dependiendo de otros componentes en la composición para un electrolito polimérico en gel.

45 Cualquier disolvente orgánico no acuoso usado normalmente en un electrolito para una batería secundaria de litio puede usarse sin limitación como disolvente orgánico no acuoso. Por ejemplo, un compuesto de éter, un compuesto de éster, un compuesto de amida, un compuesto de carbonato lineal o un compuesto de carbonato cíclico puede usarse solo o en una combinación de dos o más de los mismos. Entre los anteriores, los ejemplos típicos pueden incluir un compuesto de carbonato cíclico, un compuesto de carbonato lineal, o una mezcla de los mismos.

50 Los ejemplos específicos del compuesto de carbonato cíclico pueden incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno y carbonato de fluoroetileno (FEC), o una mezcla de dos o más de los mismos. Además, los ejemplos específicos del compuesto de carbonato lineal pueden incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC),

55

carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo y carbonato de etilpropilo, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero no se limitan a los mismos.

Específicamente, entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, puede usarse un carbonato cíclico tal como carbonato de etileno y carbonato de propileno que son disolventes orgánicos que tienen alta viscosidad y alta constante dieléctrica, disociando de ese modo una sal de litio en un electrolito bien. Cuando un carbonato lineal tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo que tiene baja viscosidad y baja constante dieléctrica se mezcla con tal carbonato cíclico en una razón apropiada y se usa, puede prepararse un electrolito que tenga alta conductividad eléctrica.

Además, entre los disolventes orgánicos no acuosos, el compuesto de éter puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter y etil propil éter, o una mezcla mixture de dos o más de los mismos, pero no se limita a los mismos.

Además, entre los disolventes orgánicos no acuosos, el compuesto de éster puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en ésteres lineales tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo y propionato de butilo; y ésteres cíclicos tales como γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona y ε -caprolactona, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero no se limita a los mismos.

El iniciador de polimerización es un compuesto que se descompone por calor, un ejemplo no limitativo del mismo puede ser de 30 °C a 100 °C, específicamente de 60 °C a 80 °C, en una batería, o se descompone a temperatura ambiente (de 5 °C a 30 °C) para formar un radical. En este momento, el radical formado puede iniciar una reacción por radicales libres con un grupo funcional tal como un grupo (met)acrilato en el oligómero para formar una red polimérica a través de la reacción de polimerización entre los oligómeros. A medida que se forma la red polimérica, el curado mediante el enlace entre los oligómeros puede avanzar para formar un electrolito polimérico en gel.

El iniciador de polimerización puede ser cualquier iniciador de polimerización típico conocido en la técnica, y puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de base azoica, un compuesto a base de peróxido, o una mezcla de los mismos.

Por ejemplo, el iniciador de polimerización puede ser un peróxido orgánico o un hidroperóxido tal como peróxido de benzoílo, peróxido de acetilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de di-terc-butilo, peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, hidroperóxido de cumilo y peróxido de hidrógeno, o al menos un compuesto azoico seleccionado del grupo que consiste en 2,2'-azobis(2-cianobutano), 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo, 2,2'-azobis(metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), y 2,2'-azobisdimetil-valeronitrilo (AMVN), pero no se limita a los mismos.

El iniciador de polimerización puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total del oligómero. Cuando el iniciador de polimerización se incluye en el intervalo anterior, puede minimizarse la cantidad restante de iniciador de polimerización no reaccionado, y puede realizarse la gelificación por encima de un nivel predeterminado.

Según otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio como celda unitaria y un bloque de baterías que incluye el mismo. El módulo de batería y el bloque de baterías incluyen la batería secundaria de litio que tiene alta capacidad, altas propiedades de tasa y propiedades de ciclo y, por tanto, puede usarse como fuente de alimentación de un dispositivo de tamaño mediano y grande seleccionado del grupo que consiste en un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable y un sistema de almacenamiento de energía.

Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a ejemplos específicos.

Ejemplos

1. Ejemplo 1

(1) Preparación de material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio

Se fundieron una resina de polipropileno y una resina de poliéster (PET), y a aproximadamente 220 °C, se mezclaron la resina de polipropileno y la resina de poliéster y se hilaron a una razón en peso de 6:4 para preparar un soporte de material textil no tejido poroso que tenía un grosor de 80 μ m.

Después de eso, se fundió la resina de polipropileno, y luego usando un método de hilera en T (rasqueta), se cargó la resina de polipropileno en los poros internos del soporte no tejido para preparar una capa de resina de

polipropileno que tiene un grosor total de aproximadamente 80 μm .

Sobre una superficie de una película delgada de aluminio (40 μm), se unió la capa de resina de polipropileno, y luego sobre la otra superficie de la película delgada de aluminio, se unió una capa de PET/nylon (capa de resina exterior, 40 μm).

Después de eso, se fundió una resina de polipropileno que incluye un grupo vinilo, y se aplicó la resina de polipropileno fundida que incluye un grupo vinilo sobre la otra superficie de la capa de resina de polipropileno y se comprimió para formar una capa interior que incluye el grupo vinilo, fabricando de ese modo un material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio.

(2) Fabricación de un conjunto de electrodos

(1) Preparación de disolución de prelitiación

Se añadieron el 94 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, el 3 % en peso de negro de carbono como material conductor y el 3 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) que es un disolvente para preparar una suspensión de mezcla de electrodo positivo. Se aplicó la suspensión de mezcla de electrodo positivo a una película delgada de aluminio (Al) que tenía un grosor de aproximadamente 20 μm , que es un colector de corriente de electrodo positivo, se secó y luego se prensó con rodillo para fabricar un electrodo positivo.

Se añadieron el 96 % en peso de polvo de carbono como material activo de electrodo negativo, el 3 % en peso de PVDF como aglutinante y el 1 % en peso de negro de carbono como material conductor a NMP que es un disolvente para preparar una suspensión de mezcla de electrodo negativo. Se aplicó la suspensión de mezcla de electrodo negativo a una película delgada de cobre (Cu) que tenía un grosor de aproximadamente 10 μm , que es un colector de corriente de electrodo negativo, se secó y luego se prensó con rodillo para fabricar un electrodo negativo.

Se laminaron de manera secuencial el electrodo positivo, el electrodo negativo y un separador compuesto por tres capas de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP) para fabricar un conjunto de electrodos.

(3) Preparación de electrolito polimérico en gel

Se añadieron 94,99 g de un disolvente orgánico en el que 1 M de LiPF_6 se disuelve en carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC) = 3:7 (razón volumétrica) con 5 g de un compuesto ($n=3$) representado por la fórmula 1-1 y 0,01 g de 2,2'-azobis (2-metilpropionato) de dimetilo (CAS No. 2589-57-3), que es un iniciador de polimerización, para preparar una composición de electrolito polimérico en gel.

(4) Fabricación de una batería secundaria de litio

Se recibió el conjunto de electrodos en una bolsa fabricada con el material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio, y luego se inyectó la composición de electrolito polimérico en gel a la misma y se calentó durante 5 horas a 65 °C para fabricar una batería secundaria de litio que incluye un electrolito polimérico en gel térmicamente polimerizado.

2. Ejemplo 2

Se prepararon un material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque, cuando se forma la capa interior, se usó polipropileno que incluye un grupo acriloxilo en lugar de polipropileno que incluye un grupo vinilo.

3. Ejemplo 3

Se fundieron una resina de polipropileno y una resina de poliéster (PET), y a aproximadamente 220 °C, se mezclaron la resina de polipropileno y la resina de poliéster y se hilaron a una razón en peso de 6:4 para preparar un soporte de material textil no tejido poroso que tenía un grosor de 80 μm .

A continuación, se fundió la resina de polipropileno, y luego usando un método de hilera en T (rasqueta), se cargó la resina de polipropileno en los poros internos del soporte no tejido para preparar una capa de resina de polipropileno que tenía un grosor total de aproximadamente 80 μm .

Sobre una superficie de una película delgada de aluminio (40 μm), se unió la capa de resina de polipropileno, y luego sobre la otra superficie de la película delgada de aluminio, se unió una capa de PET/nylon que es una capa de resina exterior (40 μm).

Después de eso, sobre la otra superficie de la capa de resina de polipropileno, se recubrió una composición formada añadiendo un agente de acoplamiento de silano (viniltrietoxisilano) sustituido con un grupo vinilo como grupo etilénicamente insaturado a un disolvente etanol para formar una capa interior, preparando de ese modo un material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio.

5

Después de eso, se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1.

4. Ejemplo 4

10 Se prepararon un material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque, cuando se prepara el material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio, se recubrió una composición añadida con un agente de acoplamiento de silano (3-metacriloxipropiltrimetoxisilano) sustituido con metacriloxilo como grupo etilénicamente insaturado para formar una capa interior.

15

[Ejemplos comparativos]

1. Ejemplo comparativo 1

20 Se prepararon un material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la resina de polipropileno fundida que contiene un grupo vinilo no se aplicó en la capa interior.

2. Ejemplo comparativo 2

25

Se prepararon un material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque, cuando se prepara el material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio, se recubrió una composición añadida con un agente de acoplamiento de silano en la que no se sustituyó un grupo etilénicamente insaturado (tetraetoxisilano) en lugar de un agente de acoplamiento de silano (viniltrietoxisilano) sustituido con un grupo vinilo como grupo etilénicamente insaturado para formar una capa interior.

30

[Ejemplos experimentales]

1. Ejemplo experimental 1: Prueba de penetración de clavo

35

Se dejó caer un clavo metálico que tenía un diámetro de 2,5 mm a una velocidad de 600 mm/min a cada una de las baterías secundarias de litio completamente cargadas fabricadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos para realizar una prueba de evaluación de seguridad de las baterías secundarias de litio por medio de un impacto mecánico y un cortocircuito interno.

40

En este momento, se produjo un cortocircuito interno en la batería secundaria de litio debido al impacto mecánico producido por el clavo metálico, y cuando el calor generado de ese modo en la batería dio como resultado la ignición, se determinó que la seguridad de la batería secundaria era deficiente.

45

[Tabla 1]

	Medición de ignición (número de ignición/número total de experimentos)
Ejemplo 1	0 / 5
Ejemplo 2	0 / 5
Ejemplo 3	0 / 5
Ejemplo 4	0 / 5
Ejemplo comparativo 1	5 / 5
Ejemplo comparativo 2	3 / 5

50 Tal como se muestra en la tabla 1, se confirmó que la batería secundaria de litio según una realización de la presente invención no experimentó ignición incluso aunque el clavo penetró en la celda. Esto es porque la adhesión entre el material exterior de bolsa y el electrolito polimérico en gel era excelente, de modo que se suprimió un cortocircuito interno en la batería y, por tanto, se redujo la generación de calor interno. Mientras tanto, se confirmó que las baterías secundarias de litio según los ejemplos comparativos no tenían adhesión entre el electrolito polimérico en gel y el material exterior de bolsa, de modo que no se suprimió un cortocircuito interno y, por tanto, el calor generado en las baterías dio como resultado la ignición.

55

2. Ejemplo experimental 2: Prueba de exposición a alta temperatura

Para confirmar la durabilidad a alta temperatura para cada una de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos, una batería secundaria de litio completamente cargada con el 100 % de estado de carga (SOC) se dejó durante 5 horas a una temperatura de 150 °C (velocidad de aumento de temperatura de 5 °C/min), y si hubo ignición o no y se midió el tiempo de inicio de ignición (prueba de caja caliente). Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Ignición o no ignición	Tiempo de inicio de ignición (min)
Ejemplo 1	X	-
Ejemplo 2	X	-
Ejemplo 3	X	-
Ejemplo 4	X	-
Ejemplo comparativo 1	O	11
Ejemplo comparativo 2	O	60

Los resultados muestran que las baterías de los ejemplos no experimentaron ignición cuando se almacenaron a 150 °C. Sin embargo, en el caso del ejemplo comparativo 1, la batería experimentó ignición sólo después de 11 minutos después de almacenarse a 150 °C, y en el caso del ejemplo comparativo 2, la batería experimentó ignición sólo después de 60 minutos después de almacenarse a 150 °C.

3. Ejemplo experimental 3: Prueba de propiedades de almacenamiento a alta temperatura (prueba de hinchamiento)

Cada una de las baterías secundarias de litio de los ejemplos y los ejemplos comparativos se cargó completamente con el 100 % de estado de carga (SOC) y se dejó durante 24 horas a 120 °C para medir el grosor de la batería secundaria de litio para medir el cambio en el grosor antes y después de dejarse reposar la batería secundaria de litio, determinando de ese modo el grado de hinchamiento de la batería. Los resultados se muestran en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Tasa de cambio de grosor de batería (%)
Ejemplo 1	5
Ejemplo 2	7,5
Ejemplo 3	5
Ejemplo 4	7,5
Ejemplo comparativo 1	25
Ejemplo comparativo 2	15

A alta temperatura (120 °C), se generó una gran cantidad de gas en la batería debido al fenómeno de volatilización de los componentes en el electrolito polimérico en gel y la reacción de descomposición del electrolito en una interfase de electrodo. Como resultado, haciendo referencia a la tabla 3, en el caso de las baterías secundarias de litio según los ejemplos comparativos que tienen baja adhesión entre la bolsa y el electrolito polimérico en gel, puede observarse que el fenómeno de hinchamiento de las baterías era notable. Sin embargo, en el caso de baterías secundarias de litio según los ejemplos, se aumentó la adhesión entre la bolsa y el electrolito polimérico en gel, suprimiendo de ese modo el fenómeno de hinchamiento de las baterías, de modo que puede confirmarse que la tasa de cambio de grosor de batería era baja.

REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria de litio que comprende:

5 un conjunto de electrodos;

un electrolito polimérico en gel incluyendo una red polimérica en la que un oligómero representado por la fórmula 1 a continuación se acopla en una estructura tridimensional; y

10 un material exterior de bolsa que recibe el conjunto de electrodos y el electrolito polimérico en gel, e incluye una capa interior que contiene un grupo etilénicamente insaturado, en la que se acoplan el grupo etilénicamente insaturado y el oligómero, y

15 en la que el grupo etilénicamente insaturado es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo acriloxilo y un grupo metacriloxilo:



en la fórmula 1 anterior,

20

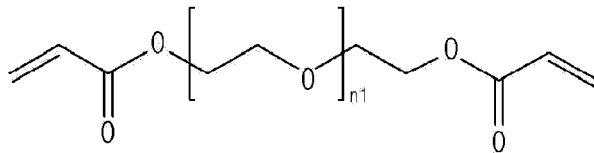
A y A' son cada una independientemente una unidad que contiene al menos un grupo (met)acrilato, y

C₁ es una unidad que contiene un grupo oxialquileno.

25 2. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el oligómero comprende al menos un compuesto seleccionado de los compuestos representados por la fórmula 1-1 a la fórmula 1-5 a continuación:

[Fórmula 1-1]

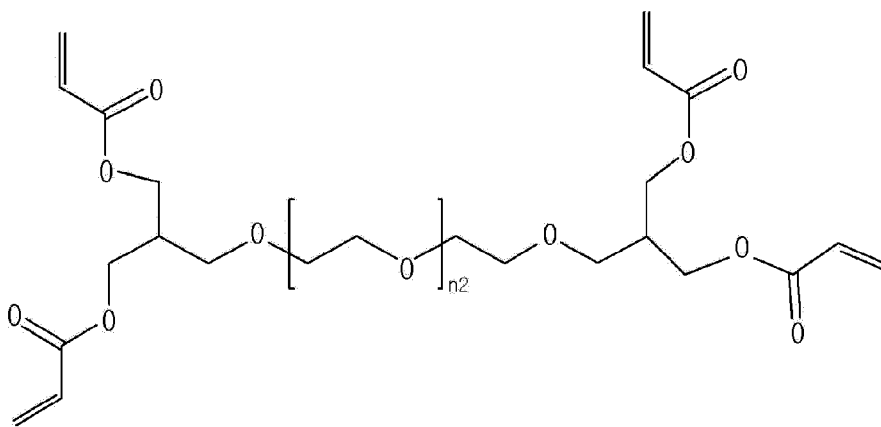
30



(en la fórmula 1-1 anterior, n1 es un número entero de 1 a 20.000)

35

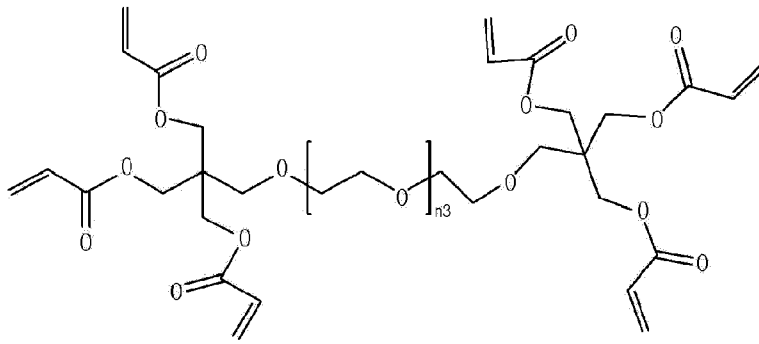
[Fórmula 1-2]



(en la fórmula 1-2 anterior, n2 es un número entero de 1 a 20.000)

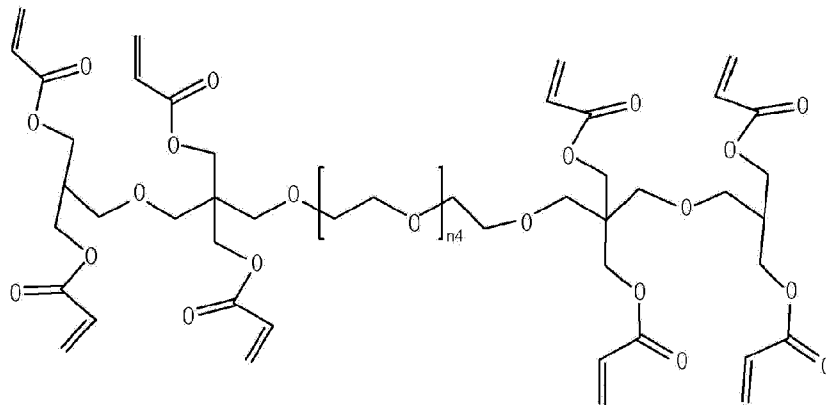
40

[Fórmula 1-3]



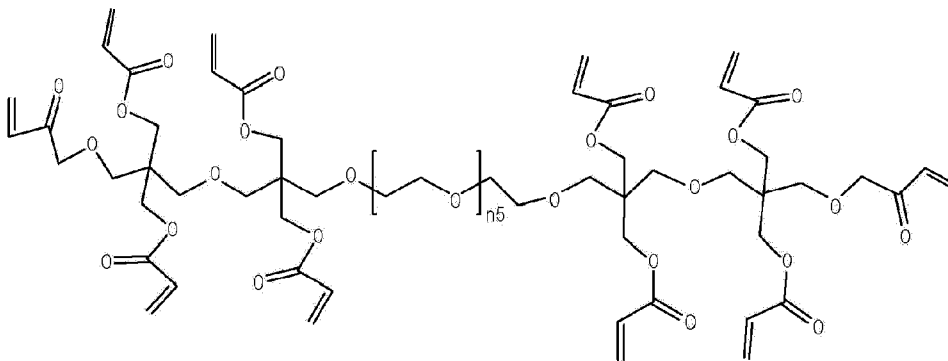
(en la fórmula 1-3 anterior, n3 es un número entero de 1 a 20.000)

5 [Fórmula 1-4]



(en la fórmula 1-4 anterior, n4 es un número entero de 1 a 20.000)

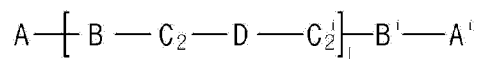
10 [Fórmula 1-5]



15 (en la fórmula 1-5 anterior, n5 es un número entero de 1 a 20.000).

3. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el oligómero está representado por la fórmula 2 a continuación:

[Fórmula 2]



en la fórmula 2 anterior,

A y A' son cada uno independientemente una unidad que contiene al menos un grupo (met)acrilato,

B y B' son cada uno independientemente una unidad que contiene un grupo amida,

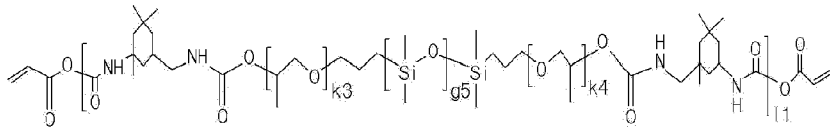
C₂ y C₂' son cada uno independientemente una unidad que contiene un grupo oxialquileo,

D es una unidad que contiene un grupo siloxano, y

I es un número entero de 1 a 200.

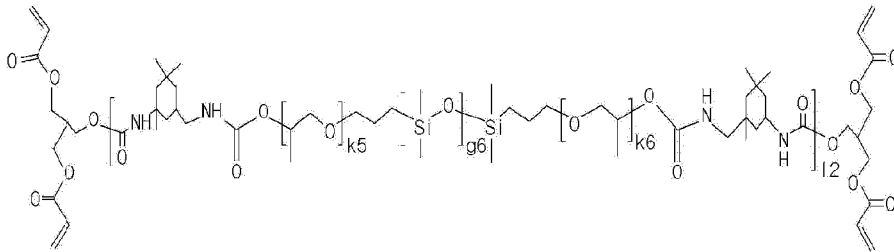
4. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el oligómero comprende al menos un compuesto seleccionado de los compuestos representados por la fórmula 2-1 a la fórmula 2-5 a continuación:

[Fórmula 2-1]



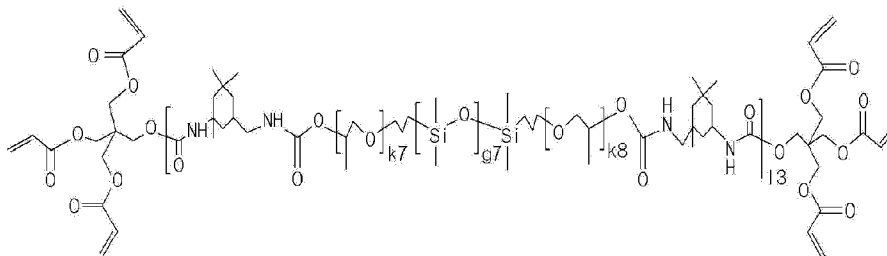
(en la fórmula 2-1 anterior, k3 y k4 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 30, g5 es un número entero de 1 a 400 e l1 es un número entero de 1 a 200)

[Fórmula 2-2]



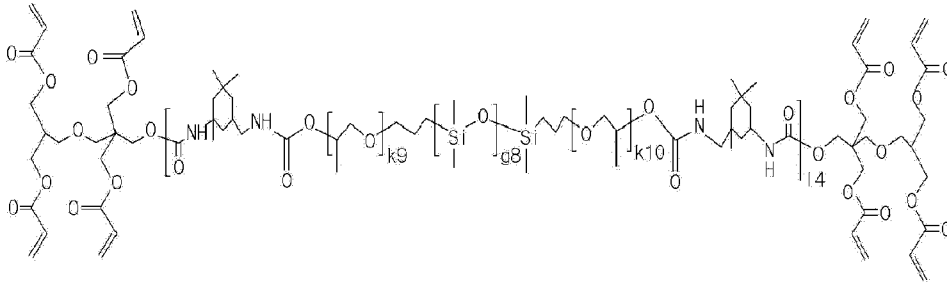
(en la fórmula 2-2 anterior, k5 y k6 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 30, g6 es un número entero de 1 a 400 e l2 es un número entero de 1 a 200)

[Fórmula 2-3]



(en la fórmula 2-3 anterior, k7 y k8 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 30, g7 es un número entero de 1 a 400 e l3 es un número entero de 1 a 200)

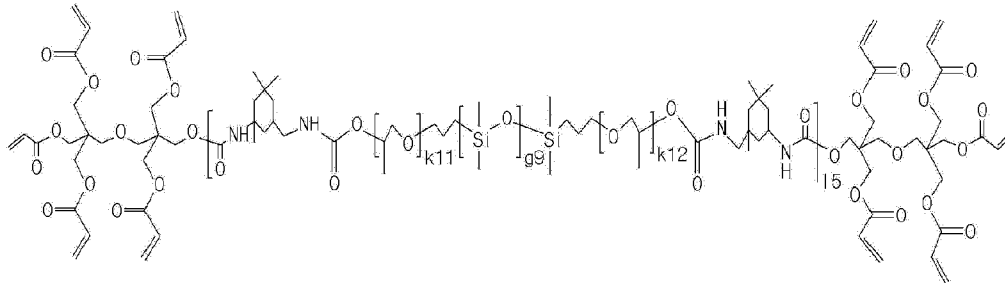
[Fórmula 2-4]



(en la fórmula 2-4 anterior, k9 y k10 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 30, g8 es un número entero de 1 a 400 e l4 es un número entero de 1 a 200)

5

[Fórmula 2-5]



10

(en la fórmula 2-5 anterior, k11 y k12 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 30, g9 es un número entero de 1 a 400 e l5 es un número entero de 1 a 200)

5. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el electrolito polimérico en gel se forma inyectando una composición de electrolito polimérico en gel que incluye el oligómero en el material exterior de bolsa para una batería secundaria de litio y luego curando la composición.
6. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el material exterior de bolsa comprende:
 - una capa interior; una capa de resina exterior; y una capa de metal ubicada entre la capa interior y la capa de resina exterior.
7. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la capa interior de la bolsa comprende una primera capa que contiene una resina, y la resina incluye un grupo etilénicamente insaturado.
8. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la capa interior de la bolsa comprende una primera capa que incluye una resina y una segunda capa formada en la primera capa, y la segunda capa incluye un óxido que contiene un grupo etilénicamente insaturado, en el que el óxido incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Si, Al, Ti, Zr, Sn, Ce, Mg, Ca, Zn, Y, Pb, Ba, Hf y Sr.

20

25