(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 976 141**

(51) Int. Cl.:

H01M 10/0568 (2010.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2018 PCT/KR2018/008244**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2019 WO19054622**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2018 E 18856085 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024 EP 3664210**

(54) Título: **Composición de electrolito sólido para batería secundaria y electrolito sólido preparada a partir de la misma**

(30) Prioridad:

14.09.2017 KR 20170118035
10.07.2018 KR 20180080139

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KWON, SUJEE;
YOON, JEONGAE;
YOON, SUNG SOO;
KIM, KYUNG OH;
CHAE, JONGHYUN;
LEE, YEONJU;
KIM, DAEIL;
KIM, LUCIA y
KWAK, JONGHEON

(74) Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

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

Composición de electrolito sólido para batería secundaria y electrolito sólido preparada a partir de la misma

Campo técnico

Esta solicitud reivindica prioridad sobre y los beneficios de la solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0118035, presentada en la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual el 14 de septiembre de 2017, y solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0080139, presentada en la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual el 10 de julio de 2018.

La presente invención se refiere a una composición de electrolito sólido para una batería secundaria y a un electrolito sólido preparada a partir de la misma.

Antecedentes de la técnica

Las baterías secundarias de litio de alta densidad de energía usadas actualmente en su mayoría en ordenadores portátiles y teléfonos móviles incluyen un electrodo positivo formado con un óxido de litio, un electrodo negativo a base de carbono, un separador y un electrolito en estado líquido o en estado sólido. Sin embargo, una batería secundaria de litio que incluye un electrolito en estado líquido tiene un problema de estabilidad tal como fuga o explosión, y tiene la desventaja de que el diseño de batería se complica para impedir este problema.

Para resolver un problema de este tipo de un electrolito líquido, han estado activamente en marcha estudios sobre electrolitos poliméricos. Los electrolitos poliméricos se dividen en gran medida en de tipo gel y en de tipo sólido. Un electrolito polimérico de tipo gel es un electrolito que presenta conductividad mediante impregnación de un electrolito líquido que tiene un alto punto de ebullición en una película polimérica y fijando esto con una sal de litio, y tiene una conductividad iónica similar con un electrolito líquido puro debido a que contiene un electrolito líquido en grandes cantidades, sin embargo, todavía permanece el problema de estabilidad electroquímica.

Mientras tanto, un electrolito polimérico sólido no incluye un electrolito líquido, y tiene la ventaja de que la estabilidad química y la estabilidad electroquímica son altas mientras que se mejora un problema de estabilidad que se refiere a la fuga. Sin embargo, la conductividad iónica a temperatura ambiente es menor en comparación con un electrolito líquido en aproximadamente 100 veces, y se han realizado estudios exhaustivos para mejorar este problema.

El material más habitual usado actualmente en un electrolito polimérico sólido es el poli(óxido de etileno) (PEO), que tiene la capacidad de conducir los iones de litio a pesar de estar en un estado sólido. Sin embargo, un electrolito polimérico de PEO lineal tiene una fluidez de cadena limitada debido a una alta cristalinidad y tiene una conductividad muy baja a temperatura ambiente puesto que no es capaz de disociar grandes cantidades de iones de litio debido a una baja constante dieléctrica (5,0), lo que dificulta su uso en una batería secundaria de litio.

En vista de lo anterior, se han estudiado un método de aumentar la flexibilidad de una cadena principal polimérica combinando un polímero sin cristalinidad o añadiendo un plastificante al poli(óxido de etileno), un método de reducir la cristalinidad una cadena lateral de poli(óxido de etileno) de bajo peso molecular a una cadena principal polimérica amorfa, un método de mejorar la conductividad reduciendo la cristalinidad que tiene el poli(óxido de etileno) a través de la inmovilización de poli(óxido de etileno) que tiene un peso molecular bajo con respecto a un polímero que tiene una estructura reticulada, o similares, , sin embargo, todavía existen límites.

Documentos de la técnica anterior

Bibliografía de patentes

(Documento de patente 1) Patente coreana n.º 10-0796989 (16.01.2008), “Proton Conductive Crosslinked-Type Fluoro-Copolymer Electrolyte Membrane”

(Documento de patente 2) Patente coreana n.º 10-0796990 (16.01.2008), “Branched Fluoro-Copolymer Electrolyte Membranes Grafted with Hydrophilic and Sulfonating Groups”

Divulgación

Problema técnico

Como resultado de estudios extensivos en vista de lo anterior, los inventores de la presente invención han identificado que, cuando se prepara un electrolito sólido para una batería secundaria de litio mediante copolimerización de injerto de un monómero que comprende un grupo óxido de alquileno que tiene una conductividad iónica y un grupo funcional reticulable en un polímero a base de flúor que tiene una alta constante dieléctrica, se mejoran la conductividad iónica y la estabilidad electroquímica del electrolito, y se ha completado la presente invención.

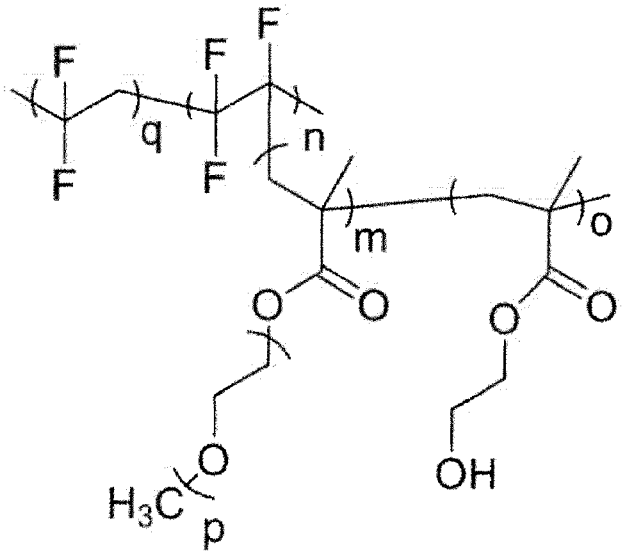
Por consiguiente, un aspecto de la presente invención proporciona una composición de electrolito sólido para una batería secundaria que comprende un polímero en el que se injerta un monómero que comprende un grupo óxido de alquileno y un grupo funcional en un polímero a base de flúor.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrolito sólido para una batería secundaria formado curando térmicamente la composición.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de electrolito sólido para una batería secundaria que comprende un polímero en el que se injerta un monómero que comprende un grupo óxido de alquileno y un grupo funcional reticulable en un polímero a base de flúor, en la que el polímero injertado comprende una estructura de la siguiente fórmula química 2.

[Fórmula química 2]



(En la fórmula química 2, q, n, p, m y o son cada uno independientemente un número entero de 0≤q≤20.000, 1≤n≤22.000, 2≤p≤230, 1≤m≤200 y 2≤o≤50)

En una realización de la presente invención, el monómero puede comprender el grupo óxido de alquileno y el grupo funcional reticulable en una razón molar de 99,5:0,5 a 80:20.

En una realización de la presente invención, el polímero a base de flúor puede estar comprendido en de 0,2 partes en peso a 40 partes en peso con respecto al total de 100 partes en peso de la composición.

En una realización de la presente invención, la composición puede comprender además un agente de reticulación multifuncional que tiene dos o más grupos funcionales capaz de reaccionar con el grupo funcional reticulable.

En una realización de la presente invención, el agente de reticulación multifuncional puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un agente de reticulación de isocianato, un agente de reticulación epoxídico, un agente de reticulación de aziridina y un agente de reticulación de quelato metálico.

En una realización de la presente invención, el agente de reticulación multifuncional puede estar comprendido en de 0,1 partes en peso a 6 partes en peso con respecto al total de 100 partes en peso de la composición de electrolito.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrolito sólido para una batería secundaria formada curando térmicamente la composición de electrolito sólido para una batería secundaria.

En una realización de la presente invención, el electrolito puede tener un grosor de 50 μm a 400 μm.

En una realización de la presente invención, el electrolito puede comprender adicionalmente una sal de litio en de 30 partes en peso a 70 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de electrolito.

En una realización de la presente invención, el electrolito puede comprender además uno o más tipos de sales de

litio seleccionadas del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, LiTFSI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, $LiN(SO_2F)_2$, cloroborano de litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio, tetrafenilborato de litio e imida de litio.

En una realización de la presente invención, el electrolito puede tener una conductividad iónica de 1×10^{-6} S/cm a 4×10^{-5} S/cm.

Efectos ventajosos

Al comprender un polímero preparado injertando un monómero que comprende un grupo óxido de alquileno y un grupo funcional reticulable en un polímero a base de flúor que tiene una alta constante dieléctrica, una composición de electrolito sólido para una batería secundaria según la presente invención es eficaz en mejorar la conductividad iónica y la estabilidad electroquímica de un electrolito de una batería secundaria de litio.

Mejor modo

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

Los términos o las expresiones usados en la presente invención y las reivindicaciones no deben interpretarse limitadamente a los significados habituales o de diccionario, y se interpretarán como significados y conceptos correspondientes a ideas tecnológicas de la presente divulgación basándose en un principio en el que los inventores pueden definir de manera adecuada los conceptos de los términos para describir la invención de la mejor manera posible.

Los términos usados en la presente invención son para describir las realizaciones específicas únicamente y no pretenden limitar la presente invención. Las formas singulares incluyen también las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. En la presente invención, los términos tales como "comprenden" o "tienen" son para especificar la presencia de características, números, etapas, comportamientos, constituyentes, componentes o combinaciones de los mismos descritos en la memoria descriptiva, y deben interpretarse como que no excluyen la posibilidad de presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, comportamientos, constituyentes, componentes o combinaciones de los mismos.

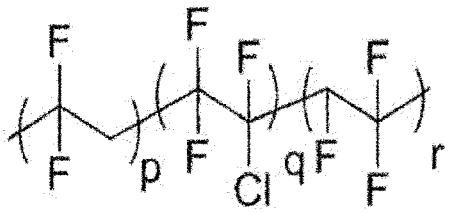
Composición de electrolito sólido para batería secundaria

Un polímero a base de flúor tiene una disociación de iones de litio muy alta con una constante dieléctrica de aproximadamente 9 a 40, y, cuando se usa en una batería secundaria de litio, tiene la ventaja de tener estabilidad electroquímica incluso a una alta tensión (5,0 V), pero tiene la desventaja de que la conductividad iónica es muy baja a temperatura ambiente debido a la alta cristalinidad.

Por consiguiente, para superar una desventaja de este tipo de un polímero a base de flúor, la presente invención proporciona una composición de electrolito sólido para una batería secundaria que comprende un polímero formado mediante copolimerización de injerto de un monómero que comprende un grupo óxido de alquileno y un grupo funcional reticulable en un polímero a base de flúor que tiene una alta constante dieléctrica.

El polímero a base de flúor según una realización de la presente invención puede ser un polímero a base de poli(fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno-trifluoroetileno) (a continuación en el presente documento, P(VDF-CTFE-TrFE)), y el polímero a base de flúor puede ser un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1.

[Fórmula química 1]



(En la fórmula química 1, p, q y r son cada uno independientemente un número entero de $0\leq p\leq20.000$, $1\leq q\leq22.000$ y $0\leq r\leq15.000$.)

El polímero a base de flúor según una realización puede ser un trímero de VDF, CTFE y TrFE, y el polímero puede comprender obligatoriamente CTFE.

Un monómero que comprende un grupo óxido de alquileno y un grupo funcional reticulable puede someterse a copolimerización de injerto para mejorar la conductividad iónica y la estabilidad electroquímica del polímero a base de flúor, y una realización de la presente invención puede ser copolimerización de injerto usando polimerización por radicales de transferencia atómica (a continuación en el presente documento, ATRP).

El polímero a base de flúor según la presente invención es un polímero en el que puede injertarse una cadena ramificada mediante polimerización por radicales de transferencia atómica, y puede usarse cualquier polímero siempre que sea un polímero polimérico de este tipo que comprende un elemento de flúor, sin embargo, se usa preferiblemente poli(fluoruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), policlorotrifluoroetileno, politetrafluoroetileno, politriluoroetileno, poli-1,2-difluoroetileno, o un copolímero que comprenda uno o más de estos, y puede usarse preferiblemente policlorotrifluoroetileno y más preferiblemente poli(fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno-trifluoroetileno) (a continuación en el presente documento, P(VDF-CTFE-TrFE)).

Una realización de la presente invención puede reducir la cristalinidad del electrolito polimérico a base de flúor introduciendo un grupo óxido de alquileno que tiene conductividad iónica en un grupo C1 en el CTFE a través de polimerización por radicales de transferencia atómica, y puede mejorar la fluidez de la cadena polimérica como resultado. Además, usando un polímero a base de flúor que tiene una alta constante dieléctrica, se disocian más iones de litio, y pueden obtenerse mayores conductividad iónica y estabilidad electroquímica en comparación con los polímeros a base de óxido de alquileno existentes.

El grupo óxido de alquileno según una realización de la presente invención es capaz de mejorar la conductividad iónica del polímero a base de flúor, y es óxido de etileno.

Sin embargo, el polímero formado injertando un grupo óxido de alquileno en el polímero a base de flúor es de tipo gel y, por tanto, no se obtiene un electrolito polimérico “sólido”, y todavía existe un problema de estabilidad electroquímica. Por tanto, al comprender además un grupo funcional reticulable en el polímero, la presente invención proporciona una composición de electrolito sólido para una batería secundaria que resuelve la desventaja del electrolito de tipo gel.

El monómero que tiene un grupo funcional reticulable puede tener un sitio copolimerizable en el polímero a base de flúor y es capaz de mantener la resistencia mecánica de un electrolito mediante reticulación después del curado térmico, que se describe a continuación. El monómero es metacrilato de poli(etilenglicol) (a continuación en el presente documento, PEGMA).

El grupo funcional reticulable es un grupo hidroxilo.

El monómero según una realización de la presente invención puede comprender el grupo óxido de alquileno y el grupo funcional reticulable en una razón molar de 99,5:0,5 a 80:20. Cuando el grupo óxido de alquileno está comprendido en más del intervalo mencionado anteriormente, una reacción de reticulación entre los polímeros es difícil provocando un problema de producir un electrolito polimérico de tipo gel en lugar de un electrolito polimérico sólido, y cuando está comprendido en menos del intervalo mencionado anteriormente, la capacidad de transferencia de iones del electrolito puede disminuir debido al bajo contenido de grupo óxido de alquileno y, por tanto, el contenido se selecciona de manera adecuada dentro del intervalo mencionado anteriormente.

El polímero a base de flúor según una realización de la presente invención puede estar comprendido en de 0,2 partes en peso a 40 partes en peso y preferiblemente en de 5 partes en peso a 25 partes en peso con respecto al total de 100 partes en peso de la composición de electrolito. Cuando el contenido de polímero a base de flúor es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, la conductividad iónica disminuye debido a la cristalinidad en el polímero, aunque aumente la resistencia mecánica del electrolito. Cuando el contenido de polímero a base de flúor es menor que el intervalo mencionado anteriormente, no pueden obtenerse propiedades de alta estabilidad electroquímica y alta disociación de iones de litio del polímero a base de flúor y, por tanto, el contenido se selecciona de manera adecuada dentro del intervalo mencionado anteriormente.

La composición de electrolito sólido para una batería secundaria según una realización de la presente invención puede comprender además un agente de reticulación multifuncional que tiene al menos dos o más grupos funcionales capaces de reaccionar con el polímero en el que se injerta el monómero que comprende un grupo óxido de alquileno y un grupo funcional reticulable en el polímero a base de flúor.

El agente de reticulación multifuncional puede reaccionar además con el grupo funcional del polímero para formar una estructura reticulada entre los polímeros, y un electrolito sólido formado en la estructura reticulada puede superar un problema de estabilidad electroquímica de un electrolito polimérico de tipo gel.

Los tipos del agente de reticulación multifuncional no están particularmente limitados, y puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un agente de reticulación de isocianato, un agente de reticulación epoxídico, un agente de reticulación de aziridina y un agente de reticulación de quelato metálico.

Como ejemplos específicos del agente de reticulación de isocianato, pueden usarse compuestos de diisocianato tales como diisocianato de tolueno, diisocianato de xileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de tetrametilxileno o diisocianato de naftaleno, o compuestos que hacen reaccionar el compuesto de diisocianato con un poliol, y como ejemplos del poliol, puede usarse trimetilolpropano y similares.

Los ejemplos específicos del agente de reticulación epoxídico pueden comprender uno o más seleccionados del grupo que consiste en diglicidil éter de etilenglicol, triglicidil éter de glicerina, triglicidil éter de trimetilolpropano, N,N,N',N'-tetraglicidiletilendiamina y diglicidil éter de glicerina, y los ejemplos específicos del agente de reticulación de aziridina pueden comprender uno o más seleccionados del grupo que consiste en N,N'-tolueno-2,4-bis(1-aziridincarboxamida), N,N'-difenilmetano-4,4'-bis(1-aziridincarboxamida), trietilenmelamina, bisisoftaloil-1-(2-metilaziridina) y óxido de tri-1-aziridinilfosfina, sin embargo, el agente de reticulación epoxídico y el agente de reticulación de aziridina no se limitan a los mismos. Además, los ejemplos específicos del agente de reticulación de quelato metálico pueden comprender compuestos en los que un metal multivalente tal como aluminio, hierro, zinc, estaño, titanio, antimonio, magnesio y/o vanadio se coordina con acetilacetona, acetoacetato de etilo o similares, sin embargo, el agente de reticulación de quelato metálico no se limita a los mismos.

El agente de reticulación multifuncional puede estar comprendido en una razón de 0,1 partes en peso a 6 partes en peso y preferiblemente de 0,5 partes en peso a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de electrolito. Al ajustar el contenido del agente de reticulación en el intervalo descrito anteriormente, las propiedades del electrolito pueden obtenerse de manera adecuada en un nivel diana.

La presente invención proporciona un electrolito sólido para una batería secundaria formado curando térmicamente la composición de electrolito sólido para una batería secundaria descrita anteriormente. El electrolito sólido puede presentar los efectos descritos anteriormente.

Según una realización de la presente memoria descriptiva, el electrolito puede tener un grosor de 50 μm a 400 μm, y específicamente de 100 μm a 250 μm. Cuando el grosor del electrolito es de desde 100 μm hasta 250 μm, disminuyen el cortocircuito y el traspaso de un material de electrolito, y pueden obtenerse excelentes propiedades de conductividad iónica del litio.

Según una realización de la presente memoria descriptiva, el electrolito polimérico puede tener una conductividad iónica de 1×10^{-6} S/cm a 4×10^{-5} S/cm.

El electrolito sólido según una realización de la presente invención puede comprender además una sal de litio en de 30 partes en peso a 70 partes en peso y preferiblemente en de 35 partes en peso a 60 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de electrolito. Cuando el contenido de sal de litio es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, se producen de manera excesiva reacciones secundarias en el electrolito durante la carga y descarga de una batería, y cuando el contenido es menor que el intervalo mencionado anteriormente, los efectos de mejora de las propiedades de salida y de ciclo son insignificantes en una batería secundaria de litio y, por tanto, el contenido se selecciona de manera adecuada dentro del intervalo mencionado anteriormente.

La sal de litio puede usarse sin límite siempre que se use habitualmente en electrolitos para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, pueden estar comprendidos adicionalmente uno o más tipos de sales de litio seleccionadas del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, LiTFSI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, $LiN(SO_2F)_2$, cloroborano de litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio, tetrafenilborato de litio e imida de litio y, preferiblemente, puede estar comprendido adicionalmente LiTFSI.

Método para preparar una composición de electrolito sólido

Un método para preparar una composición de electrolito sólido según la presente invención puede comprender una etapa de mezclado y una etapa de polimerización.

La etapa de mezclado puede ser una etapa de formar una mezcla mezclando materias primas para preparar un polímero en el que se injerta un monómero que comprende un grupo óxido de alquileno y un grupo funcional reticulable en un polímero a base de flúor, y un ejemplo de la etapa de mezclado puede ser una etapa de mezclar el polímero a base de flúor con el monómero a polimerizar. Después de eso, puede realizarse adicionalmente una etapa de mezclar un catalizador y un ligando con un disolvente.

El polímero a base de flúor es una parte que se convierte en una cadena principal del polímero injertado, y los ejemplos específicos del mismo son los mismos tal como se describieron anteriormente. Como una realización de la presente invención, puede estar comprendido poli(vinilideno-co-clorotrifluoroetileno) (a continuación en el presente documento, P(VDF-co-CTFE)). Además, el monómero que tiene un grupo óxido de alquileno y un grupo funcional reticulable puede ser metacrilato de poli(etilenglicol) (a continuación en el presente documento, PEGMA) o metacrilato de hidroxietilo (a continuación en el presente documento, HEMA).

Después de disolver el polímero a base de flúor en un disolvente polar, el monómero que tiene un grupo óxido de alquileno y un grupo funcional reticulable puede introducirse en la disolución en la que se disuelve el polímero a base de flúor, y luego mezclarse. Como disolvente, pueden usarse diversos disolventes conocidos en la técnica y, por ejemplo, pueden usarse N-metil-2-pirrolidona (NMP), gamma-butirolactona (GBL), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), tetrahidrofurano (THF) o similares, sin embargo, el disolvente no se limita a los mismos.

A la disolución de mezcla, puede mezclarse adicionalmente un catalizador y un ligando con un disolvente.

Los ejemplos del catalizador pueden comprender $Cu(II)Cl_2$, $Cu(II)Br_2$, $Cu(II)I_2$, $Fe(II)Cl_2$, $Fe(III)Cl_3$, mezclas de los mismos o similares, sin embargo, pueden estar comprendidos preferiblemente $Cu(II)Cl_2$, $Cu(II)Br_2$, $Cu(II)I_2$ o mezclas de los mismos como ejemplos y, más preferiblemente, puede usarse $Cu(II)Cl_2$.

Además, un contenido del catalizador puede ser de desde 0,001 partes en peso hasta 1 parte en peso, desde 0,005 partes en peso hasta 0,75 partes en peso, o desde 0,01 partes en peso hasta 0,5 partes en peso con respecto al total de 100 partes en peso de la composición. Cuando el contenido de catalizador es menor de 0,001 partes en peso, la velocidad de reacción tiene mucho retraso, y que el contenido sea mayor de 1 parte en peso puede provocar el problema de que el copolímero polimerizado tenga un peso molecular excesivamente bajo y, por tanto, el contenido se selecciona de manera adecuada dentro del intervalo mencionado anteriormente. Además, como catalizador, pueden usarse diversas formas de catalizadores conocidos en la técnica. Por ejemplo, pueden incluirse formas tales como polvos, alambres o mallas, sin embargo, la forma no se limita a los mismos.

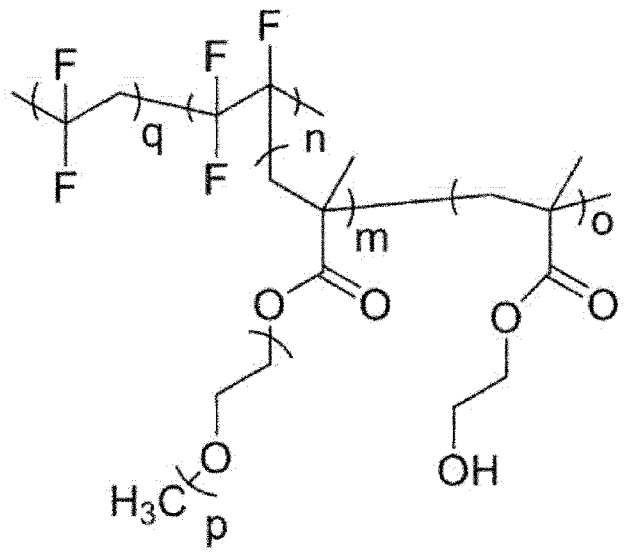
El ligando no está particularmente limitado siempre que pueda usarse en una reacción de polimerización mediante unión al catalizador.

Como un ejemplo, pueden estar comprendidos como ligando ligandos que tienen uno o más átomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre capaces de coordinarse con el catalizador a través de enlaces σ, ligandos que tienen dos o más átomos de carbono capaces de coordinarse con el catalizador a través de enlaces π, sin embargo, el ligando no se limita a los mismos y, específicamente, puede usarse un ligando de tris(2-piridilmetil)amina (TPMA).

El contenido de ligando puede ser de desde 100 partes en peso hasta 2000 partes en peso, desde 150 partes en peso hasta 1000 partes en peso, o desde 200 partes en peso hasta 500 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del catalizador. Cuando el contenido de ligando es de menos de 100 partes en peso, la formación de un complejo metálico obtenido a partir de la unión con el catalizador es muy pequeña, y la reacción es o bien muy lenta o bien no progresa, y el contenido de ligando que es mayor de 2000 partes en peso tiene el problema de que aumentan los costes de preparación, y se desarrolla color debido a un uso excesivo de ligando.

Cuando se mezcla el catalizador de la reacción de ATRP, el ligando y un iniciador de radicales y se mezcla el resultado a de 50 ºC a 70 ºC, se produce la reacción de ATRP y puede obtenerse el polímero injertado. El polímero según la presente invención es PVDF-co-(PCTFE-g-(PEGMA-co-HEMA)) como en la siguiente fórmula química 2.

[Fórmula química 2]



(En la fórmula química 2, q, n, p, m y o son cada uno independientemente un número entero de $0 \leq q \leq 20.000$, $1 \leq n \leq 22.000$, $2 \leq p \leq 230$, $1 \leq m \leq 200$ y $2 \leq o \leq 50$.)

Después de hacer avanzar la reacción de polimerización de injerto, puede realizarse adicionalmente una etapa de retirar los monómeros no reaccionados colocando el polímero producido en un disolvente de éter. Después de eso, se realizad una etapa de secar el polímero en condiciones de vacío para obtener una composición de electrolito polimérico de tipo gel.

Método para preparar un electrolito sólido

El método para preparar un electrolito sólido según la presente invención puede comprender una etapa de introducir el agente de reticulación multifuncional descrito anteriormente en la composición de electrolito sólido en una razón molar de 1:1 a 1:0,01 con respecto al grupo funcional de reticulación presente en todo el polímero, disolverse el resultado en un disolvente, y luego agitar el resultado durante de 1 hora a 6 horas. Después de eso, puede someterse a colada la disolución en una placa de Teflon, y luego puede reticularse el polímero después de pasar por un procedimiento de tratamiento térmico a de 50 ºC a 150 ºC, y se prepara en forma de película. Se seca la placa de Teflon durante 3 días en condiciones de vacío, y cuando se retira la película sólida de la placa de Teflon, se forma un electrolito polimérico sólido para una batería secundaria de litio.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, los ejemplos según la presente invención pueden modificarse a diversas formas diferentes, y el alcance de la presente invención no debe interpretarse como limitado a los ejemplos descritos a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan a aquellos que tiene un conocimiento promedio en la técnica para describir más completamente la presente invención.

Ejemplo de preparación 1. Preparación de injerto de PVDF-co-(PCTFE-g-(PEGMA-co-HEMA) copolimerizado usando el método de ATRP (A1)

En un matraz de 1000 ml, se introdujeron 10 g de P(VDF-co-CTFE) que tenía un peso molecular promedio en peso (a continuación en el presente documento, Mw) de 600.000 como polímero a base de flúor, y 116 g de PEGMA y 3,35 g de HEMA como monómeros a polimerizar en 450 ml de un disolvente de acetona, y se agitó el resultado durante 1 hora en condiciones de nitrógeno.

Después de eso, se introdujeron 0,00266 g de $CuCl_2$ como catalizador de reacción de ATRP, 0,0091 g de TPMA como ligando, y 0,245 g de 2-etilhexanoato de estaño(II) ($Sn(EH)_2$) como iniciador en el matraz, y se hizo avanzar una reacción de ATRP agitando el resultado durante 30 horas en condiciones de nitrógeno.

Después de completarse la reacción, se sumergió el polímero producido en un disolvente de éter 3 veces para eliminar los monómeros que no participaron en la reacción. Se secó el polímero finalmente obtenido durante 1 semana en condiciones de vacío para obtener un polímero de PVDF-co-(PCTFE-g-(PEGMA-co-HEMA) de tipo gel.

Ejemplo de preparación 2. Preparación de injerto de PVDF-co-(PCTFE-g-(PEGMA-co-HEMA) copolimerizado usando el método de ATRP (A2)

En un matraz de 1000 ml, se introdujeron 10 g de P(VDF-co-CTFE) que tenía un peso molecular promedio en peso (a continuación en el presente documento, Mw) de 600.000 como polímero a base de flúor, y 54 g de PEGMA y 1,5 g de HEMA como monómeros a polimerizar en 300 ml de un disolvente de acetona, y se agitó el resultado durante 1 hora en condiciones de nitrógeno.

Después de eso, se introdujeron 0,002 g de $CuCl_2$ como catalizador de reacción de ATRP, 0,0051 g de TPMA como ligando, y 0,231 g de $Sn(EH)_2$ como iniciador en el matraz, y se hizo avanzar una reacción de ATRP agitando el resultado durante 30 horas en condiciones de nitrógeno.

Después de completarse la reacción, se sumergió el polímero producido en un disolvente de éter 3 veces para eliminar los monómeros que no participaron en la reacción. Se secó el polímero finalmente obtenido durante 1 semana en condiciones de vacío para obtener un polímero de PVDF-co-(PCTFE-g-(PEGMA-co-HEMA) de tipo gel.

Ejemplo de preparación comparativo 1. Preparación de polímero usando P(VDF-co-CTFE) solo (B1)

Se preparó solo un polímero de P(VDF-co-CTFE) que tenía un peso molecular promedio en peso (a continuación en el presente documento, Mw) de 600.000 sin copolimerización de injerto de PEGMA y HEMA, los monómeros en los ejemplos de preparación 1 y 2.

Ejemplo de preparación comparativo 2. Preparación de polímero sin usar P(VDF-co-CTFE) (B2)

Se preparó un polímero que tenía un peso molecular promedio en peso (a continuación en el presente documento, Mw) de 230.000 mediante, en los ejemplos de preparación 1 y 2, polimerización de PEGMA y HEMA en una razón molar de 9:1 sin usar P(VDF-co-CTFE) como cadena principal.

Los ejemplos de preparación 1 y 2, y los ejemplos de preparación comparativos 1 y 2 se muestran en la siguiente tabla 1.

Ejemplo experimental-Mediciones de temperatura de transición vítrea y H_{Tm}

Dispositivo de medición: DSC discovery 250 (TA instruments)

Condiciones de medición: de 20 ºC a 100 ºC (1er ciclo), de -90 ºC a 200 ºC (2º ciclo), 10 ºC/min, atm. de N_2

Se tomaron 10 mg de cada uno de los polímeros preparados en los ejemplos de preparación 1 y 2, y los ejemplos de preparación comparativos 1 y 2 y se colocaron en la bandeja de muestras del DSC, y se inyectaron en la celda del dispositivo. Después de medir en las condiciones de temperatura descritas anteriormente, se tomó un punto de inflexión de una parte en la que cambia la pendiente del gráfico de temperatura y capacidad calorífica, y esto se midió como la temperatura de transición vítrea (T_g). En el gráfico de temperatura y capacidad calorífica, apareció otro pico endotérmico después de la temperatura de transición vítrea, y este punto era Tm (punto de fusión) y se midió la anchura del pico a la que apareció Tm como H_{Tm}. Tener una gran H_{Tm} significa que requiere una gran energía para que se fundan los cristales, y tener una H_{Tm} mayor significa que el polímero tiene mayor cristalinidad.

[Tabla 1]

Polímero	P(VDF-co-CTFE):PEGMA:HEMA (Razón molar)	Contenido de polímero a base de flúor en el polímero	Mw (PDI)	Temperatura de transición vítrea (Tg, ºC)	H_{Tm} (J/g)
A1	1:13,5:1,5	100	1.800.000 (6,7)	-64	0,58
A2	1:6,3:0,7	25 %	1.010.000 (5,7)	-58	4,28
B1	1:0:0	1000	600.000 (-)	-25	16,18
B2	0:9:1	0 %	230.000 (3,2)	-73	-

(PDI: índice de polidispersidad)

Ejemplo-Preparación de un electrolito sólido

Una disolución obtenida disolviendo 5 g del polímero PVDF-co-(PCTFE-g-(PEGMA-co-HEMA) preparado en cada uno de los ejemplos de preparación 1 y 2, diisocianato de tolueno trifuncional como agente de reticulación multifuncional y LiTFSI como sal de litio mientras se variaba el contenido de los mismos como en la siguiente tabla 2 en 50 ml de un disolvente de tetrahidrofurano (a continuación en el presente documento, THF) se agitó durante 6 horas para preparar una disolución homogénea. Se sometió a colada la disolución en una placa de Teflon con un tamaño de 2 cm × 2 cm, y se secó el resultado durante 6 horas a temperatura ambiente en una sala seca, y luego se secó durante 1 hora a una temperatura de 120 ºC para hacer avanzar una reacción de curado térmico. Después de eso, se retiró la película sólida de la placa de Teflon usando una cuchilla para obtener un electrolito sólido para una batería secundaria.

Ejemplo comparativo-Preparación de un electrolito sólido

Una disolución obtenida disolviendo 5 g del polímero preparado en cada uno de los ejemplos de preparación comparativos 1 y 2, diisocianato de tolueno trifuncional como agente de reticulación multifuncional y LiTFSI como sal de litio mientras se variaba el contenido de los mismos como en la siguiente tabla 2 en 50 ml de un disolvente de THF se agitó durante 6 horas para preparar una disolución homogénea. Se sometió a colada la disolución en una placa de Teflon con un tamaño de 2 cm × 2 cm, y se secó el resultado durante 6 horas a temperatura ambiente en una sala seca, y luego se secó durante 1 hora a una temperatura de 120 ºC para hacer avanzar una reacción de curado térmico. Después de eso, se retiró la película sólida de la placa de Teflon usando una cuchilla para obtener un electrolito sólido para una batería secundaria.

Los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6 se muestran en la siguiente tabla 2.

[Tabla 2]

	Polímero	Contenido de LiTFSI (% en peso)	Contenido de agente de reticulación multifuncional[A]
Ejemplo 1	A1	20	1:0,5

Ejemplo 2	A1	30	1:0,5
Ejemplo 3	A1	40	1:0,5
Ejemplo 4	A1	50	1:0,5
Ejemplo 5	A2	40	1:0,5
Ejemplo comparativo 1	B1	30	-
Ejemplo comparativo 2	B1	40	-
Ejemplo comparativo 3	B2	30	1:0,5
Ejemplo comparativo 4	B2	20	1:1
Ejemplo comparativo 5	B2	30	1:1
Ejemplo comparativo 6	B2	40	1:1

(A: grupo funcional reticulable en polímero: grupo funcional reticulable en agente de reticulación multifuncional (razón molar))

Ejemplo experimental-Medición de conductividad iónica del electrolito

Se obtuvo la conductividad iónica del electrolito sólido preparado en cada uno de los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6 usando la siguiente fórmula matemática 1 después de medir la impedancia.

Para la medición, se preparó una muestra de película del electrolito sólido que tenía una anchura y un grosor determinados. Se puso en contacto un sustrato SUS que tenía excelente conductividad electrónica con ambas superficies de la muestra con forma de placa como electrodo de bloqueo de iones, y luego se aplicó una tensión de corriente alterna a través de los electrodos en ambas superficies de la muestra. En el presente documento, se ajustó un intervalo de amplitud a una frecuencia de medición de 0,1 Hz a 10 MHz como condiciones aplicadas. Se obtuvo la resistencia del electrolito a granel a partir de un punto de intersección (R_b) donde un semicírculo o una línea recta de la trayectoria de la impedancia medida se encuentra con un eje de números reales, y se calculó la conductividad iónica de la membrana de electrolito polimérico sólido a partir de la anchura y el grosor de la muestra. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 3.

[Ecuación matemática 1]

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

σ: conductividad iónica

R_b: punto de intersección entre la trayectoria de la impedancia y el eje de números reales

A: anchura de la muestra

t: grosor de la muestra

[Tabla 3]

	Formación de la película	Conductividad iónica (S/cm)
Ejemplo 1	O	$2,7\times10$
Ejemplo 2	O	$1,9\times10^{-6}$
Ejemplo 3	O	$3,2\times10^{-5}$
Ejemplo 4	O	$4,5\times10^{-5}$

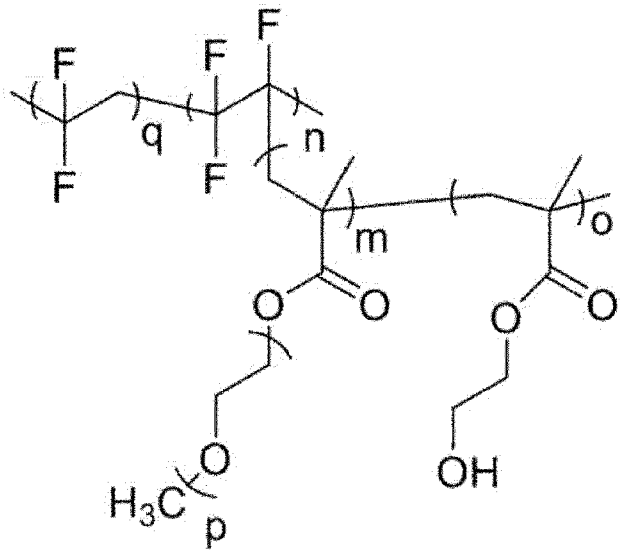
Ejemplo 5	O	$2,4\times10^{-5}$
Ejemplo comparativo 1	O	$8,5\times10^{-7}$
Ejemplo comparativo 2	O	$2,1\times10^{-6}$
Ejemplo comparativo 3	X	$2,7\times10^{-5}$
Ejemplo comparativo 4	O	$3,5\times10^{-6}$
Ejemplo comparativo 5	O	$6,7\times10^{-6}$
Ejemplo Comparative 6	O	$9,8\times10^{-7}$

Tal como se muestra en la tabla 3, se midió la conductividad iónica del electrolito sólido para una batería secundaria que comprende un polímero en el que se injerta un monómero que comprende un grupo óxido de alquileno y un grupo funcional en un polímero a base de flúor para ser mayor en comparación con los ejemplos comparativos sin injerto, y se observó que se mejoró la conductividad iónica. En el ejemplo comparativo 3, se observó que la membrana de electrolito según la presente invención no se formó, aunque la conductividad iónica fue alta.

REIVINDICACIONES

1. Composición de electrolito sólido para una batería secundaria que comprende un polímero en el que se injerta un monómero que comprende un grupo óxido de alquileno y un grupo funcional reticulable en un polímero a base de flúor, en la que el polímero injertado comprende una estructura de la siguiente fórmula química 2:

[Fórmula química 2]



en la que q, n, p, m y o son cada uno independientemente un número entero de 0≤q≤20.000, 1≤n≤22.000, 2≤p≤230, 1≤m≤200 y 2≤o≤50.

2. Composición de electrolito sólido según la reivindicación 1, en la que el monómero comprende el grupo óxido de alquileno y el grupo funcional reticulable en una razón molar de 99,5:0,5 a 80:20.

3. Composición de electrolito sólido según la reivindicación 1, en la que el polímero a base de flúor está presente en una cantidad de 0,2 partes en peso a 40 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición.

4. Composición de electrolito sólido según la reivindicación 1, que comprende además un agente de reticulación multifuncional que tiene dos o más grupos funcionales capaces de reaccionar con el grupo funcional reticulable.

5. Composición de electrolito sólido según la reivindicación 4, en la que el agente de reticulación multifuncional es uno seleccionado de un agente de reticulación de isocianato, un agente de reticulación epoxídico, un agente de reticulación de aziridina y un agente de reticulación de quelato metálico.

6. Composición de electrolito sólido según la reivindicación 4, en la que el agente de reticulación multifuncional está presente en una cantidad de 0,1 partes en peso a 6 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de electrolito.

7. Electrolito sólido para una batería secundaria formado curando térmicamente la composición de electrolito sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Electrolito sólido según la reivindicación 7, que tiene un grosor de 50 μm a 400 μm.

9. Electrolito sólido según la reivindicación 7, que comprende además una sal de litio en una cantidad de 30 partes en peso a 70 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de electrolito.

10. Electrolito sólido según la reivindicación 9, en el que la sal de litio es una o más de LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, LiTFSI, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, $LiN(SO_2F)_2$, cloroborano de litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio, tetrafenilborato de litio e imida de litio.

11. Electrolito sólido según la reivindicación 7, que tiene una conductividad iónica de 1×10^{-6} S/cm a 4×10^{-5} S/cm.