

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 916**

51 Int. Cl.:

C08J 5/20 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2019** **PCT/KR2019/005149**
87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2019** **WO19209089**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2019** **E 19793654 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024** **EP 3719911**

54 Título: **Batería secundaria de litio y método de fabricación de la misma**

30 Prioridad:

27.04.2018 KR 20180049373
27.04.2018 KR 20180049374

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
07.11.2024

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 y
LEE, CHUL HAENG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 985 916 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

Batería secundaria de litio y método de fabricación de la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una batería secundaria de litio y, más específicamente, a una batería secundaria de litio que usa un electrolito de polímero en gel y a un método de fabricación de la misma.

10 **Antecedentes de la técnica**

En los últimos años, debido al creciente interés en cuestiones medioambientales, se han llevado a cabo muchos estudios con vehículos eléctricos (VE) y vehículos eléctricos híbridos (VEH) que pueden sustituir a vehículos que usan combustibles fósiles, tales como vehículos de gasolina y vehículos de diésel, que son una de las principales causas de contaminación del aire.

20 Tales vehículos eléctricos (VE), vehículos eléctricos híbridos (VEH), y similares usan, como fuente de potencia de los mismos, una batería secundaria de níquel-hidruro de metal (Ni-MH), o una batería secundaria de litio de alta densidad de energía, alta tensión de descarga y estabilidad de salida. Particularmente, cuando la batería secundaria de litio se usa en un vehículo eléctrico, se requieren inevitablemente 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 una gran salida en un tiempo corto, dado que la batería debe usarse durante más de 10 años en condiciones duras.

25 En general, una batería secundaria de litio se fabrica usando un electrodo negativo (ánodo), un electrodo positivo (cátodo), un separador interpuesto entre los mismos, y un electrolito que es un medio de transferencia de iones de litio. En una batería secundaria típica, se ha usado principalmente un electrolito líquido, particularmente, un electrolito líquido orgánico conductor iónico en el que se disuelve una sal en un disolvente orgánico no acuoso.

30 Sin embargo, cuando se usa un electrolito líquido tal como se describió anteriormente, hay posibilidades significativas de que se degenere un material de electrodo y se volatilice un disolvente orgánico. Además, hay cuestiones de seguridad tales como combustión debido al aumento de temperatura en la propia batería y el entorno de la misma. En particular, la batería secundaria de litio tiene un problema ya que el grosor de una batería se aumenta, durante la carga/descarga, debido a la generación de gas dentro de la batería provocada por la descomposición de un disolvente orgánico de carbonato y/o una reacción secundaria entre el disolvente orgánico y un electrodo. Como resultado, el deterioro del rendimiento y la seguridad de la batería resulta inevitable.

40 En general, se sabe que la seguridad de batería mejora en el orden de un electrolito líquido, un electrolito de polímero en gel, y un electrolito de polímero sólido, pero el rendimiento de batería disminuye en el mismo orden. Se sabe que el electrolito de polímero sólido tiene un bajo rendimiento de batería y, por tanto, no está comercialmente disponible. Por tanto, en los últimos años, se ha usado ampliamente un electrolito de polímero en gel que tiene una excelente seguridad de batería y que mantiene un rendimiento de batería por encima de un nivel predeterminado.

45 En el caso de una batería secundaria que usa un electrolito líquido convencional, la adhesión entre un electrodo y el electrolito no provoca un problema. Sin embargo, cuando se usa un electrolito de polímero en gel, pueden producirse problemas tales como propiedades de resistencia de superficie de contacto y un fenómeno de cortocircuito de electrodo dependiendo de la adhesión a un electrodo. Por consiguiente, existe una necesidad del desarrollo de una batería secundaria de litio que tenga una excelente adhesión entre un electrolito de polímero en gel y un electrodo, mejorando de ese modo la seguridad y propiedades de resistencia de una batería.

50 (Documento de patente 1) Publicación de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2001-0022160.

55 El documento US-A-2015/072244 enseña una batería de iones de litio que comprende un electrolito de polímero en gel, un cátodo, un ánodo y un separador entre el cátodo y el ánodo, en la que el electrolito de polímero en gel incluye una sal de litio, un disolvente no acuoso y un monómero de polímero que incluye al menos un monómero epoxídico que contiene un grupo epoxi y un doble enlace y al menos un monómero de acrilato, y un aglutinante de ánodo incluye un polímero que tiene un grupo amino o grupo imino en la cadena principal o una cadena ramificada de la misma.

60 El documento US-A-2008/070116 enseña una batería secundaria de litio que incluye un colector de corriente, un cátodo y un ánodo que tienen, cada uno, una capa de material activo formada sobre el colector de corriente, y un electrolito de polímero interpuesto entre el cátodo y el ánodo. Una película de resina de flúor está formada sobre al menos una superficie de las capas de material activo del cátodo y el ánodo. Existe una resina de flúor en poros entre constituyentes contenidos en al menos una capa de material activo del cátodo y el ánodo. El electrolito de polímero es un producto polimerizado de un monómero de reticulación y una disolución electrolítica que incluye una sal de litio y un disolvente orgánico. Además, una membrana porosa realizada de una resina aislante está interpuesta entre el

cátodo y el ánodo.

El documento EP-A-0915526 enseña una celda de electrolito sólido que comprende un electrodo que tiene un colector de corriente y una capa de un material activo formada sobre dicho colector de corriente y que contiene un material activo y un aglutinante. La capa de electrolito sólido se forma impregnando un electrolito sólido disuelto en un disolvente sobre dicha capa del material activo. El electrolito sólido contiene un material de matriz de alto peso molecular y está en un estado gelificado.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio capaz de aumentar la adhesión entre un electrolito de polímero en gel y un electrodo, mejorando de ese modo el rendimiento y la seguridad de una batería, y un método de fabricación de la misma.

Solución técnica

Según un primer aspecto, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende:

un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y

un electrolito de polímero en gel formado polimerizando un oligómero,

en la que:

(i) el electrodo positivo y/o negativo incluye un colector de corriente de electrodo, una capa de material activo de electrodo formada sobre el colector de corriente de electrodo, y una capa de recubrimiento formada sobre la capa de material activo de electrodo que incluye un aglutinante unido al electrolito de polímero en gel, y

(ii) el oligómero y el aglutinante comprenden un grupo epoxi, un grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi, o una combinación de los mismos, siendo el grupo funcional al menos uno de un grupo hidroxilo (-OH), un grupo ácido carboxílico (-COOH), un grupo amina, un grupo isocianato, un grupo mercaptano y un grupo imida.

Según un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para fabricar una batería secundaria de litio que comprende:

insertar, en una carcasa de batería, un conjunto de electrodos compuesto por un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo;

inyectar una composición de electrolito de polímero en gel que incluye un oligómero polimerizable en la carcasa de batería, incluyendo el oligómero un grupo epoxi, un grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi, o una combinación de los mismos, no comprendiendo la composición de electrolito de polímero en gel un iniciador de la polimerización; y

polimerizar el electrolito de polímero en gel,

en el que el electrodo positivo y/o negativo incluye un colector de corriente de electrodo, una capa de material activo de electrodo formada sobre el colector de corriente de electrodo, y una capa de recubrimiento formada sobre la capa de material activo de electrodo y que incluye un aglutinante que se une con el electrolito de polímero en gel durante la polimerización de este último.

Efectos ventajosos

Una batería secundaria de litio según la presente invención mejora la adhesión entre un electrodo y un electrolito de polímero en gel, de modo que el electrolito de polímero en gel puede formarse de manera uniforme sobre la superficie del electrodo y, por consiguiente, se reduce la resistencia de superficie de contacto de electrodo y se mejoran las propiedades a alta temperatura de una batería.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

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

Se entenderá que no debe interpretarse que palabras o términos usados en la memoria descriptiva y las

reivindicaciones tengan el significado definido en diccionarios habitualmente usados. Se entenderá adicionalmente que debe interpretarse que las palabras o términos tienen un significado que es compatible 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 apropiada el significado de las palabras o términos para explicar de la mejor manera la invención.

La terminología usada en el presente documento es únicamente con el propósito de describir realizaciones particulares a modo de ejemplo y no se pretende que sea limitativa de la presente invención. Los términos de una forma en singular pueden incluir formas en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

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

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

Además, en la presente invención, un peso molecular promedio en peso (Mw) puede medirse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Por ejemplo, se prepara un espécimen de muestra de una concentración predeterminada, y se estabiliza un dispositivo Alliance 4 de sistema de medición mediante GPC. Cuando el dispositivo está estabilizado, se inyectan un espécimen de patrón y el espécimen de muestra en el dispositivo para obtener un cromatograma, y se calcula un peso molecular según un método de análisis (sistema: Alliance 4, columna: Ultrahydrogel linear X 2, eluyente: NaNO₃ 0,1 M (tampón fosfato a pH 7,0), velocidad de flujo: 0,1 ml/min, temp.: 40 °C, inyección: 100 µl).

<Batería secundaria de litio>

Se describirá una batería secundaria de litio según la presente invención. Una batería secundaria de litio que usa un electrolito no acuoso convencional no tiene un problema de que se deteriora el rendimiento de una batería según la adhesión entre el electrolito y un electrodo. Sin embargo, un electrolito de polímero en gel tiene problemas de que se produce un cortocircuito en una batería, o se deterioran las propiedades de vida útil de la batería, cuando la adhesión entre un electrodo y el electrolito de polímero en gel es baja durante el curado. Por consiguiente, se han continuado estudios para mejorar la adhesión entre un electrodo y un electrolito de polímero en gel.

Por consiguiente, los presentes inventores incluyeron un aglutinante capaz de participar en una reacción de polimerización en una capa de material activo de electrodo cuando se polimeriza un oligómero contenido en una composición para electrolito de polímero en gel, o recubrieron el aglutinante sobre la superficie de la capa de material activo de electrodo mientras se polimeriza y se cura el oligómero, de tal manera que el aglutinante también participa en la reacción de polimerización para aumentar la adhesión entre un electrodo y un electrolito de polímero en gel.

Cuando se mejora la adhesión entre el electrolito de polímero en gel y el electrodo, es posible no sólo suprimir la aparición de un cortocircuito interno en una batería, sino también controlar el aumento de resistencia de superficie de contacto de electrodo, mejorando de ese modo las propiedades de vida útil de la batería y mejorando la seguridad de la misma.

A continuación en el presente documento, un aglutinante incluido en una capa de recubrimiento formada sobre una capa de material activo de electrodo se define como primer aglutinante.

Entre realizaciones de la presente invención, se describirá una batería secundaria de litio en la que se incluye un aglutinante en una capa de recubrimiento formada sobre una capa de material activo de electrodo. La batería secundaria de litio incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito de polímero en gel formado polimerizando un oligómero, en la que al menos un electrodo seleccionado del electrodo positivo y el electrodo negativo incluye un colector de corriente de electrodo, una capa de material activo de electrodo formada sobre el colector de corriente de electrodo, y una capa de recubrimiento formada sobre la capa de material activo de electrodo y que incluye un primer aglutinante, y el primer aglutinante está unido al electrolito de polímero en gel.

En primer lugar, se describirá el electrodo según la presente invención.

El uno o más electrodos seleccionados del electrodo positivo y el electrodo negativo incluyen (1) un colector de corriente de electrodo, (2) una capa de material activo de electrodo formada sobre el colector de corriente de electrodo, y (3) una capa de recubrimiento formada sobre la capa de material activo de electrodo. En este momento, la capa de recubrimiento incluye un primer aglutinante, y el primer aglutinante está unido a un electrolito de polímero en gel.

- El colector de corriente de electrodo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, cobre, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio, cobre, o acero inoxidable que está tratado en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares. Además, el colector de corriente de electrodo puede tener irregularidades microscópicas formadas sobre la superficie del mismo para mejorar la adhesión a la capa de material activo de electrodo, puede usarse en diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, y un cuerpo de material textil no tejido, y puede tener un grosor de 3 μm a 500 μm .
- La capa de material activo de electrodo está formada sobre una superficie o ambas superficies del material activo de electrodo, e incluye un material activo de electrodo. En este momento, el material activo de electrodo puede ser un material activo de electrodo positivo o un material activo de electrodo negativo.
- El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de producir intercalación y desintercalación reversible de litio y, específicamente, puede incluir un óxido de metal compuesto de litio que contiene uno o más metales tales como cobalto, manganeso, níquel o aluminio, y litio. Más específicamente, el óxido de metal compuesto de litio puede ser un óxido basado en litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), un óxido basado en litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), un óxido basado en litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), un óxido basado en litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_1}\text{Mn}_{Y_1}\text{O}_2$ (en el que $0 < Y_1 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z_1}\text{Ni}_{Z_1}\text{O}_4$ (en el que $0 < Z_1 < 2$), etc.), un óxido basado en litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_2}\text{Co}_{Y_2}\text{O}_2$ (en el que $0 < Y_2 < 1$), etc.), un óxido basado en litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y_3}\text{Mn}_{Y_3}\text{O}_2$ (en el que $0 < Y_3 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z_2}\text{Co}_{Z_2}\text{O}_4$ (en el que $0 < Z_2 < 2$), etc.), un óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (en el que $0 < p_1 < 1$, $0 < q_1 < 1$, $0 < r_1 < 1$, $p_1 + q_1 + r_1 = 1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (en el que $0 < p_2 < 2$, $0 < q_2 < 2$, $0 < r_2 < 2$, $p_2 + q_2 + r_2 = 2$), etc.) o un óxido basado en litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_3}\text{Co}_{q_3}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_1})\text{O}_2$ (en el que M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg y Mo, y p_3 , q_3 , r_3 y s_1 son cada uno una fracción atómica de elementos independientes, en el que $0 < p_3 < 1$, $0 < q_3 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_1 < 1$, $p_3 + q_3 + r_3 + s_1 = 1$) y similares, y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.
- Entre estos, debido al hecho de que pueden aumentarse las propiedades de capacidad y la estabilidad de una batería, el óxido de metal compuesto de litio 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 la razón en contenido de elementos constituyentes que forman un óxido de metal compuesto de litio, el óxido de metal compuesto de litio 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 de los mismos.
- Los ejemplos del material activo de electrodo negativo pueden incluir una o dos o más clases de materiales activos negativos 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.
- El material activo de electrodo puede estar incluido en una cantidad de 60 partes en peso a 98 partes en peso, preferiblemente de 70 partes en peso a 98 partes en peso, más preferiblemente de 80 partes en peso a 98 partes en peso basándose en 100 partes en peso del contenido sólido de la capa de material activo de electrodo. Cuando el material activo de electrodo se incluye en el intervalo anterior, la capacidad de la batería secundaria de litio puede mantenerse por encima de un nivel predeterminado.
- Mientras tanto, la capa de material activo de electrodo puede incluir además un aglutinante de electrodo, un material conductor de electrodo, y similares.
- El aglutinante de electrodo es un componente para ayudar a la unión entre el material activo de electrodo y un compuesto tal como un material conductor, y la unión entre un colector de corriente y una capa de material activo. Específicamente, los ejemplos del aglutinante de electrodo pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno (PE), polipropileno, un etileno-propileno-monómero de dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho de nitrilo-butadieno, caucho de flúor, diversos copolímeros de los mismos, y similares. Normalmente, el aglutinante de electrodo puede estar incluido en una cantidad de 1 parte en peso a 20 partes en peso, preferiblemente de 1 parte en peso a 15 partes en peso, más preferiblemente de 1 parte en peso a 10 partes en peso basándose en 100 partes en peso de la capa de material activo de electrodo.
- El material conductor de electrodo es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo. El material conductor de electrodo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse grafito; un material basado en 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 conductora tal como óxido de cinc y titanato de potasio; un óxido de metal 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 comercialmente disponible pueden incluir la 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 de electrodo puede estar incluido en una cantidad de 1 parte en peso a 20 partes en peso, preferiblemente de 1 parte en peso a 15 partes en peso, más preferiblemente de 1 parte en peso a 10 partes en peso basándose en 100 partes en peso de la capa de material activo de electrodo.

A continuación, se describirá la capa de recubrimiento. La capa de recubrimiento está formada sobre la capa de material activo de electrodo e incluye un primer aglutinante unido a un electrolito de polímero en gel. Cuando se usa un aglutinante unido al electrolito de polímero en gel tal como se describió anteriormente, se mejora la adhesión entre un electrodo y un electrolito, de modo que las propiedades de superficie de contacto son excelentes.

Como primer aglutinante, pueden usarse aglutinantes orgánicos típicos bien conocidos en la técnica, por ejemplo, aglutinantes en los que poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno) y hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP), o similares, está sustituido con un grupo funcional capaz de unirse al electrolito de polímero en gel.

Más específicamente, el primer aglutinante puede incluir una cadena principal compuesta por una unidad que incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono en el que al menos un átomo de halógeno (F, Cl, Br, I) está sustituido, un grupo óxido de alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo imida, y celuloide.

En este momento, puede sustituirse una clase diferente de grupo funcional en la cadena principal compuesta por la unidad, dependiendo de la clase de oligómero usado para formar el electrolito de polímero en gel.

El oligómero y el aglutinante incluyen un grupo epoxi, un grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi, o una combinación de los mismos.

Mientras tanto, el grado de sustitución puede calcularse en % en moles, y no se especifica el número o la posición de grupos funcionales que van a unirse. A continuación se describirá en más detalle el aglutinante sustituido con un grupo epoxi, un grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi, o una combinación de los mismos.

Mientras tanto, la capa de recubrimiento puede incluir únicamente el primer aglutinante, o puede incluir selectivamente además el material activo de electrodo y/o el material conductor de electrodo indicados anteriormente.

A continuación, como separador para aislar los electrodos entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, puede usarse un separador basado en poliolefina habitualmente conocido tal como polipropileno, polietileno y similares, o puede usarse un separador de material compuesto que tiene una capa de material compuesto orgánica, inorgánica, formada sobre un sustrato basado en olefina, pero la realización de la presente invención no se limita particularmente a lo mismo.

A continuación, se describirá el electrolito de polímero en gel de la presente invención. El electrolito de polímero en gel se forma polimerizando al menos un oligómero que incluye un grupo epoxi, un grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi, o una combinación de los mismos.

El oligómero incluye un grupo epoxi, un grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi, o una combinación de los mismos. El grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo (OH), un grupo ácido carboxílico (COOH), un grupo amina, un grupo isocianato, un grupo mercaptano y un grupo imida. En este momento, a continuación se describirá en más detalle el oligómero.

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

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 se necesite. El contenido de la sal de litio puede cambiarse de manera apropiada dentro de un intervalo que puede usarse normalmente. Sin embargo, con el fin de obtener un efecto óptimo de formación de un recubrimiento anti-corrosivo sobre la superficie de un electrodo, la sal de litio puede incluirse en el electrolito 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 alta concentración de 2 M o superior dependiendo de otros componentes en la composición para un electrolito de polímero en gel.

Puede usarse cualquier disolvente orgánico no acuoso normalmente usado en un electrolito para batería secundaria de litio sin limitación en cuanto al disolvente orgánico no acuoso. Por ejemplo, puede usarse un compuesto de éter, un compuesto de éster, un compuesto de amida, un compuesto de carbonato lineal o un compuesto de carbonato cíclico solos o en 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.

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), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metilo y propilo y carbonato de etilo y propilo, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero no se limitan a los mismos.

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

Un oligómero representado por la fórmula 2 y/o la fórmula 3 se polimeriza, no mediante una reacción de polimerización por radicales, sino mediante una reacción de polimerización por condensación (epoxídica), de modo que se realiza una reacción de polimerización de manera sucesiva sin un iniciador de la polimerización.

El electrolito de polímero en gel se forma mediante una reacción de polimerización térmica usando una reacción de apertura de anillo epoxídica incluyendo un grupo epoxi, un grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi, o una combinación de los mismos como oligómero, incluso sin un iniciador de polimerización térmica/fotopolimerización, cuando se aplica calor. La reacción de apertura de anillo epoxídica se realiza para polimerizar el oligómero, formando de ese modo el electrolito de polímero en gel.

Mientras tanto, cuando se polimeriza térmicamente el oligómero, un grupo funcional del aglutinante puede someterse a una reacción de apertura de anillo epoxídica con un grupo funcional del oligómero, de modo que el aglutinante puede unirse al oligómero.

Por consiguiente, incluso sin usar un iniciador de la polimerización, la composición para electrolito de polímero en gel se cura para formar un electrolito de polímero en gel, y al mismo tiempo se une un aglutinante en la capa de recubrimiento incluida en el electrodo, de modo que puede mejorarse la adhesión entre el electrodo y el electrolito de polímero en gel.

El electrolito de polímero en gel se forma polimerizando un oligómero, y el oligómero incluye un grupo epoxi, un grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi, o una combinación de los mismos.

Cuando se usa el oligómero que incluye un grupo funcional, el oligómero puede polimerizarse térmicamente mediante una reacción de apertura de anillo epoxídica entre oligómeros, y también puede unirse a un aglutinante orgánico incluido en la capa de material activo de electrodo mediante una reacción de apertura de anillo epoxídica.

Normalmente, un electrolito de polímero en gel se forma usando un oligómero sometido a una reacción de

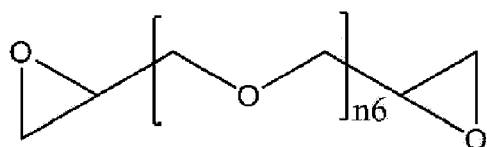
polimerización mediante una reacción de polimerización por radicales. Cuando se usa un oligómero de este tipo, se requiere un iniciador de la polimerización para la reacción de polimerización. Sin embargo, un compuesto basado en azo, un compuesto basado en peróxido, o similar que se usa como iniciador de la polimerización por radicales tiene un problema de provocar la generación de gas dentro de una batería durante una reacción de curado, deteriorando de ese modo la seguridad de la batería.

Mientras tanto, un oligómero usado en el electrolito de polímero en gel de la presente invención es un oligómero polimerizado mediante una reacción de apertura de anillo epoxídica entre los oligómeros indicados anteriormente, de modo que es posible realizar una reacción de polimerización sin usar un iniciador de la polimerización que se usa normalmente para polimerizar un oligómero. Por consiguiente, dado que no se genera gas dentro de una batería durante el curado mediante una reacción de polimerización, se evitan por adelantado un fenómeno de hinchamiento de la batería y un fenómeno de cortocircuito de batería provocados por el mismo, de modo que puede mejorarse la seguridad de la batería.

Específicamente, el oligómero incluye al menos una unidad seleccionada del grupo que consiste en una unidad que contiene un grupo óxido de alquileo y una unidad que contiene un grupo amina, y una cadena principal compuesta por la unidad puede estar sustituida con un grupo epoxi, un grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi, o una combinación de los mismos.

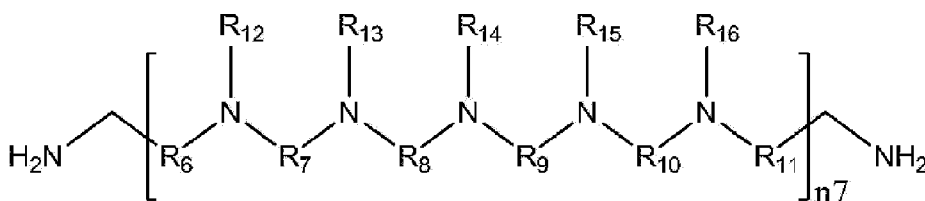
Por ejemplo, el oligómero puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por la fórmula 2 y la fórmula 3 a continuación.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2, n_6 es un número entero de 2 a 10.000, preferiblemente un número entero de 2 a 7.500, y más preferiblemente un número entero de 2 a 5.000.

[Fórmula 3]

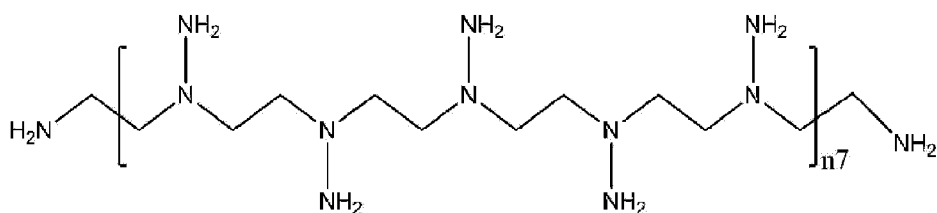


En la fórmula 3, de R_6 a R_{11} son grupos alquileo sustituido o no sustituido que tienen de 1 a 5 átomos de carbono. De R_{12} a R_{16} son, cada uno independientemente, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno (H), un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y $-NR_{17}R_{18}$ y $-R_{19}NR_{20}R_{21}$. R_{19} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono. R_{17} , R_{18} , R_{20} , y R_{21} son, cada uno independientemente, hidrógeno (H), un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o $-R_{22}NH_2$. R_{22} es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y n_7 es un número entero de 1 a 10.000, preferiblemente un número entero de 1 a 7.500, y más preferiblemente un número entero de 1 a 5.000.

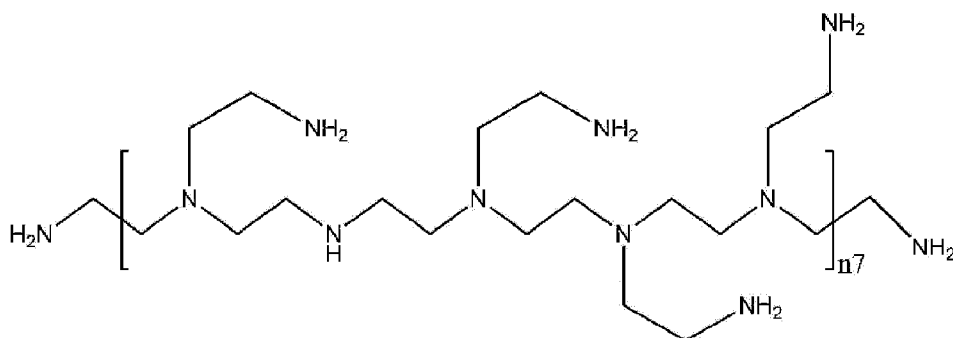
Mientras tanto, cuando el oligómero incluye tanto un compuesto representado por la fórmula 2 como un compuesto representado por la fórmula 3, el compuesto representado por la fórmula 2 y el compuesto representado por la fórmula 3 pueden mezclarse en una razón en peso de (de 30 a 100):(de 0 a 70), preferiblemente (de 40 a 95):(de 5 a 60). Cuando se mezcla el oligómero y se usa en la razón en peso anterior, se mejoran las propiedades mecánicas de un polímero formado por el oligómero, de modo que puede prevenirse la fuga del electrolito de polímero en gel, y puede mejorarse la adhesión al electrodo.

Más específicamente, el compuesto representado por la fórmula 3 puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por la fórmula 3-1 a la fórmula 3-3 a continuación.

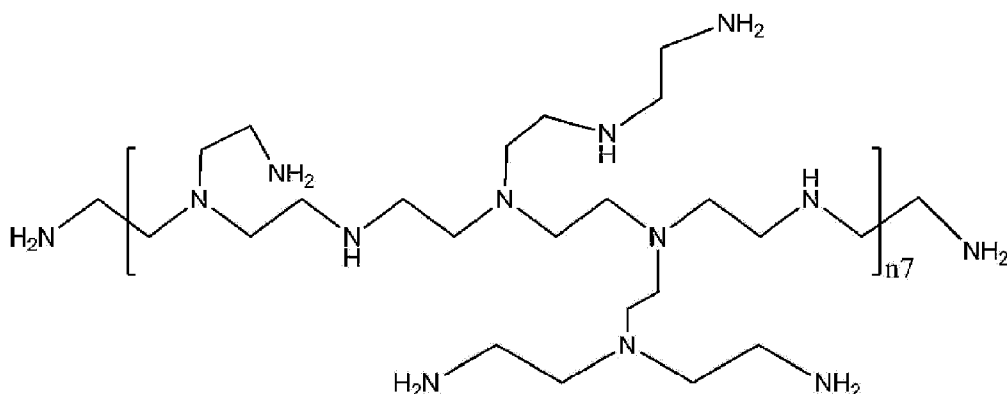
[Fórmula 3-1]



[Fórmula 3-2]



[Fórmula 3-3]



En la fórmula 3-1 a la fórmula 3-3, $n7$ es un número entero de 1 a 10. 000. Mientras tanto, $n7$ puede ser preferiblemente un número entero de 1 a 10.000, más preferiblemente un número entero de 1 a 7.500.

El peso molecular promedio en peso (M_w) de un oligómero representado por la fórmula 2 o la fórmula 3 puede ser de aproximadamente 100 a 1.000.000. Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso (M_w) puede ser de 100 a 900.000, más preferiblemente de 300 a 800.000. Cuando el oligómero tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo anterior, el electrolito de polímero en gel formado mediante curado se forma de manera estable, de modo que se mejora el rendimiento mecánico en la batería, suprimiendo de ese modo la generación de calor y la ignición que puede producirse debido a un impacto externo de la batería y evitando la explosión que puede producirse debido a la generación de calor e ignición. Además, puede prevenirse la fuga y volatilización del electrolito de polímero en gel de modo que puede mejorarse en gran medida la seguridad a alta temperatura de la batería secundaria de litio. Mientras tanto, la composición para electrolito de polímero en gel puede incluir además una sal de litio y un disolvente orgánico no acuoso además del oligómero. Las descripciones de la sal de litio y el disolvente orgánico no acuoso son las mismas que las descritas anteriormente, y, por tanto, se omitirán descripciones detalladas de las mismas.

<Método de fabricación de batería secundaria de litio>

Se describirá un método para fabricar una batería secundaria de litio según la presente invención.

En primer lugar, se describirá un método para fabricar una batería secundaria de litio que incluye un primer aglutinante sobre una capa de recubrimiento formada sobre una capa de material activo de electrodo.

El método para fabricar la batería secundaria de litio incluye (1) insertar 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 una carcasa de batería, y (2) inyectar una composición de electrolito de polímero en gel que incluye un oligómero en la carcasa de batería y después polimerizar el electrolito de polímero en gel. Mientras tanto, se proporciona un método para fabricar una batería secundaria de litio en el que un electrodo seleccionado del electrodo positivo y el electrodo negativo incluye un colector de corriente de electrodo, una capa de material activo de electrodo formada sobre el colector de corriente de electrodo, y una capa de recubrimiento formada sobre la capa de material activo de electrodo y que incluye un primer aglutinante, y el primer aglutinante está unido a un electrolito de polímero en gel.

(1) Insertar el conjunto de electrodos

En primer lugar, se prepara un conjunto de electrodos que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador. Después de eso, se prepara el conjunto de electrodos interponiendo el separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. En este momento, se inserta el conjunto de electrodos preparado en una carcasa de batería. Diversas carcasas de batería usadas en la técnica pueden usarse como carcasa de batería sin limitación. Por ejemplo, puede usarse una carcasa de batería de una forma cilíndrica, una forma cuadrangular, una forma de bolsa, una forma de botón, o similares. Las descripciones de las configuraciones del electrodo positivo, el electrodo negativo, y el separador son las mismas que las descritas anteriormente, y, por tanto, se omitirán descripciones detalladas de las mismas.

(2) Inyectar una composición de electrolito de polímero en gel y después polimerizar el electrolito de polímero en gel

A continuación, se inyecta una composición para electrolito de polímero en gel que incluye un oligómero en la carcasa de batería en la que se inserta el conjunto de electrodos, y después se polimeriza.

En este momento, el tipo de reacción de polimerización varía dependiendo del tipo de oligómero que forma el electrolito de polímero en gel. Cuando el oligómero es un oligómero que incluye un grupo (met)acrilato, el electrolito de polímero en gel se forma mediante una reacción de polimerización por radicales. En este momento, la reacción de polimerización puede realizarse mediante una reacción de polimerización térmica o una reacción de fotopolimerización, y, más específicamente, puede realizarse mediante haz de electrones, radiación gamma o envejecimiento a temperatura ambiente/alta temperatura.

Mientras tanto, cuando el oligómero es un oligómero que incluye un grupo epoxi, un grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi, o una combinación de los mismos y el electrolito de polímero en gel se forma mediante una reacción de apertura de anillo epoxídica, la polimerización puede realizarse mediante una reacción de polimerización térmica. Además, incluso sin un iniciador de polimerización térmica/fotopolimerización, cuando se aplica calor, se realiza la reacción de apertura de anillo epoxídica para polimerizar el oligómero, formando de ese modo el electrolito de polímero en gel. Mientras tanto, cuando se polimeriza térmicamente el oligómero, un grupo funcional del aglutinante puede someterse a una reacción de apertura de anillo epoxídica con un grupo funcional del oligómero, de modo que el aglutinante puede unirse al oligómero.

Por consiguiente, incluso sin usar un iniciador de la polimerización, la composición para electrolito de polímero en gel se cura para formar un electrolito de polímero en gel, y al mismo tiempo se une el aglutinante en la capa de recubrimiento del electrodo, de modo que puede mejorarse la adhesión entre el electrodo y el electrolito de polímero en gel.

Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención en más detalle con referencia a ejemplos específicos. Sin embargo, los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativos de la presente invención y no se pretende que limiten el alcance de la presente invención.

[Ejemplos]

1. Ejemplo de referencia 1 (no según la invención)

(1) Preparación de aglutinante

En una atmósfera de nitrógeno, se introdujeron fluoruro de vinilideno (VDF) como monómero, peroxidicarbonato de diisopropilo como iniciador de radicales libres, y 1,1,2-triclorotrifluoroetano como disolvente en un reactor enfriado hasta -15 °C. Después de eso, mientras se mantenía la temperatura a 45 °C para iniciar la polimerización, se realizó una reacción de polimerización agitando el reactivo a 200 rpm para polimerizar poli(fluoruro de vinilideno) (denominado a continuación en el presente documento PVdF) (peso molecular promedio en peso: 50.000). Después de eso, 10 horas después, se introdujo NaCl para terminar la reacción de polimerización sustituyendo Cl en un extremo del PVdF polimerizado, y se descartaron monómeros que no participaron en la reacción de polimerización.

Se dispersó el PVdF polimerizado en N-metil-2-pirrolidona (NMP) que es un disolvente, y después se introdujo ácido acrílico en el mismo a una razón molar de 1:1,1 basándose en el PVdF polimerizado, y se agitó a 200 rpm en presencia de NaOH mientras se mantenía la temperatura a 45 °C. Después de eso, 10 horas después, se realizó un procedimiento de secado a 120 °C para obtener PVdF como primer aglutinante en el que Cl en el extremo del mismo está sustituido con un grupo acriloxilo.

(2) Fabricación de batería secundaria de litio

1) Fabricación de electrodo positivo

Se añadieron el 97 % 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 2 % en peso de negro de carbono como material conductor, y el 1 % en peso de PVDF como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) que es un disolvente para preparar una composición de capa de material activo de electrodo positivo. Se aplicó la composición de capa de material activo de electrodo positivo sobre una película delgada de aluminio (Al) que tenía un grosor de aproximadamente 20 μm , que es un colector de corriente de electrodo positivo, y después se secó para formar una capa de material activo de electrodo positivo que tenía un grosor de 100 μm . Después de eso, se añadieron el 95 % 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 1 % en peso de negro de carbono como material conductor, y el 4 % en peso de PVDF sustituido con un grupo acriloxilo como primer aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) que es un disolvente para preparar una composición de capa de recubrimiento. Se aplicó la composición de capa de recubrimiento sobre la capa de material activo de electrodo positivo y después se secó para formar una capa de recubrimiento que tenía un grosor de 10 μm , y se laminó la capa de recubrimiento para fabricar un electrodo positivo.

2) Fabricación de electrodo negativo

Se añadieron el 97 % en peso de polvo de carbono como material activo de electrodo negativo, el 1 % en peso de carboximetilcelulosa (CMC) como aglutinante de electrodo negativo, el 1 % en peso de caucho de estireno-butadieno (SBR), y el 1 % en peso de negro de carbono como material conductor a N-metil-2-pirrolidona (NMP) que es un disolvente para preparar una composición de capa de material activo de electrodo negativo. Se aplicó la composición de capa de material activo de electrodo negativo sobre 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 después se laminó para fabricar un electrodo negativo.

3) Preparación de composición de electrolito de polímero en gel

A 94,99 g de un disolvente orgánico no acuoso en el que se disuelve 1 M de LiPF_6 (razón en volumen de carbonato de etileno (a continuación en el presente documento, EC):carbonato de etilo y metilo (a continuación en el presente documento, EMC) = 3:7) se le añadieron 5 g de un oligómero ($n=3$) representado por la fórmula 1-1 y 0,02 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo (CAS n.º 2589-57-3), que es un iniciador de la polimerización, para preparar una composición de electrolito de polímero en gel.

4) Fabricación de batería secundaria de litio

Se laminaron secuencialmente el electrodo positivo y el electrodo negativo fabricados anteriormente, y un separador compuesto por tres capas de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP) para fabricar un conjunto de electrodos. Después de eso, se recibió el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, se le inyectó la composición de electrolito de polímero en gel y después se almacenó durante 2 días a temperatura ambiente, seguido por calentamiento durante 5 horas a 75 °C para fabricar una batería secundaria de litio que tenía un electrolito de polímero en gel térmicamente polimerizado.

4. Ejemplo 1

(1) Fabricación de electrodo positivo

Se fabricó un electrodo positivo de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto porque, cuando se fabricó un electrodo positivo, en la etapa de formar una capa de recubrimiento, se incluyó el 4 % en peso de PVdF (peso molecular promedio en peso: 50.000) sustituido con el 0,5 % en moles de grupo epoxi como primer aglutinante en lugar de PVdF sustituido con un grupo acriloxilo para preparar una composición de capa de recubrimiento.

(2) Fabricación de electrodo negativo

Se añadieron el 97 % en peso de polvo de carbono como material activo de electrodo negativo, el 1 % en peso de carboximetilcelulosa (CMC) como aglutinante, el 1 % en peso de caucho de estireno-butadieno (SBR), y el 1 % en peso de negro de carbono como material conductor a N-metil-2-pirrolidona (NMP) que es un disolvente para preparar una composición de capa de material activo de electrodo negativo. Se aplicó la composición de capa de material activo de electrodo negativo sobre 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 después se laminó para fabricar un electrodo negativo.

(3) Preparación de composición de electrolito de polímero en gel

A 95 g de un disolvente orgánico no acuoso en el que se disuelve 1 M de LiPF_6 (razón en volumen de EC:EMC = 3:7) se le añadieron 5 g de un compuesto en el que se mezclaron un compuesto (peso molecular promedio en peso (M_w) = 500) representado por la fórmula 2 y un compuesto (peso molecular promedio en peso (M_w) = 10.000) representado por la fórmula 3-3 en una razón en peso de 7:3 para preparar una composición de electrolito de polímero en gel.

(4) Fabricación de batería secundaria de litio

Se laminaron secuencialmente el electrodo positivo y el electrodo negativo fabricados anteriormente, y un separador compuesto por tres capas de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP) para fabricar un conjunto de electrodos. Después de eso, se recibió el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, se le inyectó la composición de electrolito de polímero en gel y después se almacenó durante 2 días a temperatura ambiente, seguido por calentamiento durante 24 horas a 75 °C para fabricar una batería secundaria de litio que tenía un electrolito de polímero en gel térmicamente polimerizado.

5. Ejemplo 2

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque, cuando se fabricó un electrodo positivo, en la etapa de formar una capa de recubrimiento, se incluyó el 4 % en peso de PVdF-co-HFP (peso molecular promedio en peso: 100.000) sustituido con el 0,5 % en moles de grupo epoxi como aglutinante en lugar de PVdF (peso molecular promedio en peso: 50.000) sustituido con el 0,5 % en moles de grupo epoxi para preparar una composición de capa de recubrimiento.

[Ejemplos comparativos]

1. Ejemplo comparativo 1

En el ejemplo de referencia 1, se usó un electrodo positivo sin una capa de recubrimiento, y como electrolito, se usó un electrolito líquido que es un disolvente orgánico no acuoso en el que se disuelve 1 M de LiPF_6 (razón en volumen de EC:EMC = 3:7). Después, se laminaron secuencialmente el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un separador compuesto por tres capas de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP) para fabricar un conjunto de electrodos. Después de eso, se recibió el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, se le inyectó el electrolito y después se almacenó durante 2 días a temperatura ambiente para fabricar una batería secundaria de litio.

2. Ejemplo comparativo 2

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto porque se usó un electrodo positivo sin una capa de recubrimiento.

3. Ejemplo comparativo 3

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó un electrodo positivo sin una capa de recubrimiento.

[Ejemplos experimentales]

1. Ejemplo experimental 1: Prueba de medición de la capacidad inicial

Se sometió respectivamente la batería secundaria de litio según cada uno del ejemplo de referencia 1, los ejemplos 1 y 2, y los ejemplos comparativos 1 a 3 a formación a una corriente de 200 mA (tasa de 0,1 C). Después de eso, se repitió 3 veces una carga de CC/CV de 4,2 V, 666 mA (0,3 C, punto de corte de 0,05 C) y una descarga de CC de 3 V, 666 mA (0,3 C), y se evaluó la tercera capacidad de descarga medida como capacidad inicial. Los resultados se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Capacidad inicial (Ah)
Ejemplo de referencia 1	2,2
Ejemplo 1	2,2
Ejemplo 2	2,0

Ejemplo comparativo 1	1,9
Ejemplo comparativo 2	1,8
Ejemplo comparativo 3	1,7

Haciendo referencia a la tabla 1, las baterías secundarias de litio según los ejemplos tienen una adhesión más excelente entre el electrolito de polímero en gel y el electrodo que las baterías secundarias de litio según los ejemplos comparativos, de modo que se reduce la resistencia de superficie de contacto de las mismas, y, por tanto, la capacidad inicial de las mismas es superior.

3. Ejemplo experimental 3: Evaluación de vida útil a alta temperatura (evaluación de la tasa de retención de capacidad)

Se sometió respectivamente la batería secundaria de litio según cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos a formación a una corriente de 200 mA (tasa de 0,1 C). Después de eso, se repitió 50 veces una carga de CC/CV de 4,2 V, 666 mA (0,3 C, punto de corte de 0,05 C) y una descarga de CC de 3 V, 666 mA (0,3 C) a una alta temperatura de 45 °C, y se calculó la tasa de retención de capacidad comparando la capacidad de la batería secundaria de litio en el 50° estado descargado (después de 50 ciclos) con la capacidad de la batería secundaria de litio que se sometió a una formación inicial y después se cargó con 4,2 V, 666 mA (0,3 C, punto de corte de 0,05 C) CC/CV una vez y se descargó con 3 V, 666 mA (0,33 C) CC una vez. Los resultados se muestran en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Tasa de retención de capacidad después del 50° ciclo (%)
Ejemplo de referencia 1	92
Ejemplo 1	93
Ejemplo 2	94
Ejemplo comparativo 1	78
Ejemplo comparativo 2	84
Ejemplo comparativo 3	82

Haciendo referencia a la tabla 3, en el caso de las baterías secundarias de litio según los ejemplos, el electrolito de polímero en gel se forma de manera uniforme sobre la superficie del electrodo de modo que las propiedades de superficie de contacto del mismo son excelentes, y, por tanto, se suprime una reacción de deterioro adicional del electrolito de polímero en gel. Por tanto, puede confirmarse que la tasa de retención de capacidad del mismo a una alta temperatura se mejora en comparación con la de las baterías secundarias de litio según ejemplos comparativos.

4. Ejemplo experimental 4: Evaluación de la seguridad a alta temperatura (prueba de caja caliente)

Se cargó completamente la batería secundaria de litio fabricada en cada uno del ejemplo de referencia 1, los ejemplos 1 y 2, y los ejemplos comparativos 1 a 3 con el 100 % de estado de carga (SOC), y después se dejó durante 4 horas a 150 °C para realizar una prueba para confirmar si se producía ignición o no y el tiempo en el que se iniciaba la ignición cuando se produjo la ignición. Los resultados se muestran en la tabla 4 a continuación

[Tabla 4]

	Ignición o sin ignición	Tiempo inicio de la ignición (min)
Ejemplo de referencia 1	X	-
Ejemplo 1	X	-
Ejemplo 2	O	130
Ejemplo comparativo 1	O	5<
Ejemplo comparativo 2	O	10
Ejemplo comparativo 3	O	10

En la tabla 4, X representa un caso en el que no se produjo ignición durante el almacenamiento a 150 °C, y O representa un caso en el que se produjo ignición durante el almacenamiento a 150 °C.

Haciendo referencia a la tabla 4, las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 y 2 tienen una estabilidad de superficie de contacto de electrodo excelente incluso almacenadas a alta temperatura en un estado completamente cargado, de modo que se suprimen la reacción exotérmica y el fenómeno de fuga térmica, y, por tanto, no se produce la ignición.

Por tanto, puede confirmarse que la seguridad a alta temperatura de las mismas es más excelente que las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos que presentaron ignición dentro del plazo de 10 minutos.

REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria de litio que comprende:

5 un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y

un electrolito de polímero en gel formado polimerizando un oligómero,

10 en la que:

(i) el electrodo positivo y/o negativo incluye un colector de corriente de electrodo, una capa de material activo de electrodo formada sobre el colector de corriente de electrodo, y una capa de recubrimiento formada sobre la capa de material activo de electrodo que incluye un aglutinante unido al electrolito de polímero en gel, y

(ii) el oligómero y el aglutinante comprenden un grupo epoxi, un grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi, o una combinación de los mismos, siendo el grupo funcional al menos uno de un grupo hidroxilo (-OH), un grupo ácido carboxílico (-COOH), un grupo amina, un grupo isocianato, un grupo mercaptano y un grupo imida.

2. Método para fabricar una batería secundaria de litio que comprende:

25 insertar, en una carcasa de batería, un conjunto de electrodos compuesto por un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo;

inyectar una composición de electrolito de polímero en gel que incluye un oligómero polimerizable en la carcasa de batería, incluyendo el oligómero un grupo epoxi, un grupo funcional capaz de producir una reacción de apertura de anillo con un grupo epoxi, o una combinación de los mismos, no comprendiendo la composición de electrolito de polímero en gel un iniciador de la polimerización; y

30 polimerizar el electrolito de polímero en gel,

35 en el que el electrodo positivo y/o negativo incluye un colector de corriente de electrodo, una capa de material activo de electrodo formada sobre el colector de corriente de electrodo, y una capa de recubrimiento formada sobre la capa de material activo de electrodo y que incluye un aglutinante que se une con el electrolito de polímero en gel durante la polimerización de este último.